

Theoretische Physik 5

Thermodynamik und Statistische Mechanik

Cand. rer. nat. Christian Bogner

Cand. rer. nat. Carsten Handel

Cand. rer. nat. Kai Johannes Keller

Cand. rer. nat. Roland Neb

Cand. rer. nat. Oliver Michael Ottinger

Cand. rer. nat. Mark Vogelsberger

Cand. rer. nat. Gerolf Ziegenhain

Inhaltsverzeichnis

I	Thermodynamik	9
1	Einführung	11
1.1	Theorie, Zustand und Prozess	12
1.2	Induktive Einführung der Grundgrößen	13
2	Grundlagen & Postulate der TD	15
2.1	Definitionen & Begriffe	15
2.1.1	Systeme und Größenarten	15
2.1.2	Umgebung, Wechselwirkungen, Flüsse und Wände	17
2.2	Gleichgewichtszustände und innere Energie	21
2.2.1	Innere Energie	21
2.2.2	Thermodynamisches Gleichgewicht und erstes Postulat . .	22
2.2.3	Grundproblem der Thermodynamik und Entropiepostulate	23
3	Verarbeitung der Postulate	29
3.1	Formale Ableitungen und Definitionen	29
3.2	Eigenschaften von T , p und μ_i	32
3.2.1	Ableitungen und Intensitätsgrößen	32
3.2.2	Gleichgewicht im isolierten System	32
3.2.3	Richtung des Ablaufs des Temperatúrausgleichs	37
3.3	Konsequenzen aus der Homogenität	39
3.3.1	Gibbs-Duhem-Relationen	40
3.3.2	Variablensubstitution	42

4	TD-Zustandsraum & TD-Prozesse	45
4.1	Thermodynamischer Zustandsraum	45
4.1.1	Definition und Eigenschaften	45
4.1.2	Geometrische Deutung von Ausgleichsprozessen	47
4.2	Thermodynamische Prozesse	48
4.2.1	Reale Prozesse	48
4.2.2	Quasistatische Prozesse	49
4.2.3	Reversible Prozesse	50
4.2.4	Der Arbeits- und Wärmebegriff	51
4.3	Eigenschaften von δA und δQ	53
5	Offene Systeme, Quellen und Bäder	55
5.1	Quellen und Bäder	56
5.2	Prozesse mit maximaler Arbeitsausbeute	59
5.3	Maschinen und Kreisprozesse	60
5.3.1	Allgemeines zu thermodynamischen Maschinen	60
5.3.2	Die Wärmekraftmaschine	61
5.3.3	Die Wärmepumpe	64
5.3.4	Adiabatische Kreisprozesse	65
5.3.5	Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik	68
6	TD Transformationstheorie	71
6.1	Legendre-Transformation	71
6.1.1	Variablensubstitution: naiver Weg	71
6.1.2	Legendre-Transformation: richtiger Weg	73
6.2	Die thermodynamischen Potentiale	75
6.2.1	Definition der TD-Potentiale	75
6.2.2	Extremalprinzipien und Physikalische Bedeutung der TD-Potentiale	83
6.2.2.1	Homogene Systeme und physikalische Bedeutung der Potentiale	84
6.2.2.2	Zusammengesetzte Systeme und Extremalprinzipien	86
6.3	Nähere Untersuchung der wichtigsten Potentiale	93

7	Thermodynamische Koeffizienten	101
7.1	Einige wichtige Koeffizienten	101
7.2	Basis-Koeffizienten	104
7.3	Determinantenkalkül	106
7.4	Diskussion wichtiger Experimente	110
8	TD-Stabilität und Phasenübergänge	115
8.1	Thermodynamische Stabilität	115
8.1.1	Konvexität und Konkavität von Potentialen	117
8.1.2	Thermodynamische Stabilität	120
8.2	Phasenübergänge	122
8.2.1	Konkretes Beispiel: Wasser	122
8.2.2	Geometrische Beschreibung von Phasen und Phasenumwandlungen	124
8.2.3	Qualitative Betrachtung von Phasenübergängen	133
8.2.4	Die Clausius-Clapeyron-Gleichung	138
8.2.5	Van-der-Waals-Systeme	139
8.2.6	Die Gibbs'sche Phasenregel	144
II	Statistische Mechanik	147
9	Das Grundproblem	149
10	Grundlegende Begriffe	151
10.1	Klassischer Fall	151
10.2	Quantenmechanischer Fall	154
11	Erste Begründung: Die Ergodentheorie	161
11.1	Zeitmittel und Gleichgewicht	161
11.2	Ergodizität und Ergodenhypothese	162
11.3	Verschiedene Ensembles	164

12 Das Mikrokanonische Ensemble	165
12.1 Induktive Betrachtung	165
12.1.1 Klassischer Fall	165
12.1.2 Quantenmechanischer Fall	166
12.2 Deduktiver Weg	168
12.2.1 Klassischer Fall	168
12.2.2 Quantenmechanischer Fall	172
12.3 Anschluß an die Thermodynamik	174
12.3.1 Deduktiver Weg	174
12.3.2 Induktiver Weg	177
12.3.3 Nachweis der Entropiepostulate	181
12.4 Jaynes'sches Prinzip	183
12.5 Nachweis der Entropieeigenschaften	186
12.5.1 Extensivität	187
12.5.2 Stetige partielle Differenzierbarkeit	187
12.5.3 Positive Monotonie von S_{mk} in U, V	187
12.5.4 Maximalprinzip, Additivität und Konkavität	188
12.5.4.1 Hochdimensionales Phasenraumvolumen	188
12.5.4.2 Identifikation von Entropie und Ignoranz	189
13 Andere wichtige Ensembles	195
13.1 Kanonisches Ensemble	195
13.2 Großkanonisches Ensemble	198
14 Schwankungen und Äquivalenz der Ensembles	201
14.1 Fluktuationen	202
14.1.1 Kanonisches Ensemble	204
14.1.1.1 Betrachtung von U	204
14.1.1.2 Betrachtung von N	205
14.1.2 Großkanonisches Ensemble	205
14.1.2.1 Betrachtung von U	205
14.1.2.2 Betrachtung von N	206

14.1.3	Mikrokanonisches Ensemble	207
14.1.3.1	Betrachtung von U	207
14.1.3.2	Betrachtung von N	207
14.1.4	Zusammenfassung	207
14.2	Äquivalenz der Ensemble im TD-Limes	208
14.3	Laplace-Transformation	212
III	Exakt lösbare Modelle	215
15	Ideales, einkomponentiges, klassisches Gas	219
16	Quantengase	227
16.1	Quantenfall: Bose-Gas	261
17	Magnetismus	283
17.1	Eindimensionales Ising-Modell mit reiner Nächste-Nachbar-Wechselwirkung	285
17.2	Eindimensionales Ising-Modell mit unendlicher Wechselwirkungs- Reichweite	304
18	Näherungsmethoden und Anwendungen	313
18.1	Molekularfeldnäherung	313
18.2	Hochtemperatur-Entwicklung	322
18.2.1	Kumulanten-Entwicklung	322
18.2.2	Graphentheorie	327
18.2.3	Clusterentwicklung (Virialentwicklung)	331
18.3	Tieftemperatur-Entwicklung	343
18.3.1	d -dimensionales Isingmodell ($J > 0$)	343
18.3.2	Quanten-Heisenbergmodell	348
Anhang		355
A	Legendre-Transformation	357
A.1	Informationsverlust	357
A.2	Die Idee mit der Tangente	358

B Der Virialsatz	361
B.1 Modifikationen des Virialsatzes	362
B.1.1 Homogenes Wechselwirkungspotential	362
B.1.2 Kanonisches System	363
B.1.3 Ergodisches System	364
C Funktionale und Funktionalableitung	365
C.1 Lineare Funktionale	365
C.1.1 Distributionen	365
C.1.2 Distributive Ableitung	366
C.2 Funktionalableitung	367
C.3 Eigenschaften und Rechenregeln	367
C.3.1 Lineares Funktional	367
C.3.2 Kettenregel	368
C.3.3 Vertauschbarkeit mit ∂_x	369
Literaturverzeichnis	371

Teil I

Thermodynamik

Kapitel 1

Einführung

Alle bisher behandelten Theorien enthalten nicht die Begriffe *Wärme* und *Temperatur*, diese Begriffe machen nur Sinn bei der Beschreibung *makroskopischer* Körper. Die hier behandelte Thermodynamik ist eine makroskopische Theorie thermischer Eigenschaften, die *konsistent*, aber *nicht fundamental* ist. Das Fundament der Theorie bildet die *Statistische Mechanik*, die die hier behandelte Thermodynamik *mikroskopisch stützt*.

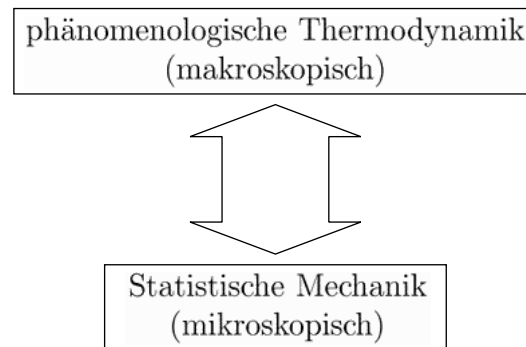


Abbildung 1.1: Zusammenhang zwischen Thermodynamik und Statistischer Mechanik anschaulich

Ziel Ziel dieses Skriptes ist die Darstellung der Thermodynamik (TD) als abgeschlossene Theorie, die dann später von der Statistischen Mechanik (SM) begründet und abgeschlossen wird.

BEMERKUNGEN

- Wir wollen uns hier auf die “*Gleichgewichts*-Thermodynamik” (also eigentlich *Thermostatik*) beschränken.
- *Prozessabläufe* können später durch sogenannte *quasistatische* Zustandsänderungen beschrieben werden.
- Die *Existenz* des *Gleichgewichtszustandes* ist Erfahrungstatsache und wird später als ein *Basissatz* der Theorie postuliert.
- Es gibt auch metastabile Zustände, das sind Zustände, die extrem langsam *relaxieren*. Zum Beispiel braucht Glas (SiO) rund 1000 Jahre, bis es im energetisch günstigsten, kristallinen Zustand ankommt¹.

1.1 Theorie, Zustand und Prozess

Kenngrößen jeder Theorie

- (i) Grundgrößen (z.B. Temperatur, Volumen,...)
- (ii) Struktur (Postulate, Verknüpfungen)
- (iii) Gültigkeitsbereich (Menge der beantworteten Fragen)

Begriffe

Zustand: *Minimale Anzahl* an Bestimmungsstücken, die ein System vollkommen beschreiben.
Zustände sind Punkte im *Zustandsraum*.

Prozess: In den bisherigen Theorien beschreibt der Prozess die Zeitabhängigkeit eines Zustandes $Z(t)$. In der Thermodynamik gibt es *keine Zeit* als Parameter, hier beschreibt ein Prozess eine *wohlgeordnete Menge* von Zuständen.
 Zeit existiert formal nicht, da stets unendlich lange gewartet werden muss, bis das System relaxiert.

Kreisprozess: Ein Prozess, bei dem End- und Anfangszustand gleich sind heißt Kreisprozess

$$Z(\text{Anfang}) = Z(\text{Ende}).$$

¹Genau genommen wird es nie im energetisch günstigsten Zustand, dem kristallinen Zustand ankommen, dies ist eine Eigenschaft solcher metastabiler Zustände.

1.2 Induktive Einführung der Grundgrößen

Zunächst werden *empirische* Grundgrößen, wie Temperatur und Wärme rein *induktiv* betrachtet und ihre Eigenschaften beschrieben. Später folgt eine *deduktive* Einführung dieser Größen über Postulate und Definitionen.

Temperaturbegriff

- Formelzeichen: θ : empirische Temperatur
- Skalar
- Anordnungsaxiom:
Für zwei beliebige Temperaturen θ_A , θ_B kann man immer entscheiden, ob eine der beiden größer als die andere ist, oder ob beide gleich sind

$$\theta_A > \theta_B \vee \theta_A < \theta_B \vee \theta_A = \theta_B.$$

- Transitivität:

$$\theta_A > \theta_B \wedge \theta_B > \theta_C \Rightarrow \theta_A > \theta_C$$

- Thermisches Gleichgewicht:
Zwei Systeme A und B mit Anfangstemperaturen θ_A^a und θ_B^a haben bei thermischem Kontakt nach hinreichend langer Zeit eine gemeinsame Endtemperatur

$$\theta_A^e = \theta_{A \cup B} = \theta_B^e.$$

wobei für die Endtemperatur gilt: $\theta_A^a < \theta_{A \cup B} < \theta_B^a$.

BEMERKUNG Temperaturmessung: Ein Thermometer misst immer seine eigene Temperatur, d. h. es muss immer schon im Gleichgewicht sein, also

$$\theta_{\text{Thermometer}} = \theta_{\text{Umgebung}}.$$

Wärmebegriff

- Additivität:
Für zwei Körper mit *Wärmeinhalten* Q_A und Q_B gilt:

$$Q_{A \cup B} = Q_A + Q_B.$$

- Für den Wärmeinhalt Q eines Körpers mit Masse m und Temperatur θ gilt:

$$Q = m \cdot q(\theta),$$

wobei

$$q = q(\theta) = \int_{\theta_0}^{\theta} c(\theta') d\theta' + q_0.$$

$c(\theta)$: Spezifische Wärme; $[c] = \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$

$$q_0 = \int_0^{\theta_0} c(\theta') d\theta'$$

- Für $c(\theta)$ gilt:

$$c(\theta) = \frac{dq}{d\theta} > 0,$$

das heißt der Wärmehalt steigt mit der Temperatur, wie empirisch beobachtet.

- Bei thermischem Kontakt von Körpern A und B bleibt die gesamte Wärmemenge $Q_{A \cup B}$ erhalten

$$Q_A^a + Q_B^a = Q_A^e + Q_B^e.$$

Jedoch fließt Wärme zwischen den Körpern, sodass im Allgemeinen

$$Q_A^a \neq Q_A^e \quad \text{und} \quad Q_B^a \neq Q_B^e.$$

- Einheit der Wärmemenge

Kalorie 1 cal ist die Wärmemenge, die benötigt wird, um unter Normalbedingungen 1 kg Wasser von $14,5^\circ\text{C}$ auf $15,5^\circ\text{C}$ zu erhitzen

$$1\text{cal} \hat{=} \int_{14,5^\circ\text{C}}^{15,5^\circ\text{C}} c_{H_2O}(\theta') d\theta'.$$

- Bei dissipativen Prozessen² stellt man fest:

$$\text{Wärme} \hat{=} \text{Arbeit}.$$

Das bedeutet Wärme ist eine *Energieform* und kann somit auch in Joule (J) gemessen werden: $1\text{cal} \hat{=} 4,186\text{J}$.

- Arbeit ist *komplett* in Wärme umwandelbar (z.B. durch Reibung), die *Umkehrung* gilt aber gerade *nicht*.

²Prozesse bei denen Arbeit in Wärme umgesetzt wird.

Kapitel 2

Grundlagen und Postulate der Thermodynamik

Die Thermodynamik ist im Vergleich zu anderen Theorien (KM, QM, ED) wegen ihrer *Universalität* sehr *abstrakt*. Es interessiert lediglich die (sehr abstrakte) Möglichkeit Systeme zu manipulieren.

2.1 Grundlegende Definitionen und Begriffsbestimmungen

Wegen der großen Abstraktheit, die dieser Theorie inne wohnt, ist es für die TD sehr wichtig ihre Begriffe sauber zu definieren.

2.1.1 Systeme und Größenarten

System

Alle makroskopischen Gegenstände, über die wir thermodynamische Aussagen treffen wollen, werden wir (thermodynamische) Systeme nennen.

- Wichtigste Eigenschaft von Systemen ist es, dass sie von ihrer Umwelt *abgegrenzt* werden können.

Teilsystem

Ein Teil eines makroskopischen Gegenstands heißt *Teilsystem*.

Thermodynamische Variablen/ Zustandsgrößen

Die thermodynamischen Messgrößen A_λ der Theorie (mit Messwerten a_λ) nennen wir in der Thermodynamik *thermodynamische Variablen oder Zustandsgrößen*.

Wände

äußere_Wände: Trennen das System von der Umwelt

innere_Wände: Trennen verschiedene Teilsysteme voneinander; durch sie werden Wechselwirkungen der Teilsysteme realisiert.

Homogenes System

Jede TD-Variable hat in allen möglichen, gleichgroßen Teilsystemen eines homogenen Systems den selben Wert.

Klassifikation der TD-Variablen

extensive Variablen: Sie sind mengenproportional, sind also additiv beim Zusammensetzen von Teilsystemen. Man nennt sie deshalb auch additive Mengengrößen. Beispiele sind: Volumen V , innere Energie U , Entropie S .

intensive Variablen: Sie sind *nicht* mengenabhängig. Man nennt sie auch Qualitätsgrößen. Beispiele sind: Temperatur T , Druck p , Dichte ρ .

einfaches System

Ein einfaches System sei ein homogenes System aus endlich vielen chemisch inaktiven Substanzen; Äußere Effekte und Randeffekte werden vernachlässigt.

Ein Beispiel sind L Gase, die nicht chemisch reagieren in einer Flasche mit Volumen V . Dieses System ist bestimmt durch

V Volumen

N_l Molzahlen der Komponenten¹

¹Der später eingeführte Begriff des Zustandes des Systems ist durch die alleinige Angabe von V und N_l noch nicht vollends bestimmt.

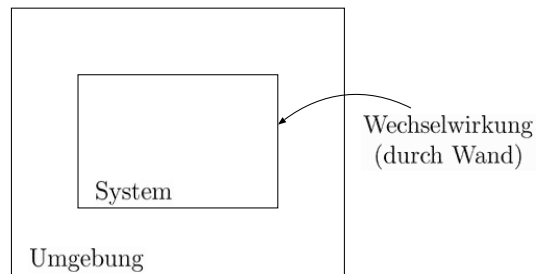


Abbildung 2.1: System, Umgebung, Wechselwirkung

2.1.2 Umgebung, Wechselwirkungen, Flüsse und Wände

Die Möglichkeit überhaupt Thermodynamik betreiben zu können beruht darauf, dass wir thermodynamische Systeme *manipulieren* können. Solche Manipulationen an TD-Systemen nennen wir *Wechselwirkungen* mit dem System.

Umgebung

Als Umgebung eines Systems bezeichnen wir die gesamte Welt ohne das betrachtete System, bzw. den Teil der Welt, der mit dem System wechselwirkt.

Analyse möglicher Wechselwirkungen

BEISPIEL:

- Es sei möglich dem betrachteten Gefäß (System) *Teilchen* zuzugeben, oder das *Volumen* des Gefäßes zu ändern.
- Es sei nicht möglich *Temperatur* oder *Druck* des Systems zu verändern.

Fazit: *Extensive Größen* lassen sich *direkt* manipulieren. Siehe Abbildung 2.2.

BEMERKUNG: *Intensive Größen* lassen sich nur *indirekt* manipulieren. Siehe Abbildung 2.3

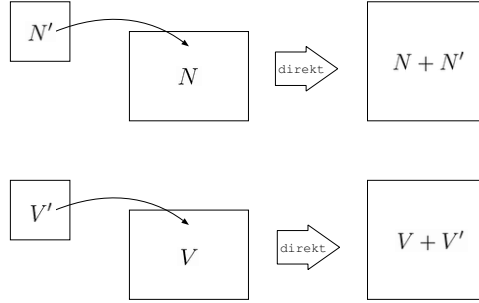


Abbildung 2.2: Manipulation extensiver Größen

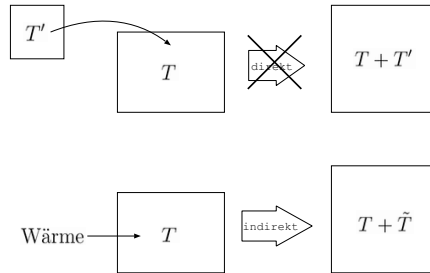


Abbildung 2.3: Manipulation intensiver Größen am Beispiel Temperatur

Änderung extensiver Variablen

Für die Änderung einer extensiven Variablen A in einem System S gilt die *Kontinuitätsgleichung* in allgemeiner Form (siehe Abbildung 2.4 a)

$$\dot{A}_S + I(A)_S = \Lambda(A)_S \quad (2.1)$$

$\dot{A}_S$: zeitliche Änderung der extensiven Variable A im System S .

$I(A)_S$: Fluss von A durch die Oberfläche von S .

$\Lambda(A)_S$: Produktion bzw. Vernichtung von A in S .

Wie in Kapitel 1 bereits angesprochen wurde, gibt es in der Thermodynamik keinen Zeitbegriff im klassischen Sinne. Für die Thermodynamik muss die Kontinuitätsgleichung (2.1) also umformuliert werden. Speziell für die Thermodynamik gilt also die folgende Form der Kontinuitätsgleichung (siehe Abbildung 2.4 b)

$$\Delta A_\Sigma = Z(A)_\Sigma + Q(A)_\Sigma \quad (2.2)$$

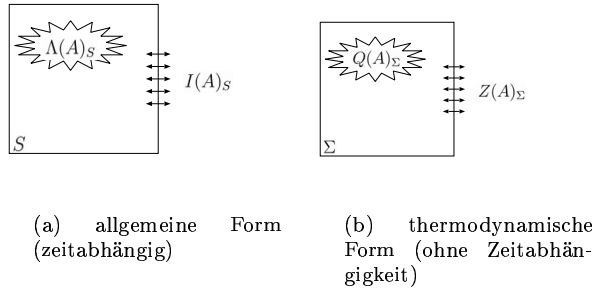


Abbildung 2.4: Veranschaulichung der Kontinuitätsgleichung

ΔA_Σ : Änderung der extensiven Variable A innerhalb des Systems Σ bei Zustandsänderung.

$Z(A)_\Sigma$: Fluss von A durch die Oberfläche von Σ während der Zustandsänderung.

$Q(A)_\Sigma$: Produktion bzw Vernichtung von A in Σ während der Zustandsänderung.

BEMERKUNG: Ist überall $Q(A) = 0$, so ist A eine globale *Erhaltungsgröße*.

Frage Muss ΔA von $Z(A)$ unterschieden werden, falls $Q(A) = 0$?

Antwort Ja. Man betrachte sich folgendes Beispiel.

BEISPIEL: Betrachte einen nach oben offenen Wasserbehälter mit einem Zulauf (Abbildung 2.5)

A sei in diesem Beispiel die Wassermenge, da in dem Behälter kein Wasser produziert wird, ist $Q(A) = 0$. Man kann also schreiben:

$$\Delta A = Z(A) = Z_1 + Z_2$$

Z_1 : Regen/Verdunstung

Z_2 : Zu- bzw. Ablauf

Wichtig für die Unterscheidung von ΔA und $Z(A)$ ist nun die Tatsache, dass man durch geeignete Messungen Z_1 von Z_2 unterscheiden kann, man kann $Z(A)$ also aufteilen. Für die Wassermenge A in dem Behälter geht das natürlich nicht, ΔA gibt also nur die gesamte Änderung der Wassermenge an, sie kann im Gegensatz zu $Z(A)$ nicht in zwei Anteile zerlegt werden.

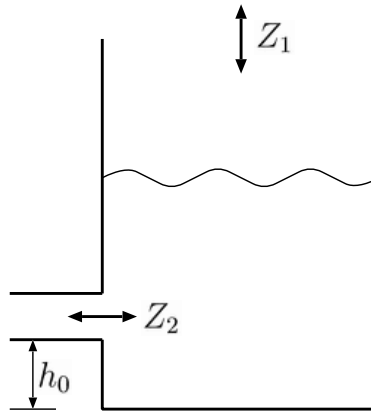
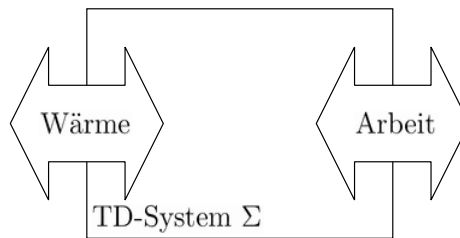
Abbildung 2.5: Wasserbehälter mit Flüssen Z_1 und Z_2 

Abbildung 2.6: Wärme und Arbeit als Flüsse eines TD-Systems

⇒ “Man kann dem Wasser im Behälter nicht ansehen, wie es dort hingelangt ist.”

⇒ Man kann also *nicht* sagen, man holt durch Verdunstung *nur* das Regenwasser wieder aus dem Behälter.

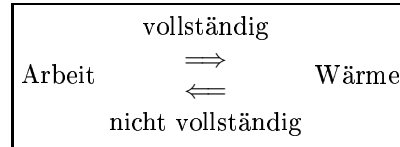
Wärme und Arbeit

Die zu Z_1 und Z_2 analogen Flüsse in der Thermodynamik sind *Wärme* und *Arbeit*. Sie sind keine Systemeigenschaften (siehe Abbildung 2.6).

Die Analogie geht sogar noch weiter:

- Zugeführtes *Leitungswasser* kann *vollständig* verdunsten, also in “negatives *Regenwasser*” umgesetzt werden.
- Zugeführtes *Regenwasser* kann aber *nicht vollständig* in *Leitungswasser* umgesetzt werden, da unterhalb von h_0 kein Wasser abfließen kann.

Hieraus folgt auch eine Analogie zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik:



Klassifikation der Wände

Wände dienen der *Steuerung von Flüssen*. Es sind vier Wandtypen zu unterscheiden, die für spezielle Systeme natürlich auch kombiniert werden können:

- abgeschlossen
teilchenundurchlässig
 $\Rightarrow$ Teilchenzahl N im System Σ ist erhalten, falls $Q(N)_\Sigma = 0$.
- starr
nicht verformbar
 $\Rightarrow$ Volumen des Systems bleibt konstant.
- adiabatisch abgeschlossen
wärmeundurchlässig
 $\Rightarrow$ kein Wärmefluss
- dynamisch abgeschlossen
am System wird keine Arbeit verrichtet

2.2 Gleichgewichtszustände und innere Energie

Ziel dieses Abschnittes ist es die Postulate der Thermodynamik aufzubauen.

2.2.1 Innere Energie

Grundsätzlich gilt natürlich *Energieerhaltung* im *Gesamtsystem* Σ . Die Energie in einem *Teilsystem* Σ' kann sich aber *ändern* (durch *Energiefluss*).

Die Energie eines Systems heißt deshalb *innere Energie* U . Für sie gilt:

- U ist extensiv

- U ist erhalten, d.h. sie wird weder erzeugt noch vernichtet ($\Rightarrow Q(U) = 0$).
Es gilt also:

$$\boxed{\Delta U_{\Sigma} = Z(U)_{\Sigma} = A_{\Sigma} + Q_{\Sigma}} \quad (2.3)$$

A_{Σ} : Arbeitsfluss, oder kurz: Arbeit

Q_{Σ} : Wärmefluss, oder kurz: Wärme

das heißt die innere Energie eines Systems kann nur durch Wärme- oder Arbeitsfluss verändert werden.

2.2.2 Thermodynamisches Gleichgewicht und erstes Postulat

POSTULAT 1 (Gleichgewichtspostulat)

- Es gibt eine *extensive* Zustandsgröße U (innere Energie).
- Es gibt Zustände eines einfachen Systems, so dass gilt:
 - U, V, N_l ($l \in \{1, \dots, L\}$) ist ein *vollständiger* Satz von Zustandsgrößen.

Den durch U, V und N_l vollständig beschriebenen Zustand nennt man *Gleichgewichtszustand*.

BEMERKUNGEN

- Wesentlich ist, dass durch Postulat 1 nicht nur der *Gleichgewichtszustand* definiert, sondern vor allem auch seine *Existenz postuliert* wird.
- Der Gleichgewichtszustand wird dadurch definiert, dass alleine $\{U, V, N_l\}$ einen vollständigen Satz von Zustandsvariablen bilden.
- Nach Postulat 1 ist ein Gleichgewichtszustand eindeutig durch $\{U, V, N_l\}$ bestimmt. Alle anderen Zustandsgrößen lassen sich also durch U, V und N_l ausdrücken (z.B. $p = p(U, V, N_l)$).

Aus der Betrachtung von Wärme- und Arbeitsfluss folgt der erste Hauptsatz der Thermodynamik.

1. Hauptsatz der Thermodynamik

Wärme ist, wie Arbeit, eine *Energieform*.

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta A + \Delta Q \\ dU &= \delta A + \delta Q\end{aligned}\tag{2.4}$$

ΔU : Änderung der inneren Energie

ΔA : Arbeitsfluss

ΔQ : Wärmefluss

dU : totales Differential

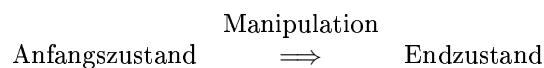
$\delta A, \delta Q$: keine totalen Differentiale

BEMERKUNGEN

- Für *isolierte Systeme* ist $dU = 0$.
- Für *abgeschlossene Systeme* ist $dU = \delta A + \delta Q$.
- Für *adiabatisch abgeschlossene Systeme* ist $dU = \delta A$.
- Für *offene Systeme* ist $dU = \delta A + \delta Q$.
wobei hier $\delta A = \delta A_R + \delta A_C$ nochmals in mechanische (δA_R) und chemische Arbeit (δA_C) aufgeteilt werden kann.
- Vorzeichenkonvention (siehe auch Abbildung 2.7):
 - Dem System *zugeführte* Wärme bzw. Arbeit ist *positiv*.
 - Vom System *geleistete* Arbeit bzw. *abgeführte* Wärme ist *negativ*.

2.2.3 Grundproblem der Thermodynamik und Entropiepostulate**Grundproblem der TD**

In der Thermodynamik beschäftigt man sich mit der Manipulation von Systemen bzw. Zuständen.



Frage Wie verteilen sich die Zustandsgrößen von Teilsystemen nach der Manipulation (von Wänden)?

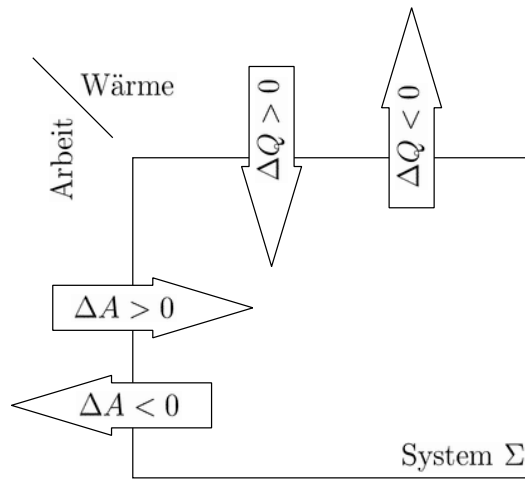


Abbildung 2.7: Vorzeichenkonvention

Antwort Zur Lösung brauchen wir eine Funktion von $\{U, V, N_i\}$, die uns sagt, welche $\{U, V, N_i\}$ einen Gleichgewichtszustand des Systems beschreiben (Entropie).

POSTULAT 2 (Entropiebegriff)

Für jeden Gleichgewichtszustand existiert eine *weitere Zustandsvariable* S , die *Entropie*, für die gilt:

- (i) S ist eine additive *extensive Zustandsgröße*.

Als Funktion eines vollständigen Satzes von extensiven Systemvariablen (z.B. U, V, N_i) gilt für die Entropie weiter:

- (ii) S ist differenzierbar.
- (iii) S wächst monoton in U .

Postulat 2 führt die Entropie S auf die selbe Art ein, wie Postulat 1 die innere Energie U eingeführt hat.

Das gesuchte Verhalten von S im Gleichgewichtszustand ist gegeben durch Postulat 3.

POSTULAT 3 (Maximalprinzip der Entropie)

Bei gegebenen Wänden ist der *Gleichgewichtszustand* eines *isolierten* Systems von allen mit den Wänden verträglichen Zuständen derjenige, für den die *Entropie maximal* wird.

Postulat 3 beantwortet das oben gestellte Grundproblem der TD.

BEMERKUNG: Nach Postulat 3 kann es auch mehrere Gleichgewichtszustände für ein System geben; bleibt z.B. S während einer Manipulation konstant, so ist ein Prozess ($\hat{=}$ Manipulation) umkehrbar.

Fundamentalgleichung ($\hat{=}$ Thermodynamisches Potential)

Durch die Fundamentalgleichung wird ein TD-System vollständig beschrieben. Es gibt aber im Allgemeinen mehrere Fundamentalgleichungen, die das selbe System beschreiben (siehe später, Kapitel : TD-Potentiale).

Wir sehen sofort ein, dass

$$S = S(\{U, V, N_l\}) \quad (2.5)$$

eine solche Fundamentalgleichung ist. Wegen Postulat 2 (iii) kann man S nach U auflösen,

$$U = U(\{S, V, N_l\}) \quad (2.6)$$

ist also auch eine solche Fundamentalgleichung.

BEMERKUNGEN:

- Gleichung 2.5 ist die Fundamentalgleichung in Entropiedarstellung.
- Gleichung 2.6 ist die Fundamentalgleichung in Energiedarstellung.
- Es gibt in der Thermodynamik keine Information über ein System, die nicht aus einer Fundamentalgleichung folgt (daher später der Name "Potential").

Folgerungen aus den Entropie-Postulaten

- (i) In isolierten Systemen wächst die Entropie, oder bleibt gleich.

Argumentation:

- Durch Manipulation von inneren Wänden (z.B.: eine innere Wand wird wärmedurchlässig) kann auch einem isolierten System ein *zusätzlicher Freiheitsgrad* verschafft werden (Im Beispiel: $U = U_1 + U_2$; wobei U_1 oder U_2 unter oben genannter Nebenbedingung frei wählbar sind.).

- Das bedeutet die Entropie des Gesamtsystems hat ein *zusätzliches Argument* hinzubekommen, das variiert werden kann ($S(\{U, V, N_l\}) \rightarrow S(\{U_1, U_2, V, N_l\})$).
- Es kann also sein, dass die Entropie im neu gewonnenen Variationsgebiet ein weiteres, *höher liegendes Maximum* besitzt, das dann dem neuen Gleichgewichtszustand entspricht. Das heißt *Entropie* wurde im isolierten System *erzeugt*.
- *Entropie* ist also *keine Erhaltungsgröße* (im Gegensatz zu U).

(ii) Die Entropie eines homogenen Systems ist eine homogene Funktion vom Grad 1.

Argumentation:

Σ sei ein durch $\{U, V, N_l\}$ beschriebenes homogenes System mit Entropie $S(\{U, V, N_l\})$.

Σ', Σ'' seien zwei Teilsysteme von Σ mit Volumina $\lambda \cdot V$ und $(1 - \lambda) \cdot V$; ($\lambda \in]0; 1]$); siehe Abbildung 2.8(a).

In homogenen Systemen sind extensive Variablen proportional zum Volumen des jeweiligen Teilsystems. Deshalb gilt:

$$\begin{aligned} U' &= \lambda \cdot U & U'' &= (1 - \lambda) \cdot U \\ N_l' &= \lambda \cdot N_l & N_l'' &= (1 - \lambda) \cdot N_l \end{aligned}$$

Und für die Entropie des Teilsystems Σ' folgt entsprechend:

$$\begin{aligned} S' &= S(\{U', V', N_l'\}) \\ &= S(\{\lambda U, \lambda V, \lambda N_l\}). \end{aligned} \quad (2.7)$$

Teilt man das System nun nicht in zwei sondern in $\frac{1}{\lambda}$ Teilsysteme mit Volumina $\lambda \cdot V$, so ändert sich nichts am Gesamtvolumen ($V = \frac{1}{\lambda} \cdot \lambda \cdot V$); siehe Abbildung 2.8(b). Da die Entropie eine extensive Variable (also additiv) ist, folgt für die Entropie jedes einzelnen Teilsystem Σ' :

$$S' = \lambda \cdot S. \quad (2.8)$$

Und aus (2.7) und (2.8) folgt sofort:

$$S(\{\lambda U, \lambda V, \lambda N_l\}) = \lambda \cdot S(\{U, V, N_l\}), \quad (2.9)$$

was gerade die Definitionsgleichung einer homogenen Funktion vom Grad 1 darstellt.

BEMERKUNGEN:

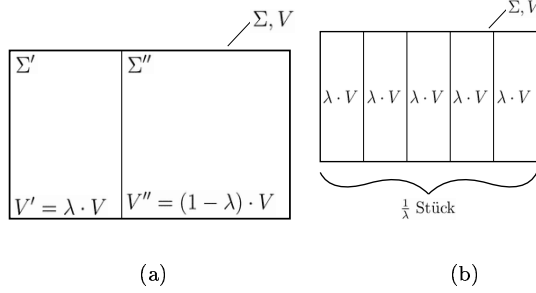


Abbildung 2.8: Homogenes System mit Teilsystemen

- Die Betrachtung für $U(\{S, V, N_l\})$ führt auf das analoge Ergebnis:

$$U(\{\lambda S, \lambda V, \lambda N_l\}) = \lambda \cdot U(\{S, V, N_l\}), \quad (2.10)$$

- Für eine homogene Funktion f vom Grad α gilt die Euler-Relation:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot x_i = \alpha \cdot f. \quad (2.11)$$

Das im folgenden formulierte Postulat 4 ist Grundlage des 3. *Hauptsatzes der TD* (*Nernst'sches Theorem*) über die Erreichbarkeit des *absoluten Nullpunktes* bzw. das Entropieverhalten bei tiefen Temperaturen, das wichtig für die *Festlegung* eines *Entropiereferenzpunktes* ist.

POSTULAT 4 (NERNST'SCHES THEOREM)

Die Entropie eines jeden thermodynamischen Systems verschwindet in allen Zuständen, für die gilt:

$$\frac{\partial U}{\partial S}(\{S, V, N_l\}) = 0,$$

oder kurz:

$$\frac{\partial U}{\partial S}(\{S, V, N_l\}) = 0 \quad \Rightarrow \quad S = 0.$$

BEMERKUNG: Die Postulate 1 bis 4 bilden ein vollständiges System von Basis-sätzen der Gleichgewichts-Thermodynamik. Alles weitere (z.B. die Hauptsätze) können aus ihnen hergeleitet werden.

Wie bereits angesprochen ist der dritte Hauptsatz der Thermodynamik eine Folgerung aus Postulat 4, in der Literatur wird deshalb auch oft die hier als Postulat

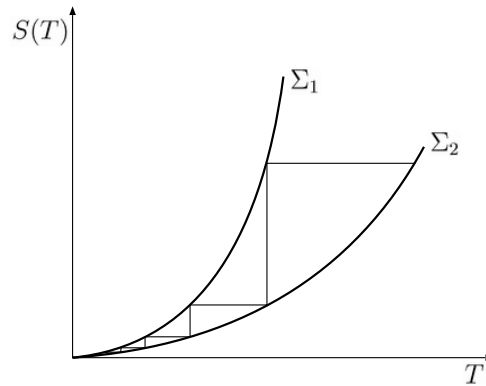


Abbildung 2.9: Unerreichbarkeit des absoluten Temperatur-Nullpunktes (3. HS der TD)

4 bezeichnete Aussage als 3. Hauptsatz (in der Formulierung von Planck) bezeichnet. In diesem Skript wollen wir aber die folgende Folgerung, die Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes als dritten Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnen.

3. HAUPTSATZ DER THERMODYNAMIK

Der absolute Nullpunkt, $T = \frac{\partial U}{\partial S} = 0$ ist (in endlich vielen Schritten) nicht erreichbar.

Zur Anschauung des dritten Hauptsatzes sei noch auf die Abbildung 2.9 verwiesen. Nach Postulat 4 haben alle Systeme den Punkt $(T, S) = (0, 0)$ gemeinsam, nimmt man sich nun also zwei beliebige Systeme Σ_1 und Σ_2 heraus, so kommen sich die Entropien der Systeme für $T \rightarrow 0$ beliebig nahe, was es somit unmöglich macht den absoluten Nullpunkt durch endlich viele Schritte von isothermen und isentropen Zustandsänderungen zu erreichen. Für unendlich viele Schritte bräuchte man allerdings auch unendliche Zeit, und die hat man bekanntlich nicht², und der absolute Temperatur-Nullpunkt bleibt also unerreichbar.

²Das gilt allgemein, auch ohne auf die auch allgemeingültige Regel

Zeit = Geld

einzugehen.

Kapitel 3

Verarbeitung der Postulate

Die Postulate 1 bis 4 enthalten die gesamte Thermodynamik, ohne die Begriffe Druck, Temperatur, oder ähnliche zu verwenden.

Frage Wo stecken diese Größen, bzw. wie werden sie aus den Postulaten hergeleitet?

3.1 Formale Ableitungen und Definitionen

Ausgangspunkt zur Beantwortung obiger Frage und damit zur Definition der Begriffe Temperatur, Druck und chemisches Potential, sind die totalen Differentiale von Energie und Entropie dU und dS . Diese Differentiale sind total, da S und U Zustandsgrößen sind, und damit

$$\oint dU = \oint dS = 0$$

gilt. Die Differentiale sind also:

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \sum_{l=1}^L \frac{\partial S}{\partial N_l} dN_l \\ dU &= \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV + \sum_{l=1}^L \frac{\partial U}{\partial N_l} dN_l \end{aligned} \tag{3.1}$$

Durch die folgenden Definitionen wird den auftretenden partiellen Ableitungen eine Bedeutung gegeben.

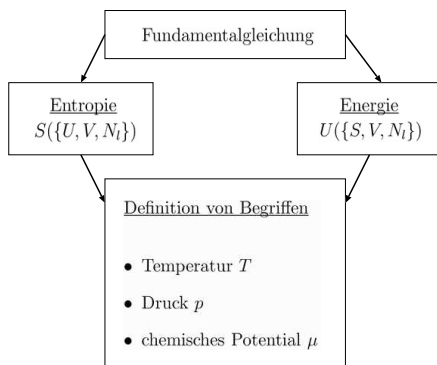


Abbildung 3.1: Überblick: Definition von Temperatur, Druck und chemischem Potential

DEFINITION (Temperatur, Druck, chemisches Potential)

- Temperatur:

$$\frac{\partial U}{\partial S} = \left(\frac{dU}{dS} \right)_{V, N_l} =: T(S, V, N_l) \quad (3.2)$$

- Druck:

$$\frac{\partial U}{\partial V} = \left(\frac{dU}{dV} \right)_{S, N_l} =: -p(S, V, N_l) \quad (3.3)$$

- chemisches Potential:

$$\frac{\partial U}{\partial N_l} = \left(\frac{dU}{dN_l} \right)_{S, V, N_j} =: \mu_l(S, V, N_l) \quad (3.4)$$

$(j \neq l)$

BEMERKUNG Die partiellen Ableitungen in dS ergeben sich aus den obigen Definitionen zu:

$\frac{\partial S}{\partial U}$: Dies folgt direkt aus (3.2):

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \left(\frac{dS}{dU} \right)_{V, N_l} = \frac{1}{\left(\frac{dU}{dS} \right)_{V, N_l}} = \boxed{\frac{1}{T(U, V, N_l)}}$$

$\frac{\partial S}{\partial V}$: Betrachte dazu ein isoliertes System:

$$0 = dU = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV + \underbrace{\sum_{l=1}^L \frac{\partial U}{\partial N_l} dN_l}_{=0}$$

$$0 = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV$$

$$dS = -\frac{\frac{\partial U}{\partial V}}{\frac{\partial U}{\partial S}} dV$$

$$\Rightarrow \frac{\partial S}{\partial V} = \left(\frac{dS}{dV} \right)_{U, N_l} = -\frac{\frac{\partial U}{\partial V}}{\frac{\partial U}{\partial S}} = \boxed{\frac{p(U, V, N_l)}{T(U, V, N_l)}}$$

$\frac{\partial S}{\partial N_l}$: Betrachte hierzu ein isoliertes, starres System:

$$0 = dU = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} \underbrace{dV}_{=0} + \sum_{j=1}^L \frac{\partial U}{\partial N_j} dN_j$$

$$0 = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \sum_{j=1}^L \frac{\partial U}{\partial N_j} dN_j$$

$$dS = -\sum_{j=1}^L \frac{\frac{\partial U}{\partial N_j}}{\frac{\partial U}{\partial S}} dN_j$$

$$\Rightarrow \frac{\partial S}{\partial N_l} = -\frac{\frac{\partial U}{\partial N_l}}{\frac{\partial U}{\partial S}} = \boxed{-\frac{\mu_l(U, V, N_l)}{T(U, V, N_l)}}$$

Somit erhält man also insgesamt die Differentiale:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_{l=1}^L \frac{\mu_l}{T} dN_l \quad (3.5)$$

$$dU = T dS - p dV + \sum_{l=1}^L \mu_l dN_l$$

und die *Thermischen Zustandsgleichungen*:

$\underbrace{\begin{matrix} T(S, V, N_l) \\ p(S, V, N_l) \\ \mu_l(S, V, N_l) \end{matrix}}_{\text{aus Entropiedarstellung}}$	$\underbrace{\begin{matrix} T(U, V, N_l) \\ p(U, V, N_l) \\ \mu_l(U, V, N_l) \end{matrix}}_{\text{aus Energiedarstellung}}$
--	---

BEMERKUNG: Durch Umformung bzw. Auflösen ist es auch möglich, dass die Variablen in anderen Kombinationen vorliegen, beispielsweise in der Idealen Gasgleichung: $p = \frac{N \cdot R \cdot T}{V}$.

3.2 Eigenschaften von T , p und μ_l

3.2.1 Ableitungen und Intensitätsgrößen

Aus den Postulaten 1 und 2 folgt, dass sowohl U , als auch S homogene Funktionen vom Grade Eins sind. (Siehe Argumentation für S im letzten Kapitel.)

BEMERKUNG: *Homogene* Funktionen vom *Grade Eins* verknüpfen nur *extensive Variablen* miteinander.

konjugierte Variablen

Sei X_i eine allgemeine, extensive Zustandsgröße.

Dann heißt

$$Y_i := \frac{\partial U}{\partial X_i} \quad (3.6)$$

die zu X_i (energetisch) konjugierte Variable. Beispiele sind: $-p$ zu V , T zu S , μ_l zu N_l .

Die zu extensiven Variablen (energetisch) konjugierten Größen Y_i sind intensiv, denn sie sind homogene Funktionen vom Grade Null:

$$\begin{aligned} Y_i(\lambda X_l) &= \frac{\partial U(\lambda X_l)}{\partial (\lambda X_i)} \\ &= \frac{\lambda}{\lambda} \cdot \frac{\partial U(X_l)}{\partial (X_i)} \\ &= Y_i(X_l). \end{aligned}$$

Das heißt T , p und μ_l sind intensiv.

3.2.2 Gleichgewicht im isolierten System

In diesem Unterabschnitt soll es nun um *Lösungsverfahren* des *Grundproblems der Thermodynamik* gehen.

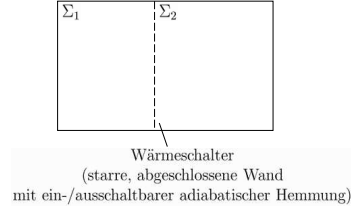


Abbildung 3.2: Temperaturlangleichung

BEISPIEL: Temperaturlangleich zweier Systeme in thermischem Kontakt (siehe Abbildung 3.2)

Es gilt:

$$\begin{aligned} N_l^i = \text{const.} &\Rightarrow N_l^{i,a} = N_l^{i,e} \\ V^i = \text{const.} &\Rightarrow V^{i,a} = V^{i,e} \end{aligned}$$

$N_l^{i,a}$, $V^{i,a}$: Anfangswerte für Teilchenzahl der l -ten Komponente in Σ_i und Volumen von Σ_i ($i \in \{1, 2\}$).

$N_l^{i,e}$, $V^{i,e}$: Endwerte für Teilchenzahl der l -ten Komponente in Σ_i und Volumen von Σ_i ($i \in \{1, 2\}$).

Da aber Wärmeaustausch möglich ist, gilt für die Inneren Energien der Systeme:

$$U^1 + U^2 = U = \text{const.} \Rightarrow U^{1,a} + U^{2,a} = U = U^{1,e} + U^{2,e}.$$

Gesucht sind nun die inneren Energien $U^{1,e}$ und $U^{2,e}$ der Endsysteme.

(i) intuitives Vorgehen (Einsetzen der Nebenbedingungen)

$$U^{2,e} = U - U^{1,e}$$

Betrachte nun die Entropie im Endsystem:

$$S(U^{1,e}) = S^1(U^{1,e}, V^{1,e}, N_l^{1,e}) + S^2(U - U^{1,e}, V^{2,e}, N_l^{2,e}).$$

Nach Postulat 3 ist die Entropie im Gleichgewichtszustand maximal, es folgt also (mit Kettenregel):

$$\begin{aligned} 0 = \frac{dS}{dU^{1,e}} &= \frac{\partial S^1}{\partial U^{1,e}} + \frac{\partial S^2}{\partial U^{1,e}} \\ &= \frac{\partial S^1}{\partial U^{1,e}} - \frac{\partial S^2}{\partial U^{2,e}} \\ &= \frac{1}{T^1(U^{1,e}, V^{1,e}, N_l^{1,e})} - \frac{1}{T^2(U - U^{1,e}, V^{2,e}, N_l^{2,e})} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{T^{1,e}(U^{1,e}, V^{1,e}, N_l^{1,e}) = T^2(U - U^{1,e}, V^{2,e}, N_l^{2,e})} \quad (3.7)$$

Durch Auflösen von Gleichung (3.7) erhält man $U^{1,e}$ und damit auch $U^{2,e}$.

BEMERKUNGEN:

- T zeigt bei thermischem Kontakt das selbe Verhalten wie die empirische Temperatur θ .
 - Falls weitere Variablen, wie z. B. V variieren, so muss der Gradient von S verschwinden.
- (ii) methodisches Vorgehen (Lagrange-Formalismus)

Betrachte

$$\tilde{S}(U^{1,e}, U^{2,e}, \lambda) := S(U^{1,e}, U^{2,e}) - \lambda U$$

$$U = U^{1,e} + U^{2,e}$$

λ : Lagrange-Multiplikator

Maximiere nun $\tilde{S}$ ohne weitere Nebenbedingung:

$$\begin{aligned} 0 = d\tilde{S} &= d(S - \lambda U) \\ &= d(S^1 - \lambda U^{1,e}) + d(S^2 - \lambda U^{2,e}) \\ &= \left(\frac{\partial S^1}{\partial U^{1,e}} - \lambda \right) dU^{1,e} + \left(\frac{\partial S^2}{\partial U^{2,e}} - \lambda \right) dU^{2,e} \\ &= \left(\frac{1}{T^{1,e}} - \lambda \right) dU^{1,e} + \left(\frac{1}{T^{2,e}} - \lambda \right) dU^{2,e} \end{aligned}$$

Da $dU^{1,e}$ nicht identisch gleich $dU^{2,e}$ ist müssen beide Klammern in der letzten Zeile verschwinden, um obige Gleichung zu erfüllen ($i \in \{1, 2\}$).

$$\Rightarrow \left(\frac{1}{T^{i,e}} - \lambda \right) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{1}{T^{i,e}} = \lambda$$

$$\Rightarrow \boxed{T^{1,e} = T^{2,e}} \quad (3.8)$$

Aus (3.8) folgt außerdem, dass $U^{1,e} = U^{2,e}$ sein muss.

Das unter (2) angewendete Verfahren wird nun verallgemeinert:

Abbau innerer Hemmungen mit Lagrange-Formalismus (allgemein)

Die jetzige Situation wird durch Abbildung beschrieben.

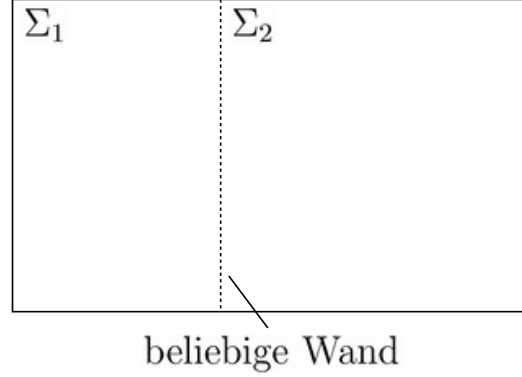


Abbildung 3.3: Isoliertes System mit zwei Teilsystemen, die durch eine beliebige Wand getrennt sind

Durch die beliebige Wand können nun beliebige (alle) inneren Hemmungen abgebaut werden. Es gilt wieder:

$$S = S^1(U^{1,e}, V^{1,e}, N_l^{1,e}) + S^2(U^{2,e}, V^{2,e}, N_l^{2,e})$$

Im folgenden werden nur noch Endzustände, d.h. Gleichgewichtszustände nach der Aufhebung einer oder mehrerer Hemmungen betrachtet, es wird also der Einfachheit halber der Index e für "Endzustand" weggelassen.

$$S = S^1(U^1, V^1, N_l^1) + S^2(U^2, V^2, N_l^2)$$

Aufgabe Maximiere $S = S^1 + S^2$ unter den Nebenbedingungen:

$$X_j^1 + X_j^2 = X_j = \text{const.} \quad (j \in \{1, \dots, L+2\})$$

$$\{X_j\} = \{U, V, N_1, \dots, N_l\}$$

Lösung mittels Lagrange-Formalismus

Sei λ_j der Lagrange-Multiplikator für die j -te Nebenbedingung, dann gilt:

$$\begin{aligned} 0 &= d \left(S - \sum_{j=1}^{L+2} \lambda_j X_j \right) \\ &= d \left(S^1 - \sum_{j=1}^{L+2} \lambda_j X_j^1 \right) + d \left(S^2 - \sum_{j=1}^{L+2} \lambda_j X_j^2 \right) \\ &= \sum_{j=1}^{L+2} \left[\left(\frac{\partial S^1}{\partial X_j^1} - \lambda_j \right) dX_j^1 + \left(\frac{\partial S^2}{\partial X_j^2} - \lambda_j \right) dX_j^2 \right]. \end{aligned}$$

Wie in obigem Beispiel folgt also ($j \in 1, \dots, L+2$)

$$\boxed{\frac{\partial S^1}{\partial X_j^1} = \lambda_j = \frac{\partial S^2}{\partial X_j^2}}$$

In den bekannten Variablen heißt das also:

$$\begin{aligned} T^1 &= T^2 \\ p^1 &= p^2 \\ \mu_l^1 &= \mu_l^2 \end{aligned}$$

für den Gleichgewichtszustand (Endzustand), falls alle Hemmungen beseitigt wurden. Das heißt in einem *hemmungsfreien* System hat *jedes Teilsystem* den gleichen Satz von *intensiven Variablen*.

Der folgende Satz fasst die hier hergeleiteten Zusammenhänge zusammen und verallgemeinert sie auf beliebig viele Teilsysteme.

Gleichgewichtssatz

Jede Aufhebung einer inneren Hemmung des Systems macht eine *extensive* Größe X_j^i der n Teilsysteme Σ_i unter der Nebenbedingung

$$\sum_{i=1}^n X_j^i = X_j = \text{const.}$$

variabel.

Als Folge stellt sich im *Gleichgewichtszustand* (Endzustand) die zu X_j^i (entropisch) konjugierte, *intensive* Größe $Z_j^i = \frac{\partial S^i}{\partial X_j^i}$ gemäß

$$\frac{\partial S^1}{\partial X_j^1} = \frac{\partial S^2}{\partial X_j^2} = \dots = \frac{\partial S^n}{\partial X_j^n}$$

so ein, dass sie in allen Teilsystemen den *gleichen Wert* annimmt.

BEMERKUNG: In obiger Herleitung ist der Einfachheit halber $n = 2$ gesetzt.

Aus dem Gleichgewichtssatz folgt sofort die folgende Aussage.

Ein einfaches System kann mit sich selbst nicht im Gleichgewicht sein, falls eine oder mehrere intensive Größen ortsabhängig sind.

3.2.3 Richtung des Ablaufs des Temperatúrausgleichs

Die anfänglichen Betrachtungen der *empirischen Temperatur* θ zeigen für das Verhalten zweier Systeme in thermischem Kontakt:

- Endtemperatur liegt zwischen Anfangstemperaturen der beiden Körper.
- Der heißere Körper wird bei Kontakt kälter, der kältere wird heißer.

Beide Aussagen sind Folgerungen aus

$$\theta_A^a < \theta_{A \cup B} < \theta_B^a.$$

Um T nun weiterhin als Temperatur bezeichnen zu können, wäre es sinnvoll neben dem Ausgleich bei thermischem Kontakt (den haben wir schon gezeigt) auch die oben genannten Eigenschaften der empirischen Temperatur auch auf T zu übertragen.

Zunächst zeigen wir also (Rest folgt später):

Bei thermischem Kontakt fließt Wärme vom heißeren zum kälteren Körper.

BEWEIS: Betrachte abermals ein System mit zwei Teilsystemen und Temperaturen T_1 und T_2 (siehe Abbildung 3.2). Sei ferner o.B.d.A. $T_1 > T_2$.

Die Wand ("Wärmeschalter") wird von isolierend nach wärmedurchlässig umgeschaltet, das entspricht der Herstellung eines thermischen Kontaktes zwischen Σ_1 und Σ_2 .

Vor dem Umschalten (im Anfangszustand) gilt:

$$S^a = S_1^a + S_2^a.$$

Analog zur Vorgehensweise im vorigen Unterabschnitt folgt¹:

$$\begin{aligned} \frac{dS^a}{dU_1^a} &= \frac{\partial S_1^a}{\partial U_1^a} + \frac{\partial S_2^a}{\partial U_1^a} \\ &= \frac{1}{T^1} - \frac{1}{T^2} < 0 \\ \Rightarrow \quad &\boxed{\frac{dS^a}{dU_1^a} \equiv \frac{dS}{dU_1} \Big|_a < 0} \end{aligned} \tag{3.9}$$

Da $S(U_1)$ im Anfangspunkt negative Steigung hat (3.9) und die Entropie des Gesamtsystems nur zunehmen kann (Postulat 2) und

¹ $\frac{dS^a}{dU_1^a}$ ist hier eine Kurzschreibweise für $\frac{dS}{dU_1} \Big|_a$

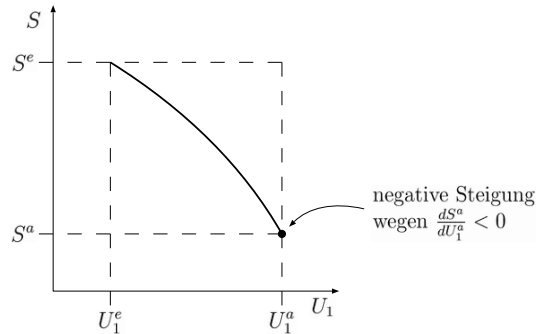


Abbildung 3.4: Skizzierter Verlauf der Gesamtentropie in Abhängigkeit von der inneren Energie in System 1

desweiteren im Endzustand ein Maximum besitzt ($S^e > S^a$; Postulat 3), ist der Verlauf von S auf den in Abbildung 3.4 skizzierten festgelegt, muss also $U_1^e < U_1^a$ gelten. Für den Energiefluss während der Zustandsänderung gilt also:

$$\Delta U_1 = U_1^e - U_1^a < 0 \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} \Delta U_2 &= U_2^e - U_2^a \\ &= (U - U_1^e) - (U - U_1^a) \\ &= U_1^a - U_1^e > 0 \end{aligned} \quad (3.11)$$

Das bedeutet es ist Energie von Σ_1 nach Σ_2 geflossen, da die Wand aber nur durchlässig für Wärme ist, muss Wärme von Σ_1 nach Σ_2 geflossen sein ($\Delta Q_1 = \Delta U_1 < 0$; $\Delta Q_2 = \Delta U_2 > 0$).

qed

In Verallgemeinerung der oben bewiesenen Aussage gilt:

Ausgleichsprozesse

TEMPERATURAUSGLEICH: Wärme fließt vom heißen zum kälteren System.

ISOTHERMER AUSGLEICH VON DRUCKUNTERSCHIEDEN: Volumen des Teilsystems mit höherem Druck wird auf Kosten des Volumens des anderen Teilsystems vergrößert.

ISOTHERMER AUSGLEICH VON UNTERSCHIEDEN IM CHEMISCHEN POTENTIAL: Materie fließt vom Teilsystem mit höherem chemischen Potential zum Teilsystem mit niedrigerem chemischem Potential.

3.3 Konsequenzen aus der Homogenität

In Unterabschnitt 2.2.3 auf Seite 26 wurde die Homogenität vom Grade Eins von S und U für homogene Systeme gezeigt. Zusammen mit der Euler-Relation (2.11) folgt aus der Homogenität dann also für die *extensiven Größen*:

$$\begin{aligned}
 U &= T \cdot S - p \cdot V + \sum_{l=1}^L \mu_l \cdot N_l \\
 S &= \frac{1}{T} \cdot U + \frac{p}{T} \cdot V - \sum_{l=1}^L \frac{\mu_l}{T} \cdot N_l
 \end{aligned}
 \tag{3.12}$$

Des weiteren wurde in Unterabschnitt 3.2.1 gezeigt, dass T , p und μ_l homogene Funktionen vom Grade Null sind. Damit folgt also für die *intensiven Größen* aus der Euler-Relation:

$$\begin{aligned}
 0 &= \frac{\partial T}{\partial U} \cdot U + \frac{\partial T}{\partial V} \cdot V + \sum_{l=1}^L \frac{\partial T}{\partial N_l} \cdot N_l \\
 0 &= \frac{\partial p}{\partial U} \cdot U + \frac{\partial p}{\partial V} \cdot V + \sum_{l=1}^L \frac{\partial p}{\partial N_l} \cdot N_l \\
 0 &= \frac{\partial \mu_j}{\partial U} \cdot U + \frac{\partial \mu_j}{\partial V} \cdot V + \sum_{l=1}^L \frac{\partial \mu_j}{\partial N_l} \cdot N_l \\
 0 &= \frac{\partial T}{\partial S} \cdot S + \frac{\partial T}{\partial V} \cdot V + \sum_{l=1}^L \frac{\partial T}{\partial N_l} \cdot N_l \\
 0 &= \frac{\partial p}{\partial S} \cdot S + \frac{\partial p}{\partial V} \cdot V + \sum_{l=1}^L \frac{\partial p}{\partial N_l} \cdot N_l \\
 0 &= \frac{\partial \mu_j}{\partial S} \cdot S + \frac{\partial \mu_j}{\partial V} \cdot V + \sum_{l=1}^L \frac{\partial \mu_j}{\partial N_l} \cdot N_l
 \end{aligned}
 \tag{3.13}$$

Diese Zusammenhänge werden nun zur Herleitung weiterer Relationen verwendet.

3.3.1 Gibbs-Duhem-Relationen

Energiedarstellung

Aus $U = U(S, V, N_l)$ folgt:

$$dU = T dS - p dV + \sum_{l=1}^L \mu_l dN_l, \quad (3.14)$$

und aus $U = T \cdot S - p \cdot V + \sum_{l=1}^L \mu_l \cdot N_l$ (Euler-Relation) folgt:

$$dU = T dS + S dT - p dV - V dp + \sum_{j=1}^L \mu_j dN_j + \sum_{k=1}^L N_k d\mu_k. \quad (3.15)$$

Vergleicht man (3.14) mit (3.15), so folgt die Gibbs-Duhem-Relation in Energiedarstellung:

$$0 = S dT - V dp + \sum_{l=1}^L N_l d\mu_l. \quad (3.16)$$

Entropiedarstellung

Analog zu obiger Vorgehensweise folgt aus $S = S(U, V, N_l)$:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_{l=1}^L \frac{\mu_l}{T} dN_l, \quad (3.17)$$

und aus $S = \frac{1}{T} \cdot U + \frac{p}{T} \cdot V - \sum_{l=1}^L \frac{\mu_l}{T} \cdot N_l$ (Euler-Relation) folgt:

$$dS = \frac{1}{T} dU + U d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T} dV + V d\left(\frac{p}{T}\right) - \sum_{j=1}^L \frac{\mu_j}{T} dN_j - \sum_{k=1}^L N_k d\left(\frac{\mu_k}{T}\right). \quad (3.18)$$

Vergleicht man (3.17) mit (3.18), so folgt die Gibbs-Duhem-Relation in Entropiedarstellung:

$$0 = U d\left(\frac{1}{T}\right) + V d\left(\frac{p}{T}\right) - \sum_{l=1}^L N_l d\left(\frac{\mu_l}{T}\right). \quad (3.19)$$

BEMERKUNGEN:

- Die Gibbs-Duhem-Relationen (3.16) und (3.19) sind *unabhängig* vom verwendeten *Potential*, andere Potentiale liefern die selben Relationen, dazu aber später mehr (siehe Abschnitt 6.2.1).

- (3.16) und (3.19) verknüpfen *intensive* und *extensive* Größen miteinander, sie zeigen außerdem, dass die intensiven Größen eines Systems nicht unabhängig voneinander sind.
- Die *Fundamentalgleichung*

$$U = \sum_{i=1}^{L+2} Y_i \cdot X_i$$

folgt mit der Euler-Relation (2.11) direkt aus der Homogenität von U .

- Sind alle $L + 2$ Zustandsgleichungen

$$Y_i = Y_i(\{X_1, \dots, X_{L+2}\}) \quad i \in \{1, \dots, L + 2\}$$

bekannt, so bleiben in der Fundamentalgleichung keine Freiheiten mehr.

- Sind nur $L + 1$ Zustandsgleichungen bekannt

$$Y_k = Y_k(\{X_1, \dots, X_{L+2}\}) \quad k \in \{1, \dots, L + 1\}$$

bekannt, so kann man die fehlende Zustandsgleichung durch Integration der Gibbs-Duhem-Relation bis auf eine Konstante bestimmen. Das heißt auch die Fundamentalgleichung ist dann bis auf eine Konstante bekannt. Diese Konstante ist aber physikalisch nicht weiter relevant, da alle messbaren Größen als Ableitungen des Potentials vorliegen. Siehe hierzu auch das folgende Beispiel.

ACHTUNG: Ist die Fundamentalgleichung $U = U(S, V, N_l)$ nicht homogen vom Grade Eins², so ist man zur Berechnung von $U(S, V, N_l)$ aus den $L+2$ Zustandsgleichungen $Y_i = Y_i(\{X_1, \dots, X_{L+2}\})$ ($i \in \{1, \dots, L + 2\}$) auf die Integration von

$$dU = \sum_{i=1}^{L+2} Y_i dX_i$$

angewiesen, da in diesem Falle die Euler-Relation (2.11) nicht anwendbar ist. Wegen der Integration lässt sich auch hier U nur bis auf eine Konstante bestimmen.

BEISPIEL: Betrachte einkomponentiges System ($L = 1$).

Seien $s := \frac{S}{N}$, $v := \frac{V}{N}$
 $T(s, v)$ und $p(s, v)$ bekannt.

²Das ist höchstens für inhomogene Systeme der Fall.

Zuberechnen ist also μ .

Aus der Gibbs-Duhem-Relation (3.16) folgt:

$$\begin{aligned} d\mu &= -s dT + v dp \\ &= \left(v \frac{\partial p}{\partial s}(s, v) - s \frac{\partial T}{\partial s}(s, v) \right) ds + \left(v \frac{\partial p}{\partial v}(s, v) - s \frac{\partial T}{\partial v}(s, v) \right) dv \end{aligned}$$

Da dies ein totales Differential ist hängt der Wert des Integrals lediglich von Anfangspunkt (s_0, v_0) und Endpunkt (s, v) ab:

$$\begin{aligned} \mu(s, v; s_0, v_0) &= \int_{(s_0, v_0)}^{(s, v)} d\mu = \mu(s, v) - \mu(s_0, v_0) \\ &= \int_{s_0}^s \left(v \frac{\partial p}{\partial s}(s, v) - s \frac{\partial T}{\partial s}(s, v) \right) ds \\ &\quad + \int_{v_0}^v \left(v \frac{\partial p}{\partial v}(s, v) - s \frac{\partial T}{\partial v}(s, v) \right) dv \end{aligned}$$

Das heißt man erhält $\mu(s, v)$ bis auf eine zusätzlichen Integrationskonstante $\mu(s_0, v_0)$.

3.3.2 Variablensubstitution

Problem: $U(S, V, N)$ und $S(U, V, N)$ hängen von schwierig bzw. nur indirekt messbaren Größen ab, die zusätzlich noch schwer zu kontrollieren und regulieren sind. Besser wäre beispielsweise eine Abhängigkeit von T , p , usw..

Ein naiver Lösungsversuch des Problems wäre:

- $T = \frac{\partial U}{\partial S}$ nach S auflösen, um $S = f(T, V, N_l)$ zu erhalten.
- $S = f(T, V, N_l)$ in $U(S, V, N_l)$ einsetzen um T -Abhängigkeit zu erreichen.

$$\begin{aligned} U &= \phi(S, V, N_l) \\ &= \phi(f(T, V, N_l), V, N_l) \\ &= \tilde{\phi}(T, V, N_l) \end{aligned}$$

Die S -Abhängigkeit wurde also erfolgreich durch eine T -Abhängigkeit ersetzt.

ABER: U soll weiterhin Fundamentalgleichung bleiben, das heißt aus ihr soll alles ableitbar sein. Insbesondere muss dann aber auch wieder $U(S, V, N_l)$ *eindeutig* aus $U = \tilde{\phi}(T, V, N_l)$ folgen. $U(S, V, N_l)$ folgt aber aus der Differentialgleichung

$$U = \tilde{\phi} \left(\frac{\partial U}{\partial S}, V, N_l \right)$$

Das heißt aber es gibt eine Freiheit in $U(S, V, N_l)$, die Lösung ist also *nicht eindeutig*.

Bei einfacher *Substitution* der Variablen geht also die *Fundamentalität verloren*.

Ausweg: Konstruktion neuer Potentiale mit gewünschten Abhängigkeiten mittels *Legendre-Transformation* (siehe Kapitel 6)

Kapitel 4

Thermodynamischer Zustandsraum und thermodynamische Prozesse

Wir wollen zunächst eine *geometrische Deutung der Theorie* vornehmen. Dann soll untersucht werden, wie wir *Prozesse* in der TD *modellieren* können.

4.1 Thermodynamischer Zustandsraum

4.1.1 Definition und Eigenschaften

Thermodynamische Konfiguration

M einfache homogene Systeme Σ_m bilden ein zusammengesetztes System Σ .

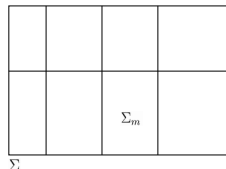


Abbildung 4.1: Zusammengesetztes System

Als thermodynamische Konfiguration bezeichnet man das Wertetupel der extensiven Variablen, die ein zusammengesetztes System (siehe Abbildung 4.1) vollkommen beschreiben:

$$\{U^1, V^1, N_l^1\} \cup \dots \cup \{U^M, V^M, N_l^M\} = \{U^1 \dots U^M, V^1 \dots V^M, \underbrace{N_1^1 \dots N_{L_1}^1}_{N_{l_1}^1}, \dots, \underbrace{N_1^M \dots N_{L_M}^M}_{N_{l_M}^M}\}.$$

Nimmt man an, dass in jedem der Teilsysteme die gleichen Teilchensorten vorliegen, und der Index $l \in \{1, \dots, L\}$ in jedem Teilsystem für die gleiche Teilchensorte steht, so kann man kürzer schreiben:

$$\{U^1, \dots, U^M, V^1, \dots, V^M, N_1^1, \dots, N_L^1, \dots, N_1^M, \dots, N_L^M\},$$

wobei bei geeigneter Wahl des Energienullpunktes

$$U^m \geq 0, V^m \geq 0, N^m \geq 0$$

gilt.

Punkt im Konfigurations- / Zustandsraum X

Schreibweise: Zustand / Konfiguration

Ein Punkt $\underline{X}$ im Konfigurationsraum ist gegeben durch das D -Tupel

$$\underline{X} = \{X_1, \dots, X_D\} \in X,$$

wobei sich die Dimension D des Konfigurationsraumes ergibt zu:

$$D = M \cdot (L + 2).$$

Dieser Raum ist *topologisierbar* (Abstand usw.), besitzt aber *keine* euklidischen *Winkeleigenschaften*.

Entropie

$S(\underline{X})$ ist eine Funktion auf X , d.h. sie bildet eine *Hyperfläche* im $(D + 1)$ -dimensionalen Raum Y . Es gilt wegen Postulat 2:

(i) additiv:

$$S(\underline{X}) = \sum_{m=1}^M S^m(\underline{X}^m)$$

(ii) differenzierbar nach allen X_j

(iii) wächst monoton in allen U^m :

$$\frac{\partial S}{\partial U^m} = \frac{\partial}{\partial U^m} \left(\sum_{m=1}^M S^m(\underline{X}^m) \right) = \frac{\partial}{\partial U^m} S^m(\underline{X}^m) \geq 0$$

4.1.2 Geometrische Deutung von Ausgleichsprozessen

Wir wissen, dass sich ein System bei einem Ausgleichsprozess so einstellt, dass S maximal wird (siehe Postulat 3), wir wollen diesen Sachverhalt nun geometrisch deuten. Wir betrachten also ein System, wie es in Abbildung 4.1 dargestellt ist.

Σ sei isoliert, d.h.:

$$\sum_{m=1}^M X_i^m = X_i = \text{const.} \geq 0 \quad (4.1)$$

wobei $i \in \{1, \dots, L+2\}$.

Durch die Bedingung (4.1) wird ein sogenannter “zugänglicher Bereich” $X_C \subset X$ aus dem Gesamtraum herausgeschnitten.

$$\dim X_C = D - (L+2) = M(L+2) - (L+2) = (M-1)(L+2)$$

X_C ist *Hyperebene* in X und kann durch zusätzliche Bedingungen noch weiter auf $X_Z \subset X_C \subset X$ eingeschränkt werden.

Auf X_C (bzw. X_Z) spielt sich die gesamte Thermodynamik des isolierten Systems Σ ab, denn wegen (4.1) kann das System den Teilraum X_C nicht verlassen.

Betrachte nun Ausgleichsprozess:

Anfang: Alle Σ_m isoliert $\rightarrow X_i^m = \text{const.} \forall i \in \{1, \dots, L+2\} \wedge \forall m \in \{1, \dots, M\}$
 $\Rightarrow$ zugänglicher Raum X_Z ist 0-dimensional.

Manipulation: Lösen einer Hemmung (z.B. Wand zwischen Σ_1, Σ_2 wird wärmedurchlässig):

$$X_i^m = \text{const.} \quad i \in \{2, \dots, L+2\}$$

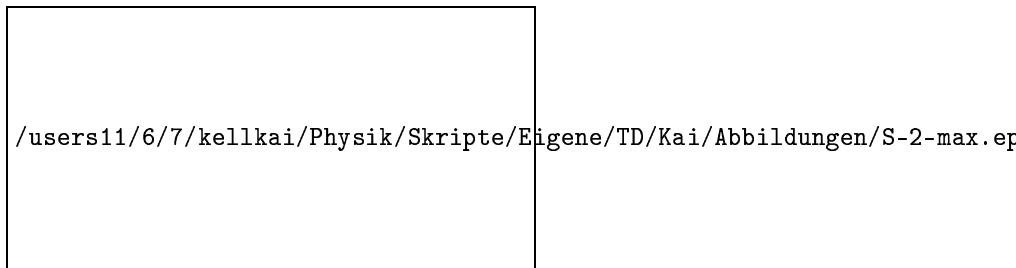
$$X_1^m = \text{const.} \quad m \in \{3, \dots, M\}$$

$$U_{\Sigma_1} + U_{\Sigma_2} = X_1^1 + X_1^2 = \text{const.} = X_1 - \sum_{m=3}^M X_1^m$$

$\Rightarrow$ zugänglicher Raum X_Z ist 1-dimensional $\rightarrow$ Gewinn eines thermodynamischen Freiheitsgrades

Ende: S wird maximiert auf $X_Z \subset X_C \subset X$ und geht in Gleichgewicht $\underline{X}_0 \in X_Z$ (siehe auch Abbildung 4.2).

BEMERKUNG: Wird eine weitere Hemmung im System aufgehoben, so wird der “zugängliche Raum” zweidimensional, und in Abbildung 4.2 würde sich das System zu der Konfiguration mit der höheren Entropie $\underline{X}_1$ begeben. Das lokale Maximum der Entropie in $\underline{X}_0$ reicht für ein Gleichgewicht nicht aus. Im Gleichgewichtszustand hat die Entropie ein *absolute Maximum* über dem “zugänglichen Konfigurationsraum”.

Abbildung 4.2: Maximierung von S bei Enthemmung des Systems

4.2 Thermodynamische Prozesse

Wir wollen mit der Thermodynamik natürlich in der Natur ablaufende Prozesse beschreiben. Dort kommen aber offensichtlich *Nicht-Gleichgewichtsprozesse* vor.

Fragen Wie sollen wir diese modellieren? Wie sollen wir den Verlauf in Zustandssummen verfolgen?

4.2.1 Reale Prozesse

Betrachte zunächst ein System mit zwei Teilsystemen, von denen eines mit Gas gefüllt ist, im anderen herrscht Vakuum. Beide sind durch ein Rohr verbunden, das mit einem Hahn verschlossen ist (siehe Abbildung).

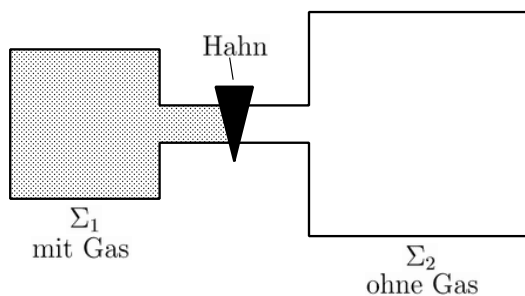
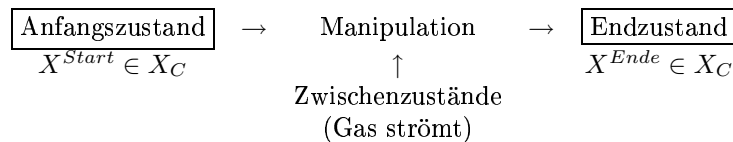


Abbildung 4.3: Zweibäuchige Flasche mit Ventil

Nach dem Öffnen des Hahns strömt Gas von Σ_1 nach Σ_2 . Wir können mit Postulat 3 den Endzustand nach dem Ausgleichsprozess bestimmen. Wir haben also folgende Situation:



Die Zwischenzustände liegen *nicht* in X_C , da es *keine Gleichgewichtszustände* sind! Diese Zustände können nicht in X_C liegen, da man zu ihrer Beschreibung mehr Variablen benötigen würde, die Zustandsgrößen sind nämlich ortsabhängig. Der hierzu notwendige Raum ist also *höherdimensional*. Der Prozess im Zustandsraum $(U, V)|_{N=\text{const.}}$ ist in Abbildung 4.4(a) dargestellt. Wobei $S(\underline{X}^{\text{Start}}) \leq S(\underline{X}^{\text{Ende}})$ gelten muss. Es ist sehr unbefriedigend, die Zwischenzustände, und damit die Entwicklung des Systems, nicht verfolgen zu können.

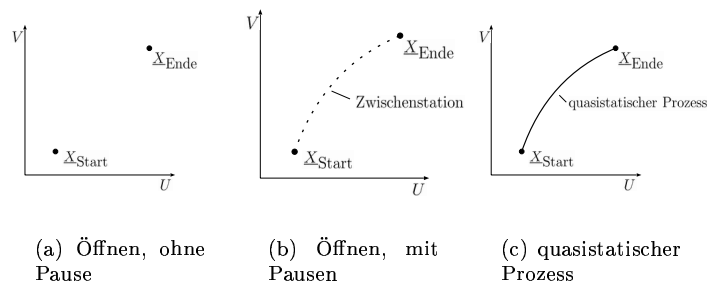


Abbildung 4.4: Prozess des Öffnens des Hahns im Konfigurationsraum $(U, V)|_{N=\text{const.}} \subset X_C$

4.2.2 Quasistatische Prozesse

Löse das Problem aus dem vorigen Unterabschnitt 4.2.1 im Modellsystem.

Wir wählen folgendes Vorgehen:

- Hahn ein wenig öffnen, dann sofort wieder schließen
- warten, bis das System im Gleichgewicht ist
- Punkt im Zustandsraum
- Hahn ein wenig öffnen, wieder schließen
- warten, bis das System im Gleichgewicht ist
- nächster Punkt im Zustandsraum

...

und so weiter, bis $\underline{X}^{Ende}$ erreicht wird (siehe Abbildung 4.4(b)).

Bei *unendlicher Verfeinerung* wird der Prozess unendlich lange dauern und im Zustandsraum eine *kontinuierliche Bahn* hinterlassen (*Orbit*). Einen solchen Prozess nennt man *quasistatisch* (siehe Abbildung 4.4(c)).

BEMERKUNGEN:

- Reale Prozesse lassen sich in unserem Modell als *quasistatische Prozesse* im Zustandsraum verfolgen.
- Theoretisch gibt es zwischen $\underline{X}^{Start}$ und $\underline{X}^{Ende}$ unendlich viele Bahnen, also auch unendlich viele quasistatische Prozesse.
- Reale Prozesse sind im Allgemeinen nicht quasistatisch.

4.2.3 Reversible Prozesse

Nun interessiert uns die Frage, wann ein quasistatischer Prozess auch umgekehrt (bzw. in beliebiger Richtung) durchlaufen werden kann (Abbildung 4.5).

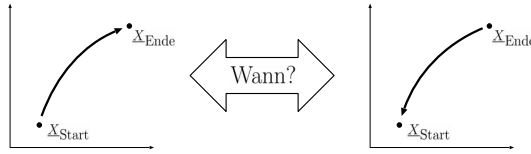


Abbildung 4.5: Frage der Reversibilität

Es ist offensichtlich, dass *nicht jede quasistatische Prozessführung durch Manipulation innerer Hemmungen umkehrbar* ist (siehe Abbildung 4.6).

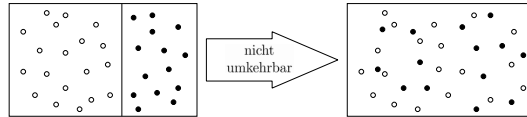


Abbildung 4.6: Irreversibler Prozess

Um die umkehrbaren Prozesse zu finden, werden die Prozesse nach ihrem *Entropieverhalten* klassifiziert.

- $\boxed{dS(\underline{X}) \geq 0} \quad \forall \underline{X} \in \text{Orbit}(\underline{X}^{Start} \rightarrow \underline{X}^{Ende})$

- Der Prozess kann wegen Verträglichkeit von $dS(\underline{X}) \geq 0$ mit Postulat 3 tatsächlich durch reine Manipulation innerer Hemmungen in Gang gesetzt werden.
- Sollte es ein $\underline{X} \in \text{Orbit}(\underline{X}^{\text{Start}} \rightarrow \underline{X}^{\text{Ende}})$ mit $dS(\underline{X}) > 0$ geben, so ist dieser Prozess *nicht* mehr *umkehrbar*¹, da dann bei umgekehrtem Durchlauf $dS(\underline{X}) < 0$ gelten würde, was Postulat 3 widerspräche.
- $\exists \underline{X} \in \text{Orbit}(\underline{X}^{\text{Start}} \rightarrow \underline{X}^{\text{Ende}})$ mit $dS(\underline{X}) < 0$
 - Diese Prozesse sind nach obiger Argumentation in abgeschlossenen Systemen durch bloße Manipulation von Hemmungen *nicht in Gang zu setzen*. Ist das Gesamtsystem hingegen nicht isoliert, so kann es solche Prozesse durchaus geben.
- $dS(\underline{X}) = 0 \quad \forall \underline{X} \in \text{Orbit}(\underline{X}^{\text{Start}} \rightarrow \underline{X}^{\text{Ende}})$
 - Diese Prozesse können verträglich mit Postulat 3 in jeder Richtung durchlaufen werden. $\Rightarrow$ Sie sind *umkehrbar*.

Wir fassen die Ergebnisse aus diesem Abschnitt nochmals zusammen:

- quasistatische Prozesse können durch Manipulation innerer Hemmungen umgekehrt werden $\Leftrightarrow dS(\underline{X}) = 0$ für Gesamtorbit (und Gesamtsystem)
 $\Rightarrow$ *reversibel*
- quasistatische Prozesse laufen stets mit $dS(\underline{X}) \geq 0$ für Gesamtorbit (und Gesamtsystem ab)
- quasistatische Prozesse mit $dS(\underline{X}) > 0$ an einem Orbit-Punkt sind *nicht umkehrbar*
 $\Rightarrow$ *irreversibel*

BEMERKUNG: Jeder reversible Prozess muss quasistatisch ablaufen, aber nicht jeder quasistatische Prozess ist reversibel.

4.2.4 Der Arbeits- und Wärmebegriff

Ziel: Verknüpfe die Flüsse δA und δQ mit den bisher bekannten Zustandsvariablen.

¹zumindest nicht durch die reine Manipulation innerer Hemmungen.

Arbeit (quasistatisch):

mechanische Arbeit: $\delta A_R = -p(S, V, N_l)dV$

“Bei quasistatischer Prozessführung muss der Gas-Druck stets dem äußeren Kolbendruck entsprechen.”

(bezieht sich auf Beispiel: Gas in Behälter mit beweglichem Kolben)

chemische Arbeit: $\delta A_C = \sum_l \mu_l(S, V, N_l)dN_l$

“Bei quasistatischer Prozessführung entsteht Arbeit durch die Differenz im chemischen Potential.”

Wärme (quasistatisch):

zugeführte Wärme: $\delta Q = T dS$ ²

Betrachte ein System, dem Wärme zugeführt wird (quasistatisch):

$$\left. \begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sum_l \mu_l dN_l \\ dU &= \delta Q + \delta A \\ \delta A &= -pdV + \sum_l \mu_l dN_l \end{aligned} \right\} \rightarrow \delta Q = TdS$$

Zusammengefasst ergibt sich also:

$$\begin{aligned} \delta A_R &= -pdV \\ \delta A_C &= \sum_l \mu_l(S, V, N_l)dN_l \\ \delta Q &= TdS \end{aligned}$$

Verknüpfungen von Systemgrößen mit Flüssen (quasistatisch)

$dS > \frac{1}{T}\delta Q$ für reale Prozesse

Es gilt:

Einem adiabatisch abgeschlossenen System wird quasistatische Arbeit reversibel zugeführt. (z.B.: Kolbensystem)

$$\delta Q = 0 \Rightarrow dS = \frac{1}{T}\delta Q = 0 \Rightarrow \text{reversibel}$$

²Diese Relation ist mit Vorsicht zu genießen, da zwar ein Wärmefluss δQ immer als $T dS$ dargestellt werden kann, allerdings kann in einem System auch Entropie (dS) produziert werden, ohne dass dies einen Wärmefluss δQ zur Folge hat.

4.3 Eigenschaften von δA und δQ

Nach dem 1. Hauptsatz gilt:

$$dU = \delta Q + \delta A$$

δQ und δA sind keine totalen Differentiale, da sie “gekürzt sind” [Jel89, Kapitel 4.4, S. 73].

BEMERKUNGEN:

- $dS = \frac{1}{T}\delta Q$ ist totales Differential $\Rightarrow \frac{1}{T}$ integrierender Faktor
- Die Gleichgewichtsthermodynamik ist gerade dadurch ausgezeichnet, dass $\frac{1}{T}$ integrierender Faktor von δQ ist.

Kapitel 5

Offene Systeme, Quellen und Bäder

Bisher haben wir bis auf wenige Ausnahmen nur isolierte Systeme betrachtet. D.h. U , V , N_i waren stets konstant. Folglich konnte sich die Entropie *nur* über Produktion und *nicht* über den Fluss erhöhen.

Jetzt interessieren wir uns, da oft relevant, für Flüsse, da diese die Wechselwirkung des Systems mit der Umwelt beschreiben. Solche Systeme nennt man *offen*.

Idee zum Studium dieser Systeme: Man fasst System und Umgebung zu einem Übersystem zusammen. Es interessiert dann nicht das Umgebungssystem, sondern nur das System selbst und seine Flüsse zur Umwelt.

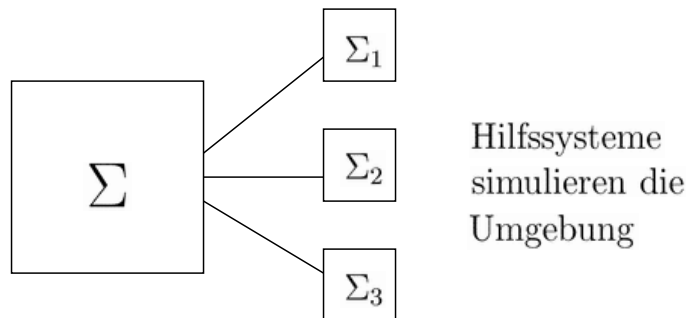


Abbildung 5.1: Simulation der Umwelt durch Hilfssysteme

5.1 Quellen und Bäder

Quellen

Eine *Quelle* ist ein spezialisiertes Hilffsystem mit dem im folgenden genannten Eigenschaften.

Wärmequelle:

- abgeschlossen $\Rightarrow dN_l = 0$
- dynamisch abgeschlossen $\Rightarrow dV = 0$
- $\delta A = 0$ (da $dV = dN_l = 0$)
- $\delta Q = TdS$
- $dU = \delta Q = TdS$
- Aufgabe: Aufnahme/Abgabe von Wärmeenergie

Volumenquelle:

- abgeschlossen $\Rightarrow dN_l = 0$
- adiabatisch abgeschlossen $\Rightarrow \delta Q = 0$
- $\delta A = -pdV$ (da $dN_l = 0$)
- $dU = \delta A = -pdV$ (da $\delta Q = 0$)
- $dS = \frac{1}{T}\delta Q = 0$
- Aufgabe: Volumen und reversible Arbeit aufnehmen/abgeben (also eine reversible Arbeitsquelle).

Teilchenquelle (für eine Teilchensorte):

- dynamisch abgeschlossen $\Rightarrow dV = 0$
- adiabatisch abgeschlossen $\Rightarrow \delta Q = 0$
- $\delta A = \mu_l dN_l$ (da $dV = 0$)
- $dU = \delta A = \mu_l dN_l$ (da $\delta Q = 0$)
- $dS = \frac{1}{T}\delta Q = 0$

- Aufgabe: Fluss von Teilchen der Sorte l ermöglichen; reversible Arbeitsquelle für chemische Arbeit.

Volumen- und Teilchenquelle werden als *Arbeitsquellen* zusammengefasst.

BEMERKUNG: Diese drei Quellen genügen zur Steuerung aller extensiven Variablen.

Bäder

Bäder sind Quellen, die so groß sind, dass ihr Vorrat an innerer Energie (nahezu) unerschöpflich ist (Beispiel: Umwelt).

Wärmebad

Ein Wärmebad besitzt konstante Temperatur, leistet keine Arbeit und lässt auch keinen Teilchenaustausch zu:

$$\Delta Q = \Delta U = T \Delta S$$

Denn: Betrachte ein endliches System mit Temperatur T :

$$\frac{\partial T}{\partial U} = \phi(U, V, N_l)$$

Nun:

$$\begin{aligned} \phi(\lambda U, \lambda V, \lambda N_l) &= \frac{\partial T(\lambda U, \lambda V, \lambda N_l)}{\partial(\lambda U)} \\ &= \frac{1}{\lambda} \frac{\partial T(U, V, N_l)}{\partial U} \\ &= \frac{1}{\lambda} \phi(U, V, N_l) \end{aligned}$$

Dabei wurde benutzt, dass T homogen vom Grade Null ist.

Also:

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \frac{\partial T}{\partial U}(\lambda U, \lambda V, \lambda N_l) = 0$$

Je mehr man also das System vergrößert, umso geringer wird die Abhängigkeit der Temperatur von der Energieänderung; für unendlich große Quellen, d.h. für Bäder, ist die Temperaturänderung Null.

Volumenbad

Ein Volumenbad besitzt konstanten Druck und lässt weder Teilchen- noch Wärmeaustausch zu.

$$\Rightarrow A_R = \Delta U = -pdV$$

Denn: Betrachte ein endliches System mit Druck p :

$$\frac{\partial p}{\partial U} = \phi'(U, V, N_l)$$

Nun:

$$\begin{aligned} \phi'(\lambda U, \lambda V, \lambda N_l) &= \frac{\partial p(\lambda U, \lambda V, \lambda N_l)}{\partial(\lambda U)} \\ &= \frac{1}{\lambda} \frac{\partial p(U, V, N_l)}{\partial U} \\ &= \frac{1}{\lambda} \phi'(U, V, N_l) \end{aligned}$$

Dabei wurde berücksichtigt, dass p (wie T) homogen vom Grade Null ist.

Also folgt wieder:

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \frac{\partial p}{\partial U}(\lambda U, \lambda V, \lambda N_l) = 0$$

Je mehr man das System folglich vergrößert, umso geringer wird die Abhängigkeit des Drucks von der Energie. Für unser Volumenbad folgt daher, dass der Druck stets konstant bleibt.

Teilchenbad

Ein Teilchenbad besitzt ein konstantes chemisches Potential; Volumenarbeit und Wäremeaustausch sind nicht möglich.

$$\Rightarrow A_C = \Delta U = \mu_l \Delta N_l$$

Der Nachweis, dass das chemische Potential des Bades konstant bleibt, erfolgt exakt analog zum Nachweis für p und T , da auch μ_l homogen vom Grade Null ist. Man ersetze in den Gleichungen einfach T (bzw. p) durch μ_l .

5.2 Prozesse mit maximaler Arbeitsausbeute

Wir betrachten ein System Σ mit Anfangszustand $\underline{X}^a$ und Endzustand $\underline{X}^e$.

$$\Rightarrow U^e - U^a = \Delta U_\Sigma = \Delta A + \Delta Q$$

$$\Rightarrow S^e - S^a = \Delta S_\Sigma$$

Es findet also Energie- und Entropieaustausch mit der Umgebung statt.

Frage: Es gibt, wie schon früher erwähnt, mehrere quasistatische Prozesse von $\underline{X}^a$ zu $\underline{X}^e$. Doch auf welchem Weg ist die Arbeitsausbeute maximal?

Antwort: Wir koppeln das System an eine Wärmequelle W und eine Arbeitsquelle A (siehe Abbildung 5.2).

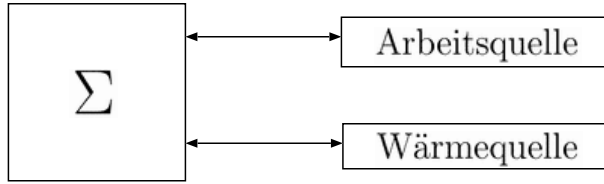


Abbildung 5.2: Zur maximalen Arbeitsausbeute

Damit gilt:

- $\Delta A_\Sigma = -\Delta A_A$
- $\Delta Q_\Sigma = -\Delta Q_W$

Daraus folgt:

$$\Delta U_\Sigma = \Delta A_\Sigma + \Delta Q_\Sigma = -\Delta A_A - \Delta Q_W$$

Und weiter:

$$\begin{aligned} \Delta Q_W &= \int_{S_W^a}^{S_W^e} T_W dS_W \\ &= \int_{S_W^a}^{S_W^a + \Delta S_W} T_W dS_W \\ \Delta S &= \Delta S_\Sigma + \Delta S_W + \Delta S_A \\ &= \Delta S_\Sigma + \Delta S_W \geq 0 \end{aligned}$$

ΔS_A ist Null, denn die Arbeitsquelle ist eine reversible Quelle; folglich kann die Entropie nicht zunehmen, denn auf dem Rückweg müsste sie ja dann abnehmen.

Da wir die maximale Arbeitsausbeute suchen, soll also $-\Delta A_\Sigma$ maximal werden.

$$\begin{aligned}
 -\Delta A_\Sigma &= \Delta A_A = -\Delta U_\Sigma - \Delta Q_W \\
 &= -\Delta U_\Sigma - \int_{S_W^a}^{S_W^a + \Delta S - \Delta S_\Sigma} T_W dS_W \\
 &= -\Delta U_\Sigma - \int_{S_W^a}^{S_W^a - \Delta S_\Sigma} T_W dS_W - \int_{S_W^a - \Delta S_\Sigma}^{S_W^a + \Delta S - \Delta S_\Sigma} T_W dS_W
 \end{aligned}$$

Nun ist aber sowohl ΔU_Σ als auch ΔS_Σ fest vorgegeben, da wir Anfangs- und Endzustand fest vorgeschrieben haben und lediglich den “günstigsten Weg”, d.h. den mit der maximalen Arbeitsausbeute, suchen. D.h. die ersten beiden Terme der rechten Seite sind bezüglich Variationen des Weges stets konstant. Der dritte Summand ist als Funktion von $\Delta S \geq 0$ variabel. Wegen $T_W \geq 0$ ist das Integral aber auf jeden Fall positiv. Damit ist $-\Delta A_\Sigma$ maximal, wenn das Integral Null wird, d.h. bei $\Delta S = 0$.

Die Arbeitsausbeute ist maximal bei reversibler Prozessführung, d.h. $\Delta S = 0$.

5.3 Maschinen und Kreisprozesse

Maschine

Eine Maschine wandelt eine Energieform in eine andere um, ohne sich selbst dabei zu ändern.

5.3.1 Allgemeines zu thermodynamischen Maschinen

Thermodynamisch gesehen ist ein Maschine ein *spezielles System*, das verschiedene Flüsse ineinander umwandelt (Wärme in Arbeit, Arbeit in Wärme). Die Unveränderlichkeit der Maschine erfordert einen *Kreisprozess*.

Definition

Wärmekraftmaschine: wandelt Wärme in Arbeit um

Wärmepumpe: wandelt Arbeit in Wärme um

Betrachten wir einen Kreisprozess. Als Beispiel wählen wir wieder unser eben verwendetes System (Abb. 5.2). Für einen Kreisprozess gilt: $\Delta U_\Sigma = 0$.

Daraus folgt:

$$\Delta A_\Sigma = -\Delta Q_\Sigma \Rightarrow -\Delta A_A = \Delta Q_W = \int_{S_W^a}^{S_W^a + \Delta S_W} T_W dS_W \geq 0$$

Wegen $\Delta S_\Sigma = 0$ (es handelt sich ja um einen Kreisprozess) und somit $\Delta S_W = \Delta S \geq 0$ ist das Integral positiv. Also ist $\Delta A_\Sigma \geq 0$ und $\Delta Q_\Sigma \leq 0$.

Wir halten fest:

Für einen Kreisprozess mit nur *einem* Wärmebad und *einer* Arbeitsquelle gilt: $\Delta A_\Sigma \geq 0$, $\Delta Q_\Sigma \leq 0$. Man muss also Arbeit in die Maschine stecken, um den Kreisprozess am Laufen zu halten.
Die Umwandlung von Arbeit in Wärme ist vollständig möglich, denn es gibt diesbezüglich keine Hindernisse in o.g. Betrachtung.

Es ist wichtig, das Ergebnis auch intuitiv zu verstehen. Nehmen wir den umgekehrten Prozess an: Das Wärmebad gibt Wärme an die Maschine ab. Diese Wärme soll nun verwendet werden, um Arbeit zu leisten, d.h. in die Arbeitsquelle zu stecken. Dabei ergibt sich aber folgendes Problem: Sobald die Wärme vom Wärmebad in die Maschine geflossen ist, ist die Entropie in der Maschine höher als vorher. Nun soll diese Wärme in Arbeit umgewandelt werden. Dabei sinkt aber zwangsläufig wieder die Entropie in der Maschine, da ΔS von ΔQ abhängt, nicht aber von ΔA . Die Arbeitsquelle wird aber mit Sicherheit keine Entropie aufnehmen, da sie keine Wärme aufnimmt. Also nimmt beim zweiten Schritt die Entropie wieder ab; dies kann aber nicht sein. Um den Kreisprozess doch möglich zu machen, müsste die Entropiebilanz dadurch wieder ausgeglichen werden, dass ein Teil der Wärme in ein kälteres Bad fließen kann. Dies soll nun behandelt werden.

5.3.2 Die Wärmekraftmaschine

Problem: Nach obigem Beispiel scheint es unmöglich zu sein, eine Wärmekraftmaschine zu bauen.

Zentrale Idee zur Lösung dieses Problems ist die Verwendung von *zwei* Wärmebädern.

Betrachten wir einen Kreisprozess des Systems Σ :

Das System Σ ist an die Umwelt gekoppelt. Bei Kreisprozessen gilt: $\Delta S_\Sigma = 0$. Das impliziert noch keine Reversibilität, da hierfür $0 = \Delta S = \Delta S_\Sigma + \Delta S_{Umwelt}$ gelten müsste.

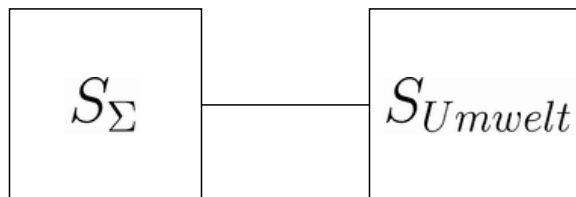


Abbildung 5.3: Entropien der Systeme

Aus $\Delta U_\Sigma = 0$ folgt: $-\Delta A_\Sigma = \Delta Q_\Sigma = \oint \delta Q_\Sigma$.

Ferner gilt: $0 = \Delta S_\Sigma \geq \oint \frac{1}{T_\Sigma} \delta Q_\Sigma = \frac{1}{T_\Sigma} \Delta Q_\Sigma$.

Nun ist es wünschenswert, dass δQ_Σ nach Möglichkeit während des ganzen Prozesses positiv ist, damit $-A_\Sigma$ möglichst groß wird. Andererseits ist dies aber wegen $0 \geq \oint \frac{1}{T_\Sigma} \delta Q_\Sigma$ nicht möglich.

Ausweg: Es gilt: $dS_\Sigma = \frac{1}{T_\Sigma} \delta Q_\Sigma$.

Ein gegebener Wärmefluss transportiert umso mehr Entropie, je geringer die Temperatur ist, bei der dies geschieht.

Idee zur Wärmekraftmaschine: Führe dem System auf dem Orbit bei hoher Temperatur viel Wärme zu und entziehe auf einem anderen Teil des Orbits wieder Wärme bei tieferer Temperatur (Abb. 5.4).

Damit wird gewährleistet, dass der Entropieausgleich des Systems mit einem möglichst kleinen Verlust von Wärmeenergie vor sich geht (obiger Kasten).

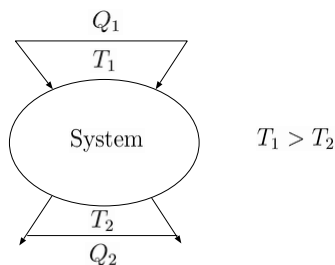


Abbildung 5.4: Idee der Wärmekraftmaschine

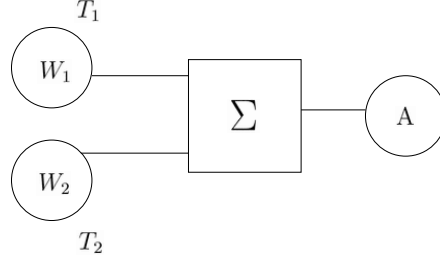


Abbildung 5.5: Theoretische Wärmekraftmaschine

Quantitativ fassen wir das so (Abb. 5.5):

Es seien W_1 und W_2 Wärmebäder, A eine Arbeitsquelle. Dann gilt, wiederum unter der Annahme eines Kreisprozesses:

$$\Delta A_\Sigma + \Delta Q_{\Sigma,1} + \Delta Q_{\Sigma,2} = \Delta U_\Sigma = 0$$

Außerdem: $\Delta A_\Sigma = -\Delta A_A$, $\Delta Q_{\Sigma,i} = -\Delta Q_{W_i}$ ($i \in \{1, 2\}$). Die Gesamtentropie ist dann:

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{S} &= \Delta S_{W_1} + \Delta S_{W_2} + \Delta S_\Sigma + \Delta S_A \\ &= \Delta S_{W_1} + \Delta S_{W_2} \\ &= \frac{1}{T_1} \Delta Q_{W_1} + \frac{1}{T_2} \Delta Q_{W_2} \geq 0 \end{aligned}$$

Dabei wurde benutzt, dass $\Delta S_\Sigma = 0$ gilt, weil es sich um einen Kreisprozess handelt; außerdem gilt $\Delta S_A = 0$, da die Arbeitsquelle reversibel ist.

Aus obigen Gleichungen folgt:

$$\begin{aligned} \Delta A_A &= -\Delta Q_{W_1} - \Delta Q_{W_2} \\ &\leq -\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \Delta Q_{W_1} \\ &= -\eta \Delta Q_{W_1} \end{aligned} \tag{5.1}$$

η bezeichnet hierbei den *Wirkungsgrad* der Wärmekraftmaschine.

Wir betrachten nun, was im Falle einer Temperaturdifferenz $|T_2 - T_1| > 0$ geschieht.

1. Fall: $T_2 < T_1$ Das heißt: $\eta > 0 \Rightarrow \Delta Q_{W_1} < 0$, damit das System auch wirklich Arbeit abgibt, d.h. $\Delta A_A > 0$.

Wegen der Entropiegleichung gilt: $\Delta Q_{W_2} \geq -\frac{T_2}{T_1} \Delta Q_{W_1} \Rightarrow \Delta Q_{W_2} \geq \frac{T_2}{T_1} |\Delta Q_{W_1}|$

2. Fall: $T_1 < T_2$ Das heißt: $\eta < 0 \Rightarrow \Delta Q_{W_1} > 0$.

Wegen der Entropiegleichung gilt: $\Delta Q_{W_1} \geq -\frac{T_1}{T_2} \Delta Q_{W_2} \Rightarrow \Delta Q_{W_1} \geq \frac{T_1}{T_2} |\Delta Q_{W_2}|$

Lediglich die Indizes 1 und 2 wurden also vertauscht. Logisch: Das Problem ist symmetrisch.

Fazit:

Insgesamt muss dem Bad W_+ mit höherer Temperatur T_+ die Wärme ΔQ_+ entzogen werden und dem Bad W_- mit niedrigerer Temperatur T_- die Wärme ΔQ_- zugeführt werden, wobei gilt:

$$\Delta Q_- \geq \frac{T_-}{T_+} |\Delta Q_+|$$

Für die Verrichtung von Arbeit bleibt dann der Teil

$$-\Delta A_\Sigma \leq (1 - \frac{T_-}{T_+}) |\Delta Q_+| = \eta |\Delta Q_+|$$

übrig, und exakt bei reversibler Prozessführung für den *Wirkungsgrad* η :

$$\eta = \frac{-\Delta A_\Sigma}{|\Delta Q_+|} = (1 - \frac{T_-}{T_+})$$

BEMERKUNGEN:

- Der maximale Wirkungsgrad hängt also nur von T_+ und T_- ab.
- Nur zu einem Bruchteil η kann Wärme in Arbeit umgewandelt werden. (Beachte: Die Umkehrung ist vollständig möglich, denn sonst würde ein sich bewegender Holzklotz trotz Reibung nie zum Stillstand kommen!)
- Die gesamten Aussagen gelten *nur* für Kreisprozesse, d.h. für periodisch arbeitende Maschinen. Wäre das Arbeitssystem an Wärmequellen anstelle von Wärmebädern gekoppelt, so würde der Wirkungsgrad wegen der Verringerung der Temperaturdifferenz beider Wärmequellen absinken.

5.3.3 Die Wärmepumpe

Eine Wärmepumpe ist die Umkehrung der Wärmekraftmaschine. An ihr muss Arbeit verrichtet werden, die der Arbeitsquelle entzogen werden muss, um Wärme von W_- nach W_+ zu pumpen. Somit drehen sich die Vorzeichen:

$\Delta Q_+ > 0$ (Man pumpt zur höheren Temperatur)

$\Delta Q_- < 0$ (Die dazu nötige Wärme stammt aus dem kälteren Reservoir)

$\Delta A_\Sigma > 0, \Delta A_A < 0$ (Arbeit muss ins System Σ gesteckt werden)

Wir hatten im vorherigen Kapitel gesehen:

$$\begin{aligned} -\Delta A_\Sigma &\leq \left(1 - \frac{T_-}{T_+}\right)(-\Delta Q_+) \\ \Rightarrow \Delta A_\Sigma &\geq \left(1 - \frac{T_-}{T_+}\right)\Delta Q_+ \end{aligned}$$

Fazit:

Für eine Wärmepumpe gilt:

$$\Delta A_\Sigma \geq \left(1 - \frac{T_-}{T_+}\right)\Delta Q_+$$

Die untere Schranke für die an der Wärmepumpe verrichtete Arbeit ist umso geringer, je kleiner der Temperaturunterschied der beiden Bäder ist.

Für reversible Prozessführung gilt:

$$\Delta A_\Sigma = \left(1 - \frac{T_-}{T_+}\right)\Delta Q_+$$

5.3.4 Adiabatische Kreisprozesse

Ziel: Konstruktion einer Maschine mit größtmöglichem Wirkungsgrad.

Dazu betrachten wir den sogenannten *Carnot-Prozess* (Sadi Carnot, franz. Physiker; Abb. 5.6). Dabei beschränken wir uns auf die Betrachtung des *reversiblen* Prozesses:

$$Z_0 \rightarrow Z_1 \rightarrow Z_2 \rightarrow Z_3 \rightarrow Z_0$$

I) $Z_0 \rightarrow Z_1$: Das Arbeitssystem Σ wird an eine Arbeitsquelle und ein Wärmebad der Temperatur T_1 gekoppelt, der Prozess verläuft isotherm.

II) $Z_1 \rightarrow Z_2$: Σ bleibt an die Arbeitsquelle gekoppelt, wird jedoch adiabatisch isoliert.

III) $Z_2 \rightarrow Z_3$: Nun wird Σ neben der Arbeitsquelle auch an ein Wärmebad der Temperatur T_2 gekoppelt, der Prozess verläuft wieder isotherm.

IV) $Z_3 \rightarrow Z_0$: Σ bleibt an die Arbeitsquelle gekoppelt, wird jedoch wieder adiabatisch isoliert.

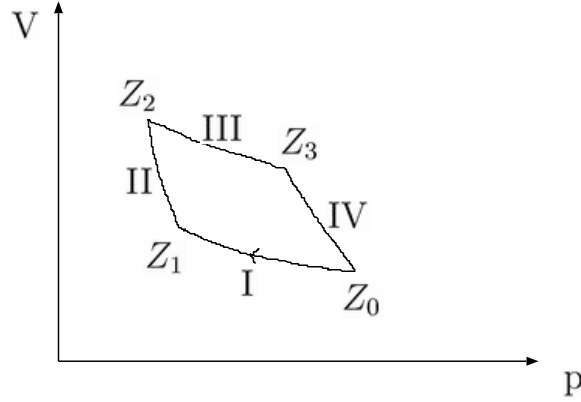


Abbildung 5.6: Carnot-Prozess (für ideales Gas)

Bilanzgleichungen:

Innere Energie:

$$\text{I) } \Delta U_{\Sigma, \text{I}} = \Delta Q_{\Sigma, \text{I}} + \Delta A_{\Sigma, \text{I}} = -T_1 \Delta S_{W_1} + \Delta A_{\Sigma, \text{I}}$$

$$\text{II) } \Delta U_{\Sigma, \text{II}} = \Delta A_{\Sigma, \text{II}}$$

$$\text{III) } \Delta U_{\Sigma, \text{III}} = \Delta Q_{\Sigma, \text{III}} + \Delta A_{\Sigma, \text{III}} = -T_2 \Delta S_{W_2} + \Delta A_{\Sigma, \text{III}}$$

$$\text{IV) } \Delta U_{\Sigma, \text{IV}} = \Delta A_{\Sigma, \text{IV}}$$

Wir betrachten hier einen Kreisprozess, d.h.

$$\sum_{i=\text{I}}^{\text{IV}} \Delta U_{\Sigma, i} = 0$$

Daraus folgt:

$$\Delta A_{\Sigma} = \sum_i \Delta A_{\Sigma, i} = T_1 \Delta S_{W_1} + T_2 \Delta S_{W_2}$$

Entropie:

Bei reversibler Prozessführung findet keine Entropieproduktion statt. (Daher gilt auch in den obigen Gleichungen $\Delta Q_{\Sigma, i} = -T \Delta S_{W_i}$.)

$$\text{I) } \Delta S_{\Sigma, \text{I}} + \Delta S_{W_1} = 0. \text{ (keine Entropieproduktion!)} \quad \text{II) } \Delta S_{\Sigma, \text{II}} = 0, \text{ da } \delta Q = 0 \text{ ist und wiederum keine Entropie produziert werden darf.}$$

$$\text{III) } \Delta S_{\Sigma, \text{III}} + \Delta S_{W_2} = 0.$$

IV) $\Delta S_{\Sigma, IV} = 0$.

Betrachten wir dazu nochmals ganz genau, was reversible Prozessführung heißt: Die Entropieproduktion ist Null. Wenn wir nun mehrere gekoppelte Systeme haben, dann darf folglich in *keinem* Teilsystem Entropie produziert werden. Denn würde in einem Teilsystem Entropie produziert (wohlgemerkt: Das heißt, dass die Entropie von alleine, d.h. ohne Einwirkung von anderen Teilsystemen entsteht!), so müsste in einem anderen Teilsystem Entropie (von alleine!) vernichtet werden. Dies ist allerdings unmöglich, ohne das Postulat 2 des monotonen Wachstums der Entropie zu verletzen. Somit gilt für alle Teilsysteme und für alle Abschnitte des Kreisprozesses, dass die produzierte Entropie gleich Null ist.

Beim Kreisprozess gilt:

$$\sum_i \Delta S_{\Sigma, i} = 0$$

Daraus folgt:

$$\Delta S_{W_1} + \Delta S_{W_2} = 0$$

Das war auch schon intuitiv klar: Wenn keine Entropie produziert werden darf, dann kann es lediglich Entropieflüsse geben. Da die Entropie in der Maschine bei jedem Durchlauf konstant sein soll und die Entropie im Arbeitsreservoir sich ebenfalls nicht ändert, bleibt also nur ein Fluss zwischen den beiden Wärmebädern übrig.

Man erhält somit insgesamt:

$$\begin{aligned} \Delta A_{\Sigma} &= \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) (-\Delta Q_{\Sigma, I}) \\ &= -\eta \Delta Q_{\Sigma, I} \end{aligned}$$

Nun betrachten wir den Fall $T_2 < T_1$, d.h. $\Delta Q_{\Sigma, I} > 0$. Dem System wird Wärme zugeführt; es folgt: $\Delta A_{\Sigma} < 0$, d.h. das System gibt Arbeit ab. Vergleicht man also das Ergebnis des reversiblen Carnot-Prozesses mit der theoretisch größten Arbeitsausbeute (Gleichung 5.1), so sieht man:

Die (reversible) Carnot-Maschine liefert die größtmögliche Arbeitsausbeute.

BEMERKUNG: Alle Prozesse müssen reversibel, also insbesondere quasistatisch ablaufen, da anderenfalls Nicht-Gleichgewichts-Prozesse die Entropie erhöhen. Quasistatisch heißt aber, dass der jeweilige Prozess unendlich lange dauert. Reale Maschinen laufen in endlicher Zeit, sind somit nicht quasistatisch und daher auch nicht reversibel. Es kommt folglich immer zur Entropieproduktion und damit zu einer Erniedrigung des Wirkungsgrads.

5.3.5 Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

Die eben gewonnenen Erkenntnisse lassen sich so formulieren:

2. Hauptsatz der Thermodynamik

Drei äquivalente Formulierungen:

- (i) Eine Wärmekraftmaschine zwischen zwei Wärmebädern hat maximal den Wirkungsgrad $\eta = 1 - \frac{T_-}{T_+}$.
- (ii) Wärme kann nicht von selbst vom kälteren zum heißeren Körper fließen, obwohl dies kein Widerspruch zum ersten Hauptsatz wäre. (Clausius)
- (iii) Es ist unmöglich, eine periodische Maschine zu bauen, die nichts anderes tut, als einem Wärmebad Wärme zu entziehen und dabei Arbeit zu leisten. (Planck, Kelvin)

BEMERKUNGEN:

- Ein Perpetuum Mobile 1.Art, d.h. eine ewig Arbeit leistende Maschine ohne Energiezufuhr, wird durch den ersten Hauptsatz verboten.
- Ein Perpetuum Mobile 2.Art, d.h. eine Maschine, die nichts anderes tut, als Wärme in Arbeit umzuwandeln, wird durch den zweiten Hauptsatz verboten.

Die Aussage (i) haben wir bereits oben gezeigt, im folgenden soll nun die Äquivalenz der anderen Aussagen gezeigt werden.

Die Aussage (ii) folgt direkt aus (i). Denn “von selbst” heißt ohne Arbeitsleistung und ohne Kopplung mit einem dritten Wärmebad. Somit gilt: $\delta Q_+ + \delta Q_- = dU = 0$, da das Gesamtsystem isoliert ist. Ferner gilt:

$$dS = \frac{1}{T_+} \delta Q_+ + \frac{1}{T_-} \delta Q_- \geq 0$$

Daraus folgt:

$$\delta Q_+ \left(\frac{1}{T_+} - \frac{1}{T_-} \right) \geq 0$$

O.B.d.A. sei $T_+ > T_-$. Dann folgt sofort: $\delta Q_+ \leq 0$. Also: Wärme fließt vom wärmeren zum kälteren System.

Aus (ii) folgt aber auch (i), denn: Angenommen, (i) wäre falsch, d.h. es gäbe eine Wärmekraftmaschine mit Wirkungsgrad 1. Betrachte nun zwei Körper mit $T_1 > T_2$, die nicht in direktem thermischem Kontakt stehen. Dann könnte unsere hypothetische Maschine die Wärme, die dem kälteren Körper entströmt,

W_2 . Insgesamt haben wir somit eine periodisch arbeitende Maschine, die pro Umlauf dem Bad die Wärme $|\Delta Q_1| - |\Delta Q_2|$ entzieht und in Arbeit umwandelt. Dies ist ein Widerspruch zu (iii). Intuitiv ist es auch sofort logisch: Man entzieht einem wärmeren System immer mehr Wärme, verrichtet dadurch Arbeit und erwärmt ein kälteres System. Weil sich somit die Temperaturen der beiden Systeme aufeinander zu bewegen und Wärme nicht vom kälteren zum wärmeren Körper fließt, kann man hier gar keinen Kreisprozess konstruieren, es sei denn, man ignoriert (ii).

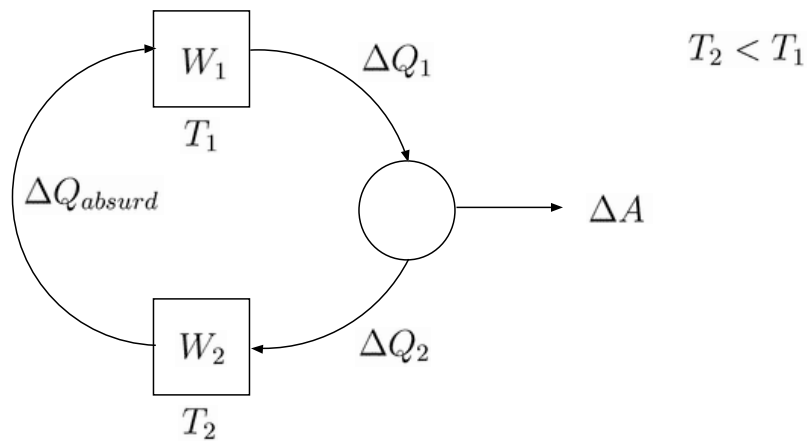


Abbildung 5.8: Nicht erlaubter Kreisprozess

Kapitel 6

Thermodynamische Transformationstheorie

Problem Sowohl Energie- als auch Entropiedarstellung der Fundamentalgleichung hängen nur von extensiven Variablen $\{U, S, V, N_l\}$ ab. Intensive Variablen $\{T, p, \dots\}$ sind wesentlich leichter zu messen, kommen bis jetzt allerdings nur als Ableitungen der Fundamentalgleichung vor.

Frage Wie bekommen wir *Fundamentalgleichungen*, die von den *intensiven Variablen* abhängen?

Lösung Wie wir in Abschnitt 3.3.2 gesehen haben zerstört einfaches Auflösen die Fundamentalität. Eine Ersetzung der Variablen ohne Verlust der Fundamentalität ist mit Hilfe der *Legendre-Transformation* möglich.

6.1 Legendre-Transformation

Gesucht ist eine eindeutige Transformation $\mathcal{T}$

$$\mathcal{T} : U(S) \leftrightarrow (TU)(T), \quad (6.1)$$

die keinen Informationsverlust zur Folge hat, bei der also die Fundamentalität erhalten bleibt.

6.1.1 Variablensubstitution: naiver Weg

In Abschnitt 3.3.2 haben wir bereits gesehen, dass der naive Weg des einfachen AuflöSENS wobei f' invertibel sein soll, nicht zum Ziel führt. Das Vorgehen soll

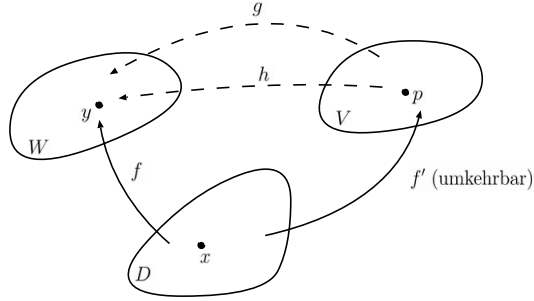


Abbildung 6.1: Situation bei Legendre-Transformation

im folgenden nochmals etwas abstrakter dargestellt werden: Seien also

$$\begin{aligned} f : x &\longmapsto y = f(x), & x \in D, y \in W \\ f' : x &\longmapsto p = f'(x) = y', & x \in D, p \in V. \end{aligned}$$

Hier ist es für das Verständnis vielleicht hilfreich, wenn man gedanklich folgende Ersetzungen macht:

$$\begin{aligned} x &\rightarrow S \\ y &\rightarrow U \\ f(x) &\rightarrow U(S) \\ p &\rightarrow T \\ f'(x) &\rightarrow \frac{\partial U}{\partial S}(S). \end{aligned}$$

Unser Problem spezifiziert sich also auf die Suche nach einer Funktion g , die jedem $p \in V$ ein $y \in W$ zuordnet. Anhand der Abbildung 6.1 kann man g ablesen als:

$$\begin{aligned} g(p) &= f(f'^{-1}(p)) = f \circ f'^{-1}(p) \\ g &= f \circ f'^{-1} \end{aligned}$$

BEISPIEL: $f(x) = C \cdot e^x$

$$p = f'(x) = C \cdot e^x$$

$$x = f'^{-1}(p) = \ln\left(\frac{p}{C}\right)$$

Es ist also

$$g(p) = f \circ f'^{-1}(p) = f\left(\ln\left(\frac{p}{C}\right)\right) = C \cdot e^{\ln(\frac{p}{C})} = p$$

unabhängig von C und damit nicht eindeutig.

BEMERKUNG: Der Informationsverlust lässt sich letztendlich dadurch begründen, dass die Funktion $y = f(x)$ *nicht eindeutig* aus der Differentialgleichung

$$y = f(x(p)) = f(x(y'))$$

hervorgeht. Damit ist dieses naive Vorgehen für unsere Zwecke unbrauchbar und wir suchen weiter nach einer Transformation ohne Informationsverlust.

6.1.2 Legendre-Transformation: richtiger Weg

Wir finden die gleiche Situation wie sie in Abbildung 6.1 dargestellt ist:

$$\begin{aligned} f : x &\longmapsto y = f(x), & x \in D, y \in W \\ f' : x &\longmapsto p = f'(x) = y', & x \in D, p \in V. \end{aligned}$$

Der einzige Unterschied zu der obigen Lösung ist, dass wir für die gesuchte Funktion h einen anderen Ansatz machen:

$$\begin{aligned} h(p) &= f \circ f'^{-1}(p) - p \cdot f'^{-1}(p) \\ h &= f \circ f'^{-1} - \text{id} \cdot f'^{-1} \end{aligned}$$

BEISPIEL: $f(x) = C \cdot e^x$

$$p = f'(x) = C \cdot e^x$$

$$x = f'^{-1}(p) = \ln\left(\frac{p}{C}\right)$$

Es ist also

$$\begin{aligned} h(p) &= f \circ f'^{-1}(p) - \text{id}(p) \cdot f'^{-1}(p) \\ &= f\left(\ln\left(\frac{p}{C}\right)\right) - p \cdot \ln\left(\frac{p}{C}\right) \\ &= p \cdot \left(1 - \ln\left(\frac{p}{C}\right)\right). \end{aligned}$$

Das Ergebnis hängt also von C ab. Damit bildet h Punkte aus V *eindeutig* auf Punkte aus W ab.

BEMERKUNGEN:

- Die Funktionen g und h sind beides Abbildungen von V nach W

$$g, h : V \rightarrow W,$$

der einzige Unterschied ist, dass

- g Punkte aus V in *nicht eindeutiger* Weise auf Punkte in W abbildet.

– h Punkte aus V in *eindeutiger* Weise auf Punkte in W abbildet.

- h heißt *Legendre-Transformierte* von f bezüglich x .

In allgemeiner Form lautet die Definition der Legendre-Transformierten wie folgt:

Legendre-Transformation

Sei $f = f(X_1, \dots, X_n)$ gegebene Funktion.

$Y_i = \frac{\partial f}{\partial X_i}$ auflösbar nach X_i .

$\{X_i\}$ extensive Variablen.

$\{Y_i\}$ intensive Variablen.

Dann heißt die Funktion

$$\begin{aligned} \hat{f}(Y_1, \dots, Y_m, X_{m+1}, \dots, X_n) : &= f(X_1(Y_1, \dots, Y_m, X_{m+1}, \dots, X_n), \dots \\ &\quad \dots, X_m(Y_1, \dots, Y_m, X_{m+1}, \dots, X_n), \\ &\quad X_{m+1}, \dots, X_n) \\ &\quad - \sum_{i=1}^m Y_i \cdot X_i(Y_1, \dots, Y_m, X_{m+1}, \dots, X_n) \end{aligned}$$

Legendre-Transformierte von f bezüglich der Y_i , $i \in \{1, \dots, m\}$.

BEMERKUNGEN:

- Man schreibt auch $\mathcal{L}f \equiv \hat{f}$, damit ist die Legendre-Transformation

$$\mathcal{L} : f(\{X_i\}) \mapsto (\mathcal{L}f)(\{Y_j\}, \{X_k\}) \quad \begin{matrix} i \in \{1, \dots, n\} \\ j \in \{1, \dots, m\} \\ k \in \{m+1, \dots, n\} \end{matrix},$$

die unter (6.1) gesuchte Transformation.

- Die Legendre-Transformation ist *selbstinvers*, das heißt

$$\mathcal{L}(\mathcal{L}f) = f,$$

vorausgesetzt man transformiert beide Male bezüglich der selben Variablen.

- Sind $\{X_i\}$ und $\{X_j\}$ disjunkte Teilmengen der Variablen von f , so gilt:

$$\mathcal{L}_{\{X_i\}}(\mathcal{L}_{\{X_j\}}f) = \mathcal{L}_{\{X_i\} \cup \{X_j\}}f.$$

Das bedeutet, dass die Legendre-Transformation sukzessive ausgeführt werden kann. Außerdem impliziert diese Schreibweise auch schon, dass es

nichts am Ergebnis ändert, wenn man die Reihenfolge der Transformationen vertauscht (über die Ordnung in $\{X_i\}$ bzw. $\{X_j\}$ ist ja nichts ausgesagt).

6.2 Die thermodynamischen Potentiale

Wir wollen nun die *Legendre-Transformation* auf die *Fundamentalrelationen* (FR) anwenden. Dazu gibt es *zwei Möglichkeiten*, da wir sowohl von der *Energie* als auch von der *Entropiedarstellung* ausgehen können (siehe Abbildung 6.2).

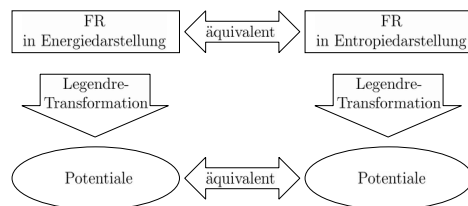


Abbildung 6.2: Zwei Möglichkeiten für die Anwendung der Legendre-Transformation

Wir wählen den Weg über die *Energiedarstellung*. Der Weg über die *Entropiedarstellung* liefert andere, äquivalente Potentiale, die sogenannten *Massieu-Planck-Funktionen*.

6.2.1 Definition der TD-Potentiale

Die Fundamentalrelation $U = U(S, V, N_l)$ hat $L + 2$ Variablen, demnach sind $(2^{L+2} - 1)$ Legendre-Transformationen möglich. Ist $L = 1$ (System hat nur eine Komponente), so gibt es theoretisch 7 Legendre-Transformierte von $U(S, V, N)$, von denen uns aber letztendlich nur 4 interessieren.

Freie Energie F ($S \rightarrow T$)

$$\boxed{F(T, V, N_l) = U - T S} \quad (6.2)$$

Es ist

$$dF = \frac{\partial F}{\partial T} dT + \frac{\partial F}{\partial V} dV + \sum_{l=1}^L \frac{\partial F}{\partial N_l} dN_l. \quad (6.3)$$

Das Differential ergibt sich aber auch aus der rechten Seite von (6.2):

$$\begin{aligned} dF &= dU - T dS - S dT \\ &= T dS - p dV + \sum_{l=1}^L \mu_l dN_l - T dS - S dT \\ &= -S dT - p dV + \sum_{l=1}^L \mu_l dN_l \end{aligned}$$

und aus einem Koeffizientenvergleich mit (6.3) folgt:

$$\begin{aligned} S(T, V, N_l) &= -\frac{\partial F}{\partial T} \\ p(T, V, N_l) &= -\frac{\partial F}{\partial V} \\ \mu_l(T, V, N_l) &= \frac{\partial F}{\partial N_l} \end{aligned}$$

F bleibt homogene Funktion erster Ordnung in den extensiven Variablen V und N_l :

$$F(T, \lambda \cdot V, \lambda \cdot N_l) = \lambda \cdot F(T, V, N_l)$$

Enthalpie H ($V \rightarrow p$)

$$\boxed{H(S, p, N_l) = U + p V} \quad (6.4)$$

Es ist

$$dH = \frac{\partial H}{\partial S} dS + \frac{\partial H}{\partial p} dp + \sum_{l=1}^L \frac{\partial H}{\partial N_l} dN_l. \quad (6.5)$$

Aus der rechten Seite von (6.4) ergibt sich das Differential:

$$dH = T dS + V dp + \sum_{l=1}^L \mu_l dN_l.$$

Durch Vergleich mit (6.5) ergibt sich:

$$\begin{aligned} T(S, p, N_l) &= \frac{\partial H}{\partial S} \\ V(S, p, N_l) &= \frac{\partial H}{\partial p} \\ \mu_l(S, p, N_l) &= \frac{\partial H}{\partial N_l} \end{aligned}$$

Auch bei der Enthalpie bleibt die Homogenität in den extensiven Variablen erhalten:

$$H(\lambda \cdot S, p, \lambda \cdot N_l) = \lambda \cdot H(S, p, N_l).$$

Freie Enthalpie G ($S \rightarrow T$; $V \rightarrow p$)

$$\boxed{G(T, p, N_l) = U - T S + p V} \quad (6.6)$$

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial p} dp + \sum_{l=1}^L \frac{\partial G}{\partial N_l} dN_l \quad (6.7)$$

Es folgt wieder aus der rechten Seite von (6.6):

$$dG = -S dT + V dp + \sum_{l=1}^L \mu_l dN_l$$

Es ergibt sich wieder aus dem Koeffizientenvergleich mit (6.7):

$$\begin{aligned} S(T, p, N_l) &= -\frac{\partial G}{\partial T} \\ V(T, p, N_l) &= \frac{\partial G}{\partial p} \\ \mu_l(T, p, N_l) &= \frac{\partial G}{\partial N_l} \end{aligned}$$

Für die freie Enthalpie bleibt die Homogenität in den N_l :

$$G(T, p, \lambda \cdot N_l) = \lambda \cdot G(T, p, N_l)$$

Großes TD-Potential $\Omega(S \rightarrow T; N \rightarrow \mu)$

$$\Omega(T, V, \{\mu_l\}) = U - T S - \sum_{l=1}^L \mu_l N_l \quad (6.8)$$

$$d\Omega = \frac{\partial \Omega}{\partial T} dT + \frac{\partial \Omega}{\partial V} dV + \sum_{l=1}^L \frac{\partial \Omega}{\partial \mu_l} d\mu_l \quad (6.9)$$

Aus rechter Seite von (6.8):

$$d\Omega = -S dT - p dV - \sum_{l=1}^L N_l d\mu_l$$

Vergleich mit (6.9) ergibt:

$$\begin{aligned} S(T, V, \mu) &= -\frac{\partial \Omega}{\partial T} \\ p(T, V, \mu) &= -\frac{\partial \Omega}{\partial V} \\ N_l(T, V, \mu) &= -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_l} \end{aligned}$$

Die Homogenität in V bleibt erhalten:

$$\Omega(T, \lambda \cdot V, \mu_l) = \lambda \cdot \Omega(T, V, \mu_l)$$

BEMERKUNGEN:

- In der Energiedarstellung haben wir nun insgesamt 5 Potentiale:

$$U, F, H, G, \Omega.$$

Aus S basierend finden sich auch insgesamt 5 Potentiale.

- Wir haben einige Legendre-Transformierte von U nicht betrachtet, nicht weil wir sie nicht brauchen, sondern, weil sie keine sinnvollen Ergebnisse liefern. So sollte z.B. die Legendre-Transformierte $\Theta(T, p, \mu)$ homogen in allen extensiven Variablen sein, sie hängt allerdings nur von intensiven Variablen ab, d.h.

$$\Theta(T, p, \mu) = \lambda \cdot \Theta(T, p, \mu) \quad \forall \lambda \in \mathbb{R},$$

daraus folgt aber, dass $\Theta \equiv 0$ sein muss, also Θ kein sinnvolles Potential darstellt.

Für einfache, einkomponentige Systeme kann man einige Potentiale auch in einer spezielleren Form betrachten:

molare Enthalpie: Für ein einkomponentiges System ist $G = G(T, p, N)$ und aus der Euler-Relation folgt:

$$G = \mu N.$$

Weiter folgt:

$$\begin{aligned}\mu(T, p, N) &= \frac{G(T, p, N)}{N} \\ \mu(T, p, \lambda \cdot N) &= \frac{G(T, p, \lambda \cdot N)}{\lambda \cdot N} \\ &= \frac{\lambda \cdot G(T, p, N)}{\lambda \cdot N} \\ &= \mu(T, p, N),\end{aligned}$$

das heißt also $\mu(T, p, N)$ ist homogen vom Grade Null in N . Es gilt

$$\mu(T, p, \lambda \cdot N) = \mu(T, p, N) \quad \forall \lambda \in \mathbb{R},$$

das bedeutet aber, dass sich das chemische Potential nicht ändert, wenn man die Teilchenzahl eines einkomponentigen Systems ändert, μ ist also unabhängig von N :

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

Somit folgt, dass die N -Abhängigkeit von $G(T, p, N)$ linear sein muss, denn:

$$G(T, p, N) = \mu(T, p) N.$$

Man bezeichnet die auf die Teilchenanzahl bezogene freie Enthalpie

$$\boxed{\mu(T, p) = \frac{G(T, p, N)}{N}} \quad (6.10)$$

als *molare Enthalpie*.

spezifisches großes Potential: Für ein einkomponentiges System ist $\Omega = \Omega(T, V, \mu)$ und die Euler-Relation liefert:

$$\Omega = -pV.$$

Weiter folgt:

$$\begin{aligned}p(T, V, \mu) &= -\frac{\Omega(T, V, \mu)}{V} \\ p(T, \lambda \cdot V, \mu) &= -\frac{\Omega(T, \lambda \cdot V, \mu)}{\lambda \cdot V} \\ &= -\frac{\lambda \cdot \Omega(T, V, \mu)}{\lambda \cdot V} \\ &= p(T, V, \mu)\end{aligned}$$

Das heißt p ist homogene Funktion vom Grade Null in V :

$$p(T, \lambda \cdot V, \mu) = p(T, V, \mu) \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}.$$

Die Schlussfolgerung lautet wie oben, dass sich der Druck p eines einfachen, einkomponentigen Systems nicht ändert, wenn man das Volumen des Systems variiert, d. h. p hängt nicht von V ab:

$$p(T, V, \mu) = p(T, \mu).$$

Die Konsequenz ist dann aber, dass Ω nur linear von V abhängen kann:

$$\Omega(T, V, \mu) = -p(T, \mu) V.$$

Man bezeichnet das auf das Volumen bezogene große TD-Potential

$$\boxed{-p(T, \mu) = \frac{\Omega(T, V, \mu)}{V}} \quad (6.11)$$

als *spezifisches großes Potential*.

BEMERKUNGEN:

- Die Formeln (6.10) und (6.11) geben schon eine physikalische Interpretation für zwei der neuen Potentiale:

$$\begin{array}{rcl} G & \sim & \mu \\ \Omega & \sim & p \end{array}$$

- Die hier gewonnenen Beziehungen werden uns es später erleichtern chemisches Potential und Druck eines Systems zu bestimmen.

Gibbs-Duhem-Relationen

Wie in Abschnitt 3.3.1 bereits angesprochen wurde sind die Gibbs-Duhem-Relationen unabhängig vom verwendeten Potential. Wir wollen nun zeigen, dass die Potentiale der Energiedarstellung alle auf die selbe Gibbs-Duhem-Relation (3.16)

$$0 = S dT - V dp + \sum_{l=1}^L N_l d\mu_l$$

führen.

Freie Energie: Das Differential der Freien Energie lautet:

$$dF = -S dT - p dV + \sum_{l=1}^L \mu_l dN_l, \quad (6.12)$$

desweiteren liefert die Euler-Relation, bzw. folgt aus der Legendre-Transformation:

$$\begin{aligned} F &= U - T S \\ &= (T S - p V + \sum_l \mu_l N_l) - T S \\ &= -p V + \sum_l \mu_l N_l \end{aligned}$$

und damit

$$dF = -p dV - V dp + \sum_l \mu_l dN_l + \sum_l N_l d\mu_l,$$

woraus durch Vergleich mit (6.12) folgt:

$$\begin{aligned} -S dT - p dV + \sum_l \mu_l dN_l &= -p dV - V dp + \sum_l \mu_l dN_l + \sum_l N_l d\mu_l \\ 0 &= S dT - V dp + \sum_l N_l d\mu_l. \end{aligned}$$

Das ist aber gerade die bereits bekannte Gibbs-Duhem-Relation in Energie-Darstellung.

Enthalpie: Das Differential der Enthalpie lautet:

$$dH = T dS + V dp + \sum_l \mu_l dN_l,$$

wie oben folgt aus der Euler-Relation bzw. aus der Legendre-Transformation:

$$\begin{aligned} H &= U + p V \\ &= (T S - p V + \sum_l \mu_l N_l) + p V \\ &= T S + \sum_l \mu_l N_l \end{aligned}$$

und somit

$$dH = T dS + S dT + \sum_l \mu_l dN_l + \sum_l N_l d\mu_l.$$

Schließlich folgt auch hier die Gibbs-Duhem-Relation in Energiedarstellung:

$$\begin{aligned} T dS + V dp + \sum_l \mu_l dN_l &= T dS + S dT + \sum_l \mu_l dN_l + \sum_l N_l d\mu_l \\ 0 &= S dT - V dp + \sum_l N_l d\mu_l \end{aligned}$$

Freie Enthalpie: Das Differential lautet:

$$dG = -S dT + V dp + \sum_l \mu_l dN_l,$$

Wie oben folgt:

$$\begin{aligned} G &= U - T S + p V \\ &= \sum_l \mu_l N_l \end{aligned}$$

und

$$dG = \sum_l \mu_l dN_l + \sum_l N_l d\mu_l.$$

Aus dem Vergleich folgt wieder die bekannte Relation

$$\begin{aligned} -S dT + V dp + \sum_l \mu_l dN_l &= \sum_l \mu_l dN_l + \sum_l N_l d\mu_l \\ 0 &= S dT - V dp + \sum_l N_l d\mu_l. \end{aligned}$$

Großes TD-Potential: Das Differential lautet:

$$d\Omega = -S dT - p dV - \sum_l N_l d\mu_l,$$

Wie oben folgt:

$$\begin{aligned} \Omega &= U - T S - \sum_l \mu_l N_l \\ &= -p V \end{aligned}$$

und

$$d\Omega = -p dV - V dp.$$

Aus dem Vergleich folgt wieder die bekannte GD-Relation

$$\begin{aligned} -S dT - p dV - \sum_l N_l d\mu_l &= -p dV - V dp \\ 0 &= S dT - V dp + \sum_l N_l d\mu_l. \end{aligned}$$

6.2.2 Extremalprinzipien und Physikalische Bedeutung der TD-Potentiale

Ziele

- Klärung der physikalischen Bedeutung der neuen Potentiale.
- Lösung des Grundproblems der TD in neuen Variablen.

6.2.2.1 Homogene Systeme und physikalische Bedeutung der Potentiale

Wie bereits herausgestellt wurde, gilt für quasistatische Prozessführung:

$$\begin{aligned}\delta Q &= T dS \\ \delta A_R &= p dV \\ \delta A_C &= \sum_l \mu_l dN_l,\end{aligned}$$

wobei $\delta A = \delta A_R + \delta A_C$.

Innere Energie $U(S, V, N_l)$

$$\begin{aligned}dU &= T dS - p dV + \sum_{l=1}^L \mu_l dN_l \\ &= \delta Q + \delta A\end{aligned}$$

Falls $dS = 0$, ist auch $\delta Q = 0$, d.h. es handelt sich um einen adiabatischen Prozess; und $dU = \delta A$.

Für einen *quasistatischen* Prozess in einem *adiabatisch* abgeschlossenen System ist die Änderung der Inneren Energie gleich der am bzw. vom System verrichteten *Arbeit*.

$$dU = \delta A$$

Freie Energie $F(T, V, N_l)$

$$\begin{aligned}dF &= -S dT - p dV + \sum_l \mu_l dN_l \\ &= -S dT + \delta A\end{aligned}$$

Falls $dT = 0$, ist auch $-S dT = 0$, d.h. es handelt sich um eine *isotherme* Zustandsänderung; und $dF = \delta A$.

Für einen *quasistatischen* Prozess in einem *thermisch* abgeschlossenen System ist die Änderung der Freien Energie gleich der am bzw. vom System verrichteten *Arbeit*.

$$dF = \delta A$$

Enthalpie $H(S, p, N_l)$

$$\begin{aligned} dH &= T dS + V dp + \sum_{l=1}^L \mu_l dN_l \\ &= \delta Q + V dp + \delta A_C \end{aligned}$$

Falls $dp = 0 = dN_l$, so ist auch $V dp = 0 = \delta A_C$, es handelt sich um eine *isobare, abgeschlossene Zustandsänderung*; und $dH = \delta Q$.

Für einen *quasistatischen, isobaren* Prozess in einem *abgeschlossenen* System ist die Änderung der Enthalpie gleich der zu- bzw. abgeflossenen *Wärme*.

$$dH = \delta Q$$

Freie Enthalpie $G(T, p, N_l)$

$$\begin{aligned} dG &= -S dT + V dp + \sum_{l=1}^L \mu_l dN_l \\ &= -S dT + V dp + \delta A_C \end{aligned}$$

Falls $dT = 0 = dp$, so ist auch $-S dT = 0 = V dp$, es handelt sich also um eine *isotherme, isobare Zustandsänderung*; und $dG = \delta A_C$.

Für einen *quasistatischen, isothermen, isobaren* Prozess ist die Änderung der Enthalpie gleich der am bzw. vom System verrichteten *chemischen Arbeit*.

$$dG = \delta A_C$$

Großes Thermodynamisches Potential $\Omega(T, V, \mu_l)$

$$\begin{aligned} d\Omega &= -S dT - p dV - \sum_{l=1}^L N_l d\mu_l \\ &= -S dT + \delta A_R - \sum_{l=1}^L N_l d\mu_l \end{aligned}$$

Falls $dT = 0 = d\mu_l$, so ist auch $-S dT = 0 = \sum_l N_l d\mu_l$, es handelt sich also um eine *isotherme Zustandsänderung*, bei der das chemische Potential konstant

bleibt, das heißt, das System befindet sich im chemischen Gleichgewicht¹; und $d\Omega = \delta A_R$.

Für einen *quasistatischen, isothermen* Prozess, bei dem das *chemische Potential konstant* bleibt, ist die Änderung des großen TD-Potentials gleich der am bzw. vom System verrichteten *mechanischen Arbeit*.

$$d\Omega = \delta A_R$$

6.2.2.2 Zusammengesetzte Systeme und Extremalprinzipien

Entropie S : Maximalprinzip

Schon in Postulat 3 haben wir folgendes Maximalprinzip für die Entropie festgehalten:

Von allen Zuständen eines *isolierten* Systems, die mit den vorgegebenen Hemmungen verträglich sind, ist derjenige der Endzustand eines Ausgleichsprozesses (Gleichgewichtszustand), für den die *Entropie S maximal* wird.

Man kann auch kurz schreiben:

$$\left. \begin{array}{l} dU = 0 \\ dV = 0 \\ dN = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \text{Entropie maximal im TD-Gleichgewicht}$$

Innere Energie U : Minimalprinzip

Von allen Zuständen eines *abgeschlossenen, starren* Systems, die mit den vorgegebenen Hemmungen verträglich sind, ist derjenige der Endzustand eines *isentropen* Ausgleichsprozesses, für den die *Innere Energie U minimal* wird.

$$\left. \begin{array}{l} dS = 0 \\ dV = 0 \\ dN = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \text{Innere Energie minimal im TD-Gleichgewicht}$$

Freie Energie F : Minimalprinzip

In einem *abgeschlossenen, dynamisch abgeschlossenen* (= starren) System verlaufen alle *isothermen* Ausgleichsprozesse, die mit den inneren Hemmungen verträglich sind, so, dass die *Freie Energie* im Gleichgewichtszustand *minimal* wird.

¹Das muss nicht bedeuten, dass keine Reaktionen stattfinden, es heißt nur, dass von jeder Teilchensorte zu jeder Zeit gleich viele Teilchen erzeugt werden, wie in der gleichen Zeit vernichtet werden. Gleichgewicht kann in diesem Zusammenhang also durchaus auch "dynamisches Gleichgewicht" heißen.

$$\left. \begin{array}{l} dT = 0 \\ dV = 0 \\ dN = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \text{Freie Energie minimal im TD-Gleichgewicht}$$

Enthalpie H : Minimalprinzip

In einem *abgeschlossenen* System verlaufen alle *isobaren*, *isentropen* Ausgleichsprozesse, die mit inneren Hemmungen verträglich sind, so, dass die *Enthalpie* im Gleichgewichtszustand *minimal* wird.

$$\left. \begin{array}{l} dS = 0 \\ dp = 0 \\ dN = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \text{Enthalpie minimal im TD-Gleichgewicht}$$

Freie Enthalpie G : Minimalprinzip

In einem *abgeschlossenen* System verlaufen alle *isobaren*, *isothermen* Ausgleichsprozesse, die mit den inneren Hemmungen verträglich sind, so, dass die *Freie Enthalpie* im Gleichgewichtszustand *minimal* wird.

$$\left. \begin{array}{l} dT = 0 \\ dp = 0 \\ dN = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \text{Freie Enthalpie minimal im TD-Gleichgewicht}$$

Großes TD-Potential Ω : Minimalprinzip

In einem *starren* System, mit *konstantem chemischem Potential* verlaufen alle *isothermen* Ausgleichsprozesse, die mit den inneren Hemmungen verträglich sind, so, dass im Gleichgewichtszustand das *Große Thermodynamische Potential* *minimal* wird.

$$\left. \begin{array}{l} dT = 0 \\ dV = 0 \\ d\mu_i = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \text{Freie Enthalpie minimal im TD-Gleichgewicht}$$

BEWEIS DER EXTREMALPRINZIPIEN:

von S : Das Maximalprinzip von S folgt direkt aus Postulat 3 (S. 25).

von U : Das System Σ sei an eine Wärmequelle W angeschlossen; W und Σ befinden sich im isolierten System $\tilde{\Sigma}$ (siehe Abbildung 6.3 a). Es gilt also:

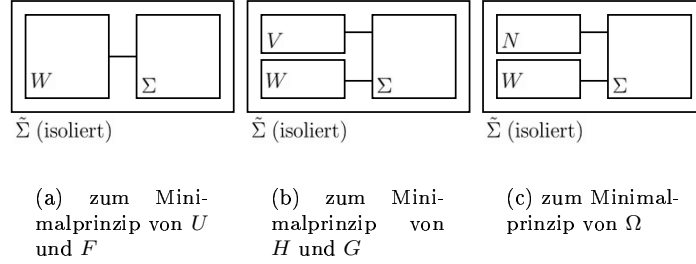


Abbildung 6.3: Skizzen zum Beweis der Minimalprinzipien

- W kann nur Wärme mit Σ austauschen. Es muss allerdings nicht zwingend $T_W = T_\Sigma$ vorausgesetzt werden.
- $S_\Sigma = \text{const.}$ ($\Rightarrow dS = 0$ während Zustandsänderung)
- $V_\Sigma = \text{const.} \wedge N_\Sigma = \text{const.} \Rightarrow \Delta A_\Sigma = 0$

Nun gilt:

$$\begin{aligned}
 \Delta S_W &= \frac{1}{T_W} \Delta Q_w \\
 &= -\frac{1}{T_W} \Delta Q_\Sigma \\
 &= -\frac{1}{T_W} \Delta U_\Sigma,
 \end{aligned}$$

da $\Delta A_\Sigma = 0$. $\tilde{\Sigma}$ ist isoliert, d.h. $\tilde{S}$ ist im TD-Gleichgewicht maximal, d.h. die Änderung von $\tilde{S}$ ist maximal positiv:

$$\begin{aligned}
 \Delta \tilde{S} &= \Delta S_\Sigma + \Delta S_W \\
 &= \Delta S_W \\
 &= -\frac{1}{T_W} \Delta U_\Sigma,
 \end{aligned}$$

das hat aber zur Folge, dass die Änderung der Inneren Energie in Σ maximal negativ sein muss, was wiederum bedeutet, dass U_Σ den für diese Zustandsänderung kleinstmöglichen Wert annimmt. U_Σ erfüllt ein Minimalprinzip.

qed.

von F : Das System Σ sei wieder an eine Wärmequelle W gekoppelt; W und Σ befinden sich im isolierten System $\tilde{\Sigma}$ (siehe Abbildung 6.3a). Es gilt:

- W kann nur Wärme mit Σ austauschen.
- $T_W = T_\Sigma = \text{const.}$
- $V_\Sigma = \text{const.} \wedge N_\Sigma = \text{const.} \Rightarrow \Delta A_\Sigma = 0$

Es ist nun

$$\begin{aligned}
 \Delta \tilde{S} &= \Delta S_W + \Delta S_\Sigma \\
 &= \frac{1}{T_W} \Delta Q_W + \Delta S_\Sigma \\
 &= -\frac{1}{T_W} \Delta Q_\Sigma + \Delta S_\Sigma \\
 &= -\frac{1}{T_\Sigma} \Delta U_\Sigma + \Delta S_\Sigma \\
 T_\Sigma \Delta \tilde{S} &= -(\Delta U_\Sigma - T_\Sigma \Delta S_\Sigma) \\
 &= -\Delta F_\Sigma
 \end{aligned}$$

da $\Delta A_\Sigma = 0$ und $T_W = T_\Sigma = \text{const.}$, ferner wurde verwendet, dass $F = U - TS$ ist.

Da $\tilde{\Sigma}$ isoliert ist, ist $\tilde{S}$ wieder maximal, und $\Delta \tilde{S}$ maximal positiv. Dann folgt, dass ΔF maximal negativ ist, und somit F wieder den bei diesem Prozess kleinstmöglichen Wert annimmt. F erfüllt ein Minimalprinzip.

qed.

von H : Das System Σ sei nun an eine Wärme- und Volumenquelle W, V gekoppelt; W, V und Σ seien alle Teilsysteme eines isolierten Systems $\tilde{\Sigma}$ (siehe Abbildung 6.3 c). Es gilt nun:

- W, V können nur Wärme bzw. Volumen mit Σ austauschen ($p_V = p_\Sigma$; $T_W = T_\Sigma$ muss aber nicht erfüllt sein).
- $S_\Sigma = \text{const.} \Rightarrow \Delta S_\Sigma = 0$
- $N_\Sigma = \text{const.} \Rightarrow \Delta (A_C)_\Sigma = 0$
- $p_V = p_\Sigma = \text{const.}$

Nun ist wieder, wegen $\Delta S_\Sigma = 0$:

$$\Delta \tilde{S} = \Delta S_W,$$

ferner gilt:

$$\begin{aligned}
 \Delta S_W &= \frac{1}{T_W} \Delta Q_w \\
 &= -\frac{1}{T_W} \Delta Q_\Sigma \\
 &= -\frac{1}{T_W} (\Delta U_\Sigma - \Delta (A_R)_\Sigma) \\
 &= -\frac{1}{T_W} (\Delta U_\Sigma + p_\Sigma \Delta V_\Sigma) \\
 &= -\frac{1}{T_W} \Delta H_\Sigma.
 \end{aligned}$$

Hierbei wurde benutzt, dass $H = U + pV$ und $\Delta p_\Sigma = 0$ ist.

Da $\tilde{\Sigma}$, wie oben, isoliert ist, ist $\tilde{S}$ im Gleichgewicht wieder maximal, d.h. $\Delta \tilde{S} = \Delta S_W$ ist maximal positiv. Dann folgt aber, dass ΔH_Σ maximal negativ sein muss. H_Σ nimmt also den für diese Zustandsänderung kleinstmöglichen Wert an. H erfüllt ein Minimalprinzip.

qed.

von G: Das System Σ wird wieder an eine Wärmequelle W und eine Volumenquelle V gekoppelt; Σ , V und W sind wieder einzige Teilsysteme des isolierten Systems $\tilde{\Sigma}$ (siehe Abbildung 6.3 b). Es gilt

- V kann nur Volumen mit Σ austauschen ($p_V = p_\Sigma$).
- W kann nur Wärme mit Σ austauschen ($T_W = T_\Sigma$).
- $N_\Sigma = \text{const.} \Rightarrow \Delta (A_C)_\Sigma = 0$
- $T_W = T_\Sigma = \text{const.}$
- $p_V = p_\Sigma = \text{const.}$

Weiter gilt:

$$\begin{aligned}
 \Delta \tilde{S} &= \Delta S_W + \Delta S_\Sigma \\
 &= \frac{1}{T_W} \Delta Q_W + \Delta S_\Sigma \\
 &= -\frac{1}{T_W} (\Delta Q_\Sigma - T_\Sigma \Delta S_\Sigma) \\
 &= -\frac{1}{T_W} (\Delta U_\Sigma - \Delta A_\Sigma - T_\Sigma \Delta S_\Sigma) \\
 &= -\frac{1}{T_W} (\Delta U_\Sigma + p \Delta V_\Sigma - T_\Sigma \Delta S_\Sigma) \\
 &= -\frac{1}{T_W} \Delta G_\Sigma.
 \end{aligned}$$

Da nun wieder $\tilde{S}$ im Gleichgewicht maximal wird, muss $\Delta\tilde{S}$ maximal positiv sein, das hat zur Folge, dass ΔG_Σ im Gleichgewichtszustand maximal negativ ist, und G_Σ somit den kleinstmöglichen Wert annimmt. G_Σ erfüllt ein Minimalprinzip.

qed.

von Ω : Sei Σ an eine Wärmequelle W und eine Teilchenquelle N angeschlossen. Σ , W und N bilden zusammen das isolierte System $\tilde{\Sigma}$ (siehe Abbildung 6.3 c). Es gilt:

- Σ kann mit W nur Wärme und mit N nur Teilchen (also chemische Arbeit) austauschen ($T_W = T_\Sigma$; $\mu_N = \mu_\Sigma$).
- $V_\Sigma = \text{const.} \Rightarrow \Delta(A_R)_\Sigma = 0$

Nun gilt weiter:

$$\begin{aligned}
 \Delta\tilde{S} &= \Delta S_W + \Delta S_\Sigma \\
 &= \frac{1}{T_W} \Delta Q_W + \Delta S_\Sigma \\
 &= -\frac{1}{T_\Sigma} \Delta Q_\Sigma + \Delta S_\Sigma \\
 &= -\frac{1}{T_\Sigma} (\Delta U_\Sigma - \Delta A_\Sigma - T_\Sigma \Delta S_\Sigma) \\
 &= -\frac{1}{T_\Sigma} (\Delta U_\Sigma - \mu_\Sigma \Delta N_\Sigma - T_\Sigma \Delta S_\Sigma) \\
 &= -\frac{1}{T_\Sigma} \Delta \Omega_\Sigma.
 \end{aligned}$$

Im Gleichgewichtszustand gilt wieder folgende Argumentationskette:

- $\tilde{S}$ wird maximal.
- $\Delta\tilde{S}$ wird maximal positiv.
- $\Delta\Omega_\Sigma$ muss maximal negativ werden.
- Ω_Σ erreicht kleinstmöglichen Wert im TD-Gleichgewicht.
- Ω_Σ erfüllt Minimalprinzip.

qed.

BEMERKUNGEN:

- Die manchmal geforderte Konstanz einer intensiven Zustandsgröße kann immer durch ein Bad der dazu konjugierten extensiven Zustandsgröße erreicht werden.

- Die Begriffe “Bad” und “Quelle” verschwimmen in dieser Art von Beweisführung etwas, denn auf der einen Seite macht z.B. ein Wärmebad in einem isolierten System wenig Sinn, da man damit die *Energieerhaltung* ohnehin aufgibt. Auf der anderen Seite kann eine Wärmequelle im System nicht ohne weiteres die *Konstanz der Temperatur* in einem anderen Teilsystem garantieren. Man kann sich hier damit behelfen, dass man in der obigen Beweisführung immer dort, wo die Konstanz einer intensiven Variable gefordert wird, eine *hinreichend große Quelle* in das isolierte System einbaut.
- Unter der Voraussetzung des Maximalprinzips für S (aus Postulat 3) und des Minimalprinzips für die innere Energie, das schon aus der klassischen Mechanik bekannt ist (“Ein System nimmt immer den für sich energetisch günstigsten Zustand ein”), kann man die restlichen Minimalprinzipien auch auf eine kürzere Weise über eine Art Kurvendiskussion herleiten, diese Art soll hier anhand der freien Energie veranschaulicht werden:

- Voraussetzungen: $dT = 0$, $dV = 0$, $dN = 0$ während des gesamten TD-Prozesses, das heißt:

$$\begin{aligned} T &= \text{const.} \\ V &= \text{const.} \\ N &= \text{const.} \end{aligned}$$

- Damit folgt:

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN = 0$$

während des ganzen Prozesses. F erfüllt also ein Extremalprinzip.

- Die zweite Ableitung ist:

$$\begin{aligned} d^2 F &= \underbrace{d^2 U}_{>0} - S \underbrace{d^2 T}_{=0} - 2 dS \underbrace{dT}_{=0} - T \underbrace{d^2 S}_{<0} \\ &> 0 \end{aligned}$$

im TD-Gleichgewicht. F erfüllt also ein Minimalprinzip, da die erste Ableitung verschwindet und die zweite Ableitung positiv ist. Dies ist konform zu dem oben über Systembetrachtungen hergeleiteten Ergebnis.

Die obigen Minimalprinzipien für die TD-Potentiale in Energiedarstellung können auch in einem allgemeinen *TD-Minimalprinzip* zusammengefasst werden.

TD-Minimalprinzip

Gegeben sei ein zusammengesetztes System Σ mit den *äußeren, extensiven* Variablen $X_1^\Sigma, \dots, X_n^\Sigma$. Es sei an *Bäder* der Größen $X_1^B, \dots, X_m^B$ gekoppelt, die damit die *intensiven Größen* $Y_1^\Sigma, \dots, Y_m^\Sigma$ des Systems an die intensiven Größen $Y_1^B, \dots, Y_m^B$ der Bäder angleichen und dann *konstant* halten

$$Y_i^\Sigma = Y_i^B = \text{const.} \quad \forall i \in \{1, \dots, m\} .$$

Das System sei bezüglich der extensiven Variablen $X_{m+1}^\Sigma, \dots, X_n^\Sigma$ *abgeschlossen*. Dann führt der *Ausgleichsprozess* zu demjenigen *Endzustand*, für den das *TD-Potential*

$$\Phi(Y_1^\Sigma, \dots, Y_m^\Sigma, X_{m+1}^\Sigma, \dots, X_n^\Sigma)$$

minimal wird.

6.3 Nähere Untersuchung der wichtigsten Potentiale

In diesem Abschnitt wollen wir nun einige Eigenschaften der wichtigsten TD-Potentiale näher untersuchen und beweisen.

Für *reversible* Prozesse in *adiabatisch isolierten* Systemen Σ gilt:

$$\Delta U_\Sigma = \Delta A_\Sigma .$$

Denn

$$\Delta U_\Sigma = \underbrace{\Delta Q_\Sigma}_{=0} + \Delta A_\Sigma = \Delta A_\Sigma$$

qed.²

Für *reversible* Prozesse, die *isotherm* ablaufen gilt:

$$\Delta A_\Sigma = \Delta F_\Sigma \quad (6.13)$$

BEWEIS: Betrachte wieder ein System Σ , das an eine hinreichend große Wärmequelle (Wärmebad) W und eine Arbeitsquelle A angeschlossen

²Es müssen tatsächlich die adiabatisch isolierten Wände *und* Reversibilität vorausgesetzt werden, da neben dem Fluss von Wärme durch die Wände auch die Wärmeproduktion im System unterdrückt werden muss, damit $\Delta Q_\Sigma = 0$.

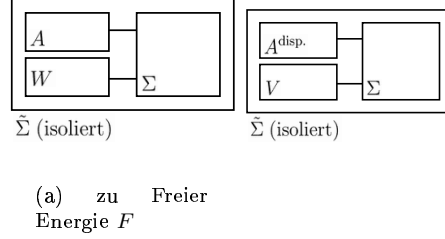


Abbildung 6.4: Skizzen zu den Beweisen

ist. Σ , W und A sind Teilsysteme eines isolierten Systems $\tilde{\Sigma}$ (siehe Abbildung 6.4 a). Es gilt, weil $\tilde{\Sigma}$ isoliert ist:

$$\begin{aligned}
 0 = \Delta \tilde{U} &= \Delta U_W + \Delta U_A + \Delta U_\Sigma \\
 &= \Delta Q_W + \Delta A_A + \Delta U_\Sigma \\
 &= -\Delta Q_\Sigma - \Delta A_\Sigma + \Delta U_\Sigma
 \end{aligned}$$

und weiter, weil der Prozess reversibel ist:

$$\begin{aligned}
 0 = \Delta \tilde{S} &= \Delta S_W + \Delta S_A + \Delta S_\Sigma \\
 &= \Delta S_W + \Delta S_\Sigma \\
 &= \frac{1}{T_W} \Delta Q_W + \Delta S_\Sigma \\
 &= -\frac{1}{T_\Sigma} \Delta Q_\Sigma + \Delta S_\Sigma \\
 0 &= -\Delta Q_\Sigma + T_\Sigma \Delta S_\Sigma.
 \end{aligned}$$

Setzt man beide Nullen gleich, so folgt:

$$\begin{aligned}
 -\Delta Q_\Sigma - \Delta A_\Sigma + \Delta U_\Sigma &= -\Delta Q_\Sigma + T_\Sigma \Delta S_\Sigma \\
 \Delta A_\Sigma &= \Delta U_\Sigma - T_\Sigma \Delta S_\Sigma.
 \end{aligned}$$

qed.

Für *reversible* Prozesse, die *isobar* und *adiabatisch* ablaufen gilt:

$$\Delta A_\Sigma^{\text{disp.}} = \Delta H_\Sigma \quad (6.14)$$

BEWEIS: Betrachte wieder ein System Σ , das an eine Volumenquelle V und eine disponible Arbeitsquelle $A^{\text{disp.}}$ angeschlossen ist. Mit *disponibler Arbeit* meint man dabei alle Arbeitsflüsse, die keine Volumenänderung zur Folge haben. Σ , V und $A^{\text{disp.}}$ sind Teilsysteme eines

isolierten Systems $\tilde{\Sigma}$ (siehe Abbildung 6.4 b). Man spaltet in obigem System also gewissermaßen die Volumenarbeit von der restlichen Arbeit ab und betrachtet diese gesondert. Es gilt, weil $\tilde{\Sigma}$ isoliert ist:

$$\begin{aligned}
 0 = \Delta \tilde{U} &= \Delta U_V + \Delta U_{A^{\text{disp.}}} + \Delta U_{\Sigma} \\
 &= \Delta A_V + \Delta A^{\text{disp.}} + \Delta U_{\Sigma} \\
 &= -p \Delta V_V - \Delta A_{\Sigma}^{\text{disp.}} + \Delta U_{\Sigma} \\
 &= p \Delta V_{\Sigma} - \Delta A_{\Sigma}^{\text{disp.}} + \Delta U_{\Sigma}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow \Delta A_{\Sigma}^{\text{disp.}} &= \Delta U_{\Sigma} + p \Delta V_{\Sigma} \\
 &= \Delta H_{\Sigma}
 \end{aligned}$$

qed.

Osmotischer Druck

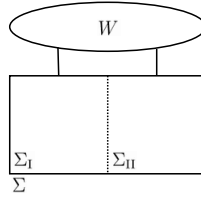


Abbildung 6.5: Skizze zum Osmotischen Druck

Betrachte ein System Σ , das durch eine semipermeable³ Wand in zwei Teilsysteme Σ_I und Σ_{II} aufgeteilt ist. Σ_I und Σ_{II} seien an das selbe Wärmebad angeschlossen, haben also gleiche Temperatur (siehe Abbildung 6.5). Es gilt:

- $T_I = T_{II} = T_W$
- $V_I = \text{const.}, V_{II} = \text{const.}$
- $N_I^l = \text{const.} \wedge N_{II}^l = \text{const.} \quad \forall l \in \{2, \dots, L\}$
- $N_I^1 + N_{II}^1 = N^1 = \text{const.}$

³semipermeabel = für eine Teichensorte durchlässig

Wegen der verwendeten Variablen bietet sich zur Beschreibung die Freie Energie $F(T, V, N_l)$ an. Im Gleichgewicht ist F minimal, d. h.:

$$\begin{aligned} 0 = dF &= \left(\frac{\partial F_I}{\partial N_I^1} + \frac{\partial F_{II}}{\partial N_I^1} \right) dN_I^1 \\ &= \left(\frac{\partial F_I}{\partial N_I^1} - \frac{\partial F_{II}}{\partial N_{II}^1} \right) dN_I^1 \\ &= (\mu_I^1 + \mu_{II}^1) dN_I^1 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \mu_I^1(T, V_I, N_I^1, N_I^l) = \mu_{II}^1(T, V_{II}, N^1 - N_I^1, N_{II}^l) \quad \forall l \in \{2, \dots, L\} \quad (6.15)$$

Es kommt also zum Ausgleich des chemischen Potentials der ersten Komponente (für diese war ja die Wand durchlässig). Aus (6.15) kann man nun die freien TD-Größen N_I^1 und N_{II}^1 im Gleichgewichtszustand bestimmen. Damit sind alle relevanten TD-Größen der beiden Teilsysteme bestimmt, also auch p . Man definiert den *osmotischen Druck* als:

$$\Delta p = p_I(T, V_I, N_I^l) - p_{II}(T, V_{II}, N_{II}^l) \quad (l = 1, \dots, L) \quad (6.16)$$

BEMERKUNG: Für einkomponentige Systeme gibt es keinen osmotischen Druck, denn auf Seite 80 wurde bereits hergeleitet, dass das chemische Potential einkomponentiger Systeme μ (= molare Enthalpie) nicht von der Teilchenzahl N abhängt

$$\mu = \mu(T, p).$$

Löst man diese Gleichung nach $p(T, \mu)$ auf, so sieht man sofort ein, dass der Druck p in beiden Systemen bereits durch die alleinige Angabe von Temperatur T und chemischem Potential μ bestimmt ist. Da aber nach Voraussetzung $T_I = T_{II}$ gilt, und nach Formel (6.15) auch die chemischen Potentiale in beiden Teilsystemen gleich sind, folgt sofort:

$$p_I(T_I, \mu_I) = p_{II}(T_{II}, \mu_{II})$$

und damit

$$\Delta p = p_I - p_{II} = 0.$$

Joule-Thomson-Effekt

Betrachte ein System, das durch ein Reduzierventil R in zwei Teilsysteme geteilt ist. Beide Systeme seien ferner an den Außenseiten durch jeweils einen Kolben begrenzt. Die Kolben werden so bewegt, dass $p_I = \text{const.}$, $p_{II} = \text{const.}$ und $p_I > p_{II}$ gilt. Die Gesamtanordnung sei adiabatisch abgeschlossen (siehe Abbildung 6.6 a). Das Reduzierventil hat dabei die Aufgabe den Prozess soweit zu verlangsamen, dass die Bewegung der Kolben quasistatisch erfolgen kann.

Man betrachte nun den quasistatischen Prozess, der folgenden Anfangs- und Endzustand des Systems verbindet:

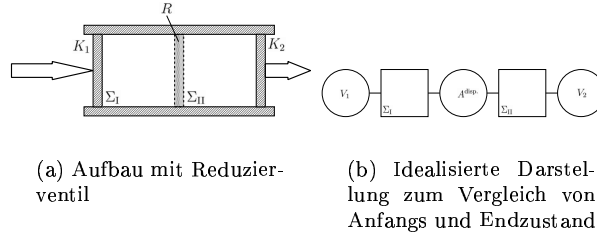


Abbildung 6.6: Skizzen zum Joule-Thomson-Effekt

Anfang: $V_I = V^a$; $N_I = N$ $V_{II} = 0$; $N_{II} = 0$

Ende: $V_I = 0$; $N_I = 0$ $V_{II} = V^e$; $N_{II} = N$

Während des Prozesses findet im Reduzierventil ein Nichtgleichgewichtsprozess statt, der mit einer Entropieproduktion verbunden ist. Einen solchen Prozess können wir nicht beschreiben, wir müssen uns deshalb auf einen Vergleich von Anfangs- und Endzustand beschränken. Dazu wird das System idealisiert, wie es in Abbildung 6.6 b zu sehen ist. Σ_I wird an eine Volumenquelle V_I angeschlossen, und ist über eine dispositive Arbeitsquelle $A^{\text{disp.}}$ mit dem System Σ_{II} verbunden, das seinerseits wieder Volumenarbeit an der Volumenquelle V_{II} verrichten kann. Σ_I und Σ_{II} sind in dieser Idealisierung offensichtlich adiabatisch abgeschlossen. Folglich gilt für die Volumenarbeit, die durch Σ_I reversibel in dispositive Arbeit umgewandelt wird, nach (6.14):

$$\Delta A_{A^{\text{disp.}}} = -\Delta A_{\Sigma_I} = -\Delta H_I.$$

Die gleiche Arbeit wird von $A^{\text{disp.}}$ reversibel an Σ_{II} weitergeleitet, das bedeutet:

$$\Delta A_{A^{\text{disp.}}} = -\Delta A_{\Sigma_{II}} = -\Delta H_{II}.$$

Da im Anfangszustand $N_{II} = 0$, und wegen der Homogenität von $H(S, p, N)$ ist $H_{II}^a = 0$. Entsprechend ist $H_I^e = 0$. Das bedeutet aber, dass

$$\Delta H_I = H_I^a \quad \text{und} \quad \Delta H_{II} = H_{II}^e$$

sein muss. Nach obiger Überlegung ist also

$$H_I^a = H_{II}^e. \quad (6.17)$$

Daraus lässt sich nun der Unterschied in der Entropie ΔS zwischen Anfangs- und Endzustand bestimmen, ist nämlich $H = H(S, p, N)$ bekannt, so lässt sich aus

$$H(S^a, p_I, N) = H(S^e, p_{II}, N)$$

$\Delta S = S^e - S^a$ berechnen.

Für eine technische Anwendung ist jedoch nicht die Entropieänderung, sondern Temperaturänderung ΔT interessant. Um nun ΔT aus (6.17) berechnen zu können, müssen wir die Enthalpie H als Funktion von T ausdrücken: $H = H(T, p, N)$, dazu betrachten wir die Legendre-Transformationen von H und G , es ist

$$\begin{aligned} H &= U + pV \\ G &= U + pV - TS \\ &= H - TS. \end{aligned}$$

Mit $S(T, p, N) = -\frac{\partial G}{\partial T}(T, p, N)$ folgt dann

$$\begin{aligned} H(T, p, N) &= G(T, p, N) + TS(T, p, N) \\ &= G(T, p, N) - T \frac{\partial G}{\partial T}(T, p, N). \end{aligned}$$

Im Gegensatz zu $H(S, p, N)$ ist $H(T, p, N)$ *nicht fundamental*. Der Vorteil ist aber, dass für $H(T, p, N)$ weiterhin (6.17) gilt:

$$H(T^a, p_I, N) = H(T^e, p_{II}, N).$$

Um nun aber genauere Informationen über die Temperaturentwicklung zu erhalten, ist eine differentielle Betrachtung des Prozesses sehr hilfreich. Betrachtet man den Druckunterschied $\Delta p = p_{II} - p_I < 0$ als infinitesimal, so ergibt sich bei konstanter Teilchenzahl und Enthalpie

$$dT = \left(\frac{dT}{dp} \right)_{H, N} dp$$

mit dem *Joule-Thomson-Koeffizient* $\left(\frac{dT}{dp} \right)_{H, N}$, dieser lässt sich aus $H(T, p, N)$

bestimmen⁴:

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_{H,N} = -\frac{\left(\frac{dH}{dp}\right)_{T,N}}{\left(\frac{dH}{dT}\right)_{p,N}}. \quad (6.18)$$

Man erhält somit

$$\begin{aligned} \left(\frac{dH}{dp}\right)_{T,N} &= \frac{\partial G}{\partial p} - T \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \\ &= V - T \left(\frac{dV}{dT}\right)_{p,N} \end{aligned} \quad (6.19)$$

und

$$\begin{aligned} \left(\frac{dH}{dT}\right)_{p,N} &= \frac{\partial G}{\partial T} - 1 \cdot \frac{\partial G}{\partial T} - T \cdot \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \\ &= T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \\ &= \left(\frac{T dS}{dT}\right)_{p,N} \end{aligned} \quad (6.20)$$

Der Differentialquotient $\left(\frac{dV}{dT}\right)_{p,N}$ in (6.19) sagt uns nun, wie sich das Volumen der Substanz mit der Temperatur ändert, bei konstant gehaltenem Druck, da diese Änderung proportional zum Volumen sein wird definiert man den *isobaren Volumenausdehnungskoeffizienten* α als:

$$\boxed{\alpha(T, p, N) := \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT}\right)_{p,N}}, \quad (6.21)$$

⁴Die Kettenregel ist dabei nicht anwendbar, da H und N die ganze Zeit konstant gehalten werden müssen,

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_{H,N} = \left(\frac{dT}{dH} \frac{dH}{dp}\right)_{H,N}$$

führt also nicht zum Erfolg, vielmehr muss man sich das Differential von H betrachten:

$$dH = \frac{\partial H}{\partial T} dT + \frac{\partial H}{\partial p} dp + \frac{\partial H}{\partial N} dN,$$

für konstantes H und N ist $dH = dN = 0$ und somit:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial H}{\partial T} dT + \frac{\partial H}{\partial p} dp \\ -\left(\frac{dH}{dT}\right)_{p,N} dT &= \left(\frac{dH}{dp}\right)_{T,N} dp \\ \left(\frac{dT}{dp}\right)_{H,N} &= -\frac{\left(\frac{dH}{dp}\right)_{T,N}}{\left(\frac{dH}{dT}\right)_{p,N}} \end{aligned}$$

Ferner erhält man aus dem Differentialquotient $\left(\frac{TdS}{dT}\right)_{p,N}$ in (6.20) die *spezifische Wärme bei konstantem Druck*:

$$\boxed{\left(\frac{TdS}{dT}\right)_{p,N} = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_{p,N} =: N c_p(T, p)}. \quad (6.22)$$

Sie besagt wieviel Wärme dem System zugeführt werden muss, um eine Temperaturänderung um 1 K zu erreichen.

Setzt man alles in (6.18) ein, so erhält man schließlich:

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_{H,N} = V \frac{T \alpha - 1}{N c_p}.$$

Im Joule-Thomson-Versuch ist $dp < 0$, und da c_p immer positiv ist, ist

$$\begin{aligned} dT &< 0 & \text{falls } T &> \frac{1}{\alpha(T, p, N)} \\ dT &> 0 & \text{falls } T &< \frac{1}{\alpha(T, p, N)}. \end{aligned}$$

Für das ideale Gas mit der Zustandsgleichung $pV = NRT$ ist $\alpha \cdot T = 1$, also auch $dT = 0$. Für reale Gase hingegen gibt es eine Inversionstemperatur $T_i = -\frac{1}{\alpha}$ ⁵, sodass

$$\begin{aligned} dT &< 0 & \text{falls } T &< T_i \\ dT &> 0 & \text{falls } T &> T_i. \end{aligned}$$

Gelingt es also ein Gas bis unter seine Inversionstemperatur abzukühlen, so kann man es durch adiabatische Dekompression noch weiter abkühlen. Anwendung findet dieser Prozess beispielsweise in der Luftverflüssigung mit dem Linde-Verfahren.

Im letzten Abschnitt werden schon zwei sogenannte thermodynamische Koeffizienten verwendet, nämlich der Volumenausdehnungskoeffizient α und die spezifische Wärme bei konstantem Druck c_p , ohne den Begriff der TD-Koeffizienten einzuführen. Dies soll nun im folgenden Kapitel geschehen.

⁵Für die hier betrachteten adiabatischen Prozesse ist α negativ, da eine Volumenvergrößerung ($dV > 0$) immer eine Temperatursenkung ($dT < 0$) zur Folge hat, sofern keine Wärme zugeführt wird. Deshalb wird die Inversionstemperatur hier als $T_i = -\frac{1}{\alpha}$ definiert.

Kapitel 7

Thermodynamische Koeffizienten

Ziel: Wir wollen weitere thermodynamische Größen bestimmen, die *bequem messbar* sind, und aus deren Kenntnis *Rückschlüsse auf die Fundamentalgleichung* gezogen werden können. Es bieten sich hierbei besonders die *zweiten Ableitungen* der Fundamentalgleichung in ihren verschiedenen Formen (also der Potentiale) an. Diese zweiten Ableitungen nennt man die *thermodynamischen Koeffizienten*.

7.1 Einige wichtige Koeffizienten

Volumen-Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha_p(T, p, N_l) := \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_{p, N_l}$$

Isotherme Kompressibilität

$$\kappa_T(T, p, N_l) := -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp} \right)_{T, N_l}$$

Spannungskoeffizient

$$\beta(T, V, N) := \left(\frac{dp}{dT} \right)_{V, N_l}$$

Spezifische Wärmen

- Molwärme bei konstantem Volumen:

$$c_V := \frac{T}{N} \left(\frac{dS}{dT} \right)_V = \frac{1}{N} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V$$

- Molwärme bei konstantem Druck:

$$c_p := \frac{T}{N} \left(\frac{dS}{dT} \right)_p = \frac{1}{N} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p$$

BEMERKUNGEN:

- Diese Koeffizienten können, wie oben bereits bemerkt auch durch zweite Ableitungen der TD-Potentiale ausgedrückt werden, dies führt wegen der Vertauschbarkeit der Ableitungen zu Relationen der Koeffizienten untereinander.

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_{p, N_i} = \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial G}{\partial p} = \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial p} \frac{\partial G}{\partial T} = -\frac{1}{V} \left(\frac{dS}{dp} \right)_{T, N_i},$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial p^2}$$

$$\beta = \left(\frac{dp}{dT} \right)_{V, N_i} = -\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial F}{\partial T} = \left(\frac{dS}{dV} \right)_{T, N_i}$$

- Die *spezifische Wärme* ist diejenige Wärmemenge, die einer Substanz pro Mengeneinheit (Mol, Gramm, etc.) zugeführt werden muss, um eine Temperaturerhöhung von 1K zu erreichen.
- Zur Herleitung der spezifischen Wärme:

$$c = \frac{1}{N} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{1}{N} \frac{\delta Q}{dT} = \frac{1}{N} \frac{T dS}{dT};$$

durch die Ersetzung $\delta Q = T dS$ erreicht man die Unabhängigkeit von der Flussgröße Q .

- Es gilt zwischen den drei Koeffizienten α_p , κ_T und β universell die Beziehung

$$\boxed{\alpha_p = \kappa_T \beta} \quad (7.1)$$

Dies sieht man wie folgt:

Wir betrachten für $N_i = \text{const.}$, $V = \text{const.}$ das Differential $dV = 0$ von

$V(T, p, N_l)$:

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

qed.

- Es gilt zwischen den Koeffizienten c_V , c_p , α und κ_T die Beziehung

$$\boxed{c_p - c_V = \frac{TV\alpha^2}{N\kappa_T}} \quad (7.2)$$

Das sieht man wie folgt:

Wir betrachten für $N_l = \text{const.}$ die Differentiale von $S(T, p, N_l)$ bzw. $S(T, V, N_l)$:

$$\begin{aligned}
 dS &= \left(\frac{dS}{dp} \right)_T dp + \left(\frac{dS}{dT} \right)_p dT \\
 dS &= \left(\frac{dS}{dV} \right)_T dV + \left(\frac{dS}{dT} \right)_V dT
 \end{aligned}$$

In der ersten Gleichung setzen wir nun $dp = \left(\frac{dp}{dT} \right)_V dT + \left(\frac{dp}{dV} \right)_T dV$, und erhalten somit:

$$dS = \left(\frac{dS}{dp} \right)_T \left[\left(\frac{dp}{dT} \right)_V dT + \left(\frac{dp}{dV} \right)_T dV \right] + \left(\frac{dS}{dT} \right)_p dT$$

Nun vergleichen wir die dT -Anteile und erhalten:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{dS}{dT} \right)_V &= \left(\frac{dS}{dp} \right)_T \left(\frac{dp}{dT} \right)_V + \left(\frac{dS}{dT} \right)_p \\
 \frac{N}{T} C_V &= \frac{N}{T} C_p + \beta \left(\frac{dS}{dp} \right)_T.
 \end{aligned}$$

Benutzen wir nun noch $\left(\frac{dS}{dp} \right)_T = -\frac{\partial}{\partial p} \frac{\partial G}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial G}{\partial p} = -\left(\frac{dV}{dT} \right)_p = -V\alpha$, so erhalten wir mit (7.1)

$$c_V - c_p = -\frac{TV}{N} \beta \alpha = -\frac{TV}{N} \frac{\alpha^2}{\kappa_T}$$

qed.

- Es wird sich sogleich herausstellen, dass sich bei konstanter Teilchenzahl alle thermodynamischen Koeffizienten stets über drei Basiskoeffizienten ausdrücken lassen. Meist wählt man als Basis α_p , κ_T , c_p .

7.2 Basis-Koeffizienten

Wir wollen zeigen, dass wir stets nur drei Koeffizienten brauchen, aus denen sich alle anderen dann ergeben. Die folgenden Betrachtungen beziehen sich auf Systeme mit festen Molzahlen $N_l = \text{const.}$. Wir betrachten die Größen $\left(\frac{dz}{dx}\right)_{y, N_l}$, wobei x , y und z intensive Größen, extensive Größen oder Potentiale sein können.

Behauptung: Jeder dieser Differentialquotienten lässt sich als Funktion der natürlichen unabhängigen Variablen des Potentials U und den ersten und zweiten Ableitungen des Potentials U nach diesen Variablen darstellen, also:

$$\left(\frac{dz}{dx}\right)_y = \phi \left(S, V, \underbrace{\frac{\partial U}{\partial S}}_T, \underbrace{\frac{\partial U}{\partial V}}_{-p}, \frac{\partial^2 U}{\partial S^2}, \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}, \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)$$

Beweis: Das Differential von z lautet:

$$dz = \left(\frac{dz}{dx}\right)_y dx + \left(\frac{dz}{dy}\right)_x dy. \quad (7.3)$$

Sind unter x , y , z Potentiale, so ersetzen wir dx , dy , dz durch die Differentiale dieser Potentiale, nach ihren natürlichen Variablen. Da wir uns hier für die Darstellung entscheiden, in der U Fundamentalrelation ist anstelle von S , und Systeme mit $N_l = \text{const.}$ betrachten, sind diese Variablen nur S , V , T und p . Wir nennen diese totalen Differentiale nun:

$$F_i = \beta_S^i dS + \beta_V^i dV + \beta_T^i dT + \beta_p^i dp = \sum_j \beta_j^i dq_j \quad (7.4)$$

mit $i = 0, 1, 2$ und $j \in \{S, V, T, p\}$. Die Koeffizienten β_j^i sind entweder gleich Null, konstant ungleich Null, oder durch die zu q_j konjugierten Variablen gegeben. Wir erhalten für (7.3) also:

$$F_0 = \left(\frac{dz}{dx}\right)_y F_1 + \left(\frac{dz}{dy}\right)_x F_2. \quad (7.5)$$

Um nur noch Terme mit dS und dV zu behalten, ersetzen wir dp und dT durch:

$$dp = \left(\frac{dp}{dS}\right)_V dS + \left(\frac{dp}{dV}\right)_S dV = -\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} dS - \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} dV$$

und

$$dT = \left(\frac{dT}{dS}\right)_V dS + \left(\frac{dT}{dV}\right)_S dV = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} dS + \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} dV.$$

Dies eingesetzt in (7.4) liefert anstelle von (7.5) nun:

$$\underbrace{\Gamma_S^0 dS + \Gamma_V^0 dV}_{F_0} = \left(\frac{dz}{dx}\right)_y \underbrace{\{\Gamma_S^1 dS + \Gamma_V^1 dV\}}_{F_1} + \left(\frac{dz}{dy}\right)_x \underbrace{\{\Gamma_S^2 dS + \Gamma_V^2 dV\}}_{F_2}$$

wobei die Koeffizienten Γ_j^i Funktionen der Form

$$\Gamma_j^i = \Gamma_j^i \left(S, V, \frac{\partial U}{\partial S}, \frac{\partial U}{\partial V}, \frac{\partial^2 U}{\partial S^2}, \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}, \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)$$

sind. Der Vergleich der Koeffizienten liefert das Gleichungssystem:

$$\Gamma_S^1 \left(\frac{dz}{dx}\right)_y + \Gamma_S^2 \left(\frac{dz}{dy}\right)_x = \Gamma_S^0$$

$$\Gamma_V^1 \left(\frac{dz}{dx}\right)_y + \Gamma_V^2 \left(\frac{dz}{dy}\right)_x = \Gamma_V^0$$

Da dieses System inhomogen und linear unabhängig ist, können die Lösungen für $\left(\frac{dz}{dx}\right)_y$ und $\left(\frac{dz}{dy}\right)_x$ (unter anderem also für alle thermodynamischen Koeffizienten) nur von den Koeffizienten Γ_j^i abhängen, d.h. sie hängen nur von denselben Variablen ab wie die Γ_j^i , nämlich $S, V, \frac{\partial U}{\partial S}, \frac{\partial U}{\partial V}, \frac{\partial^2 U}{\partial S^2}, \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}, \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}$.

qed.

BEMERKUNGEN:

- Man beachte, dass sich unter diesen Variablen, von denen alle Größen $\left(\frac{dz}{dx}\right)_y$ abhängen, drei zweite Ableitungen von U befinden, also drei thermodynamische Koeffizienten.
- Der soeben bewiesene Satz gilt *nicht nur für das Potential* $U(S, V)$ sondern kann analog auf *alle anderen Potentiale* übertragen werden. Wählt man das Potential $G(T, p)$, so erhält man die Abhängigkeit der Größen $\left(\frac{dz}{dx}\right)_y$ von einem Satz von Variablen, der die zweiten Ableitungen von $G(T, p)$ beinhaltet, also α_p, κ_T, c_p . Somit kann man *alle thermodynamischen Koeffizienten* auf diese drei (leicht messbaren) Koeffizienten zurückführen.
- Wie oben bereits bemerkt gelten alle gemachten Aussagen natürlich nur für konstante Teilchenzahl: $N_l = \text{const.}$

7.3 Determinantenkalkül

Ziel: Wir wollen Zusammenhänge zwischen thermodynamischen Koeffizienten finden. Hierzu bietet sich als systematisches Verfahren des *Determinantenkalküls* an.

Funktionaldeterminanten:

Sei A eine differenzierbare Abbildungen zwischen zwei Räumen R_n und R'_n der Dimension n . (Es müssen keine euklidischen Räume sein.)

$$A : R_n \longrightarrow R'_n$$

$$R_n \ni \mathbf{x} \longmapsto \mathbf{y} \in R'_n$$

Also:

$$\mathbf{y} = \mathbf{y}(\mathbf{x})$$

mit

$$(y_1, \dots, y_n) = (y_1(x_1, \dots, x_n), \dots, y_n(x_1, \dots, x_n))$$

Dann ist die Matrix

$$\underline{\mathbf{D}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial y_1}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial y_1}{\partial x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial y_n}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial y_n}{\partial x_n} \end{pmatrix}$$

mit den Matrixelementen

$$D_{ij} = (\underline{\mathbf{D}})_{ij} = \frac{\partial y_i}{\partial x_j}(x_1, \dots, x_n) \quad i, j \in \{1, \dots, n\}$$

die *Funktionalmatrix* dieser Abbildung. Deren Determinante heißt *Jacobi-* oder *Funktionaldeterminante* der Abbildung A , und wir notieren sie mit folgender Schreibweise:

$$|\underline{\mathbf{D}}| = \det \underline{\mathbf{D}} = \frac{\partial(y_1, \dots, y_n)}{\partial(x_1, \dots, x_n)} = \frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \mathbf{x}}$$

Einige Rechenregeln

(i) *Determinantenmultiplikationssatz:*

$$|\underline{\mathbf{A}}\underline{\mathbf{B}}| = |\underline{\mathbf{A}}| |\underline{\mathbf{B}}|$$

(gültig für beliebige Determinanten).

(ii) Mit den beliebigen *Permutationen*

$$P(1, \dots, n) = (p(1), \dots, p(n))$$

$$Q(1, \dots, n) = (q(1), \dots, q(n))$$

der *Zeilen- und Spaltenindizes* gehe die beliebige $(n \times n)$ -Matrix $\underline{\mathbf{A}}$ in die $(n \times n)$ -Matrix $\underline{\mathbf{A}}'$ über, gemäß

$$(\underline{\mathbf{A}}')_{ij} = (\underline{\mathbf{A}})_{p(i), q(j)}$$

Dann gilt für die Determinanten:

$$|\underline{\mathbf{A}}'| = \text{sign}(P)\text{sign}(Q) |\underline{\mathbf{A}}|$$

Ein Beispiel mit der Jacobi-Determinante:

$$\frac{\partial(y_2, y_1, \dots, y_n)}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)} = \frac{\partial(y_1, y_2, \dots, y_n)}{\partial(x_2, x_1, \dots, x_n)} = -\frac{\partial(y_1, y_2, \dots, y_n)}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)}$$

(iii) *Kettenregel*: Sei

$$\tilde{\mathbf{z}}(\mathbf{x}) = \mathbf{z}(\mathbf{y}(\mathbf{x}))$$

dann gilt

$$\frac{\partial \tilde{\mathbf{z}}}{\partial \mathbf{x}} = \frac{\partial \mathbf{z}}{\partial \mathbf{y}} \frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \mathbf{x}}$$

(iv) Es gilt

$$\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{x}} = 1$$

(v) Es ist

$$\frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \mathbf{x}} = \frac{1}{\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{y}}}$$

(vi) Es ist

$$\frac{\partial(z, x_2, \dots, x_n)}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)} = \frac{\partial z}{\partial x_1},$$

denn $\underline{\mathbf{D}}$ hat die Form

$$\underline{\mathbf{D}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial z}{\partial x_1} & \frac{\partial z}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial z}{\partial x_n} \\ 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1 \end{pmatrix},$$

entwickelt man die Determinante nach der ersten Spalte, so folgt sofort:

$$|\underline{\mathbf{D}}| = \frac{\partial z}{\partial x_1}.$$

Bemerkungen:

- Die Beziehung (vi) ist sehr wichtig für die Beschreibung der thermodynamischen Koeffizienten, denn beispielsweise ist für $S = S(T, V, N)$ und $N = \text{const.}$:

$$c_V = \frac{T}{N} \left(\frac{dS}{dT} \right)_V = \frac{T}{N} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = \frac{T}{N} \frac{\partial S}{\partial T}.$$

Um diesen Zusammenhang klarer zu sehen, ist es wichtig zwischen den abhängigen Größen S , V und der unabhängigen Variable T zu unterscheiden. Deutlicher geschrieben sieht obiger Zusammenhang dann wie folgt aus:

$$\left(\frac{dS}{dT} \right)_V = \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial Y_1}{\partial X_1} = \frac{\partial(Y_1, Y_2)}{\partial(X_1, Y_2)} = \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)}.$$

- Mit Hilfe dieser Rechenregeln kann man also jeden thermodynamischen Koeffizienten durch drei andere Koeffizienten ausdrücken. Im folgenden Beispiel wird mit diesen Regeln noch einmal die schon bekannte Beziehung zwischen C_p , C_V , α_p und κ_T ausgerechnet. Der Rechenweg wirkt hier kompliziert und etwas willkürlich. Eine systematischere Vorgehensweise, die auf jeden Fall zum Ziel führt ist in [Jel89, Abschn. 7.3.2.2, S. 155] zu finden.

BEISPIEL: Berechnung der bereits bekannten Formel:

$$c_p - c_V = \frac{TV\alpha_p^2}{N\kappa_T}$$

Es sei in der folgenden Rechnung immer $N = \text{const.}$. Es ist nach Definition:

$$\begin{aligned} c_V &= \frac{T}{N} \left(\frac{dS}{dT} \right)_V \\ &= \frac{T}{N} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \\ &= \frac{T}{N} \underbrace{\frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)}}_{=c_p} \frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(S, p)}, \end{aligned}$$

formt man den zweiten Quotienten mit Hilfe von $\frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)} = \frac{1}{\frac{\partial(T, V)}{\partial(T, p)}} = \frac{1}{\left(\frac{dV}{dp} \right)_T} = \frac{1}{-V\kappa_T}$ um, so folgt:

$$c_V = -c_p \frac{1}{V\kappa_T} \frac{\partial(S, V)}{\partial(S, p)},$$

nun lässt sich noch der letzte Quotient umformen $\frac{\partial(S,V)}{\partial(S,p)} = \frac{\partial(T,p)}{\partial(S,p)} \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,p)}$, somit ist

$$\begin{aligned} c_V &= -c_p \frac{1}{V\kappa_T} \frac{\partial(T,p)}{\partial(S,p)} \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,p)} \\ &= -c_p \frac{1}{V\kappa_T} \frac{1}{\frac{\partial(S,p)}{\partial(T,p)}} \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,p)} \\ &= -c_p \frac{1}{V\kappa_T} \frac{1}{\frac{N}{T}c_p} \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,p)} \end{aligned}$$

rechnet man die letzte Determinante einfach aus: $\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,p)} = \frac{\partial S}{\partial T} \frac{\partial V}{\partial p} - \frac{\partial S}{\partial p} \frac{\partial V}{\partial T}$, so folgt:

$$c_V = -c_p \frac{1}{V\kappa_T} \frac{1}{\frac{N}{T}c_p} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \frac{\partial V}{\partial p} - \frac{\partial S}{\partial p} \frac{\partial V}{\partial T} \right)$$

Zwischenschritt: Es ist nun zu beachten, dass S und V nun Funktionen von $\{T, p, N\}$ sind¹. Günstigerweise rechnet man hier nun also mit der freien Enthalpie $G(T, p, N)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial T}(T, p, N) \frac{\partial V}{\partial p}(T, p, N) - \frac{\partial S}{\partial p} \frac{\partial V}{\partial T} &= \left(\frac{dS}{dT} \right)_p \left(\frac{dV}{dp} \right)_T - \frac{\partial S}{\partial p} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \\ &= \left(\frac{N}{T} c_p \right) (-V\kappa_T) - \frac{\partial S}{\partial p} (V\alpha_p) \end{aligned}$$

Nun ist $\frac{\partial S(T, p, N)}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial p} \left(-\frac{\partial G}{\partial T} \right) = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right) = -\frac{\partial V}{\partial T}$ und somit

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial T} \frac{\partial V}{\partial p} - \frac{\partial S}{\partial p} \frac{\partial V}{\partial T} &= \left(\frac{N}{T} c_p \right) (-V\kappa_T) + \left(\frac{dV}{dT} \right)_p (V\alpha_p) \\ &= -\frac{N}{T} c_p V\kappa_T + (V\alpha_p)^2 \end{aligned}$$

Also gilt:

$$c_V = -c_p \frac{1}{V\kappa_T} \frac{1}{\frac{N}{T}c_p} \left[-\frac{N}{T} c_p V\kappa_T + (V\alpha_p)^2 \right] = c_p - VT \frac{\alpha_p^2}{N\kappa_T}$$

qed.

¹Es kommen schließlich nur Ableitungen nach T und p vor.

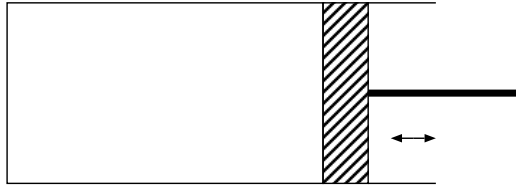


Abbildung 7.1: adiabatische Kompression

7.4 Diskussion wichtiger Experimente

Ziel In diesem Nachtrag sollen noch vier Experimente mit Hilfe thermodynamischer Koeffizienten beschrieben werden. Bei jedem der Experimente werden dabei folgende Punkte systematisch abgearbeitet:

- (i) Fragestellung
- (ii) Welches Potential wird am besten verwendet?
- (iii) Ergebnisse
 - 1) mit gegebenem Potential und Zustandsgleichungen
 - 2) Allgemeine Ergebnisse (ohne Kenntnis von Potential oder Zustandsgleichungen)
- (iv) Fazit: Relevante Koeffizienten

Die adiabatische Kompression:

Ein Gas in einem *abgeschlossenen, adiabatisch abgeschlossenen* Gefäß wird *quasistatisch* komprimiert (siehe Abbildung 7.1).

FRAGESTELLUNG: Wir geben eine Druckänderung $\Delta p = p_e - p_a$ vor und untersuchen Volumen- und Temperaturänderung. (Statt der Druck- die Volumenänderung vorzugeben wäre auch möglich.)

POTENTIAL: Wir betrachten einen quasistatischen Prozess mit $\Delta Q = 0$, das bedeutet $\Delta S = 0$. ΔS und Δp sind also bekannt. Man wählt demzufolge das Potential $H(S, p)$.

ERGEBNISSE:

- mit gegebenem Potential $H(S, p)$ und Zustandsgleichungen:

$$\Delta T = T(S, p_e) - T(S, p_a)$$

$$\Delta V = V(S, p_e) - V(S, p_a)$$

Die (noch unbekannte) Entropie S erhält man durch Invertieren einer Zustandsgleichung.

- ohne Potential und Zustandsgleichungen:

Wir wissen bereits, dass $S = \text{const.}$, demnach ist $dT = \left(\frac{dT}{dp}\right)_S dp = \frac{1}{\left(\frac{dp}{dT}\right)_S} dp = \frac{1}{\beta_S} dp$, somit ist:

$$\Delta T = \int_{p_a}^{p_e} \frac{1}{\beta_S} dp$$

FAZIT: Der *adiabatische Spannungskoeffizient* β_S (und seine Abhängigkeit von gut messbaren Koeffizienten) ist für die Beschreibung dieses Experimentes wichtig.

Die isotherme Kompression

Ein *abgeschlossenes*, an ein *Wärmebad* gekoppeltes Gas wird *quasistatisch* komprimiert.

FRAGESTELLUNG: Wir geben die Druckdifferenz $\Delta p = p_e - p_a$ vor und interessieren uns für ΔV und ΔS .

POTENTIAL: $\Delta T = 0$, Δp bekannt, wähle also freie Enthalpie $G(T, p)$

ERGEBNISSE:

- mit gegebenem Potential $G(T, p)$ und Zustandsgleichungen $S = S(T, p)$ bzw. $V = V(T, p)$:

$$\begin{aligned}\Delta V &= V(T, p_e) - V(T, p_a) \\ \Delta S &= S(T, p_e) - S(T, p_a)\end{aligned}$$

Wie oben folgen die Temperaturen aus einer invertierten Zustandsgleichung.

- ohne Potentiale oder Zustandsgleichungen:

$$\begin{aligned}dS &= \left(\frac{dS}{dp}\right)_T dp = -\frac{\partial}{\partial p} \frac{\partial G}{\partial T} dp = -\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial G}{\partial p} dp = -\left(\frac{dV}{dT}\right)_p dp = -V \alpha_p dp \\ dV &= \left(\frac{dV}{dp}\right)_T dp = -V \kappa_T dp\end{aligned}$$

$V(T, p)$ folgt also aus der Differentialgleichung in der zweiten Zeile. Damit lässt sich dann auch der Wärmefluss berechnen:

$$\Delta Q = -T \int_{p_a}^{p_e} V(T, p) \alpha(T, p) dp = T \Delta S$$

FAZIT: Die wichtigen Koeffizienten sind hier also α_p und κ_T .

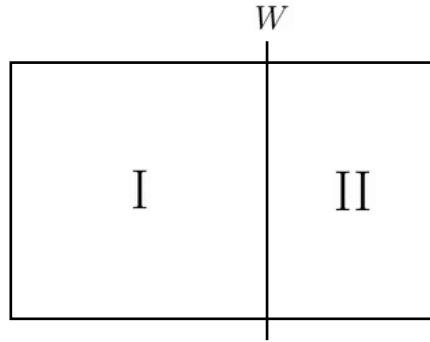


Abbildung 7.2: Skizze zum Versuch von Gay-Lussac

Die freie Ausdehnung (Versuch von Gay-Lussac)

Ein isoliertes Gesamtsystem ist in zwei Kammern unterteilt. In Kammer I befindet sich zu Beginn ein Gas und in II ein Vakuum. Dann wird die trennende Zwischenwand entfernt (siehe Abbildung 7.2).

FRAGESTELLUNG: Gegeben seien V_a und V_e , d.h. die Volumina, die das Gas vor und nach dem Wegziehen der Wand zur Verfügung stehen. Uns interessieren ΔT und Δp .

POTENTIAL: Es ist $\Delta Q = \Delta A = 0$ und somit $U = \text{const.}$, außerdem sind V_a und V_e bekannt, wähle also $S(U, V, N)$.

ERGEBNISSE:

- mit gegebenem Potential und Zustandsgleichungen:
Führe ΔT und Δp mit Hilfe der Zustandsgleichungen $S = S(U, V, N)$, $T = T(U, V, N)$, $p = p(U, V, N)$ auf gegebene Größen zurück.
Evtl. kann man ein unbekanntes $U(T_a, V_a, N)$ aus $T(U, V, N)$ erschließen.
- Ist U nur temperaturabhängig, also nicht explizit volumenabhängig (wie beim idealen Gas), so gilt $\Delta T \equiv 0$.

FAZIT: Der wichtige Koeffizient ist hier $\left(\frac{dT}{dV}\right)_U$.

Der Joule-Thomson-Versuch

Siehe die ausführliche Beschreibung von Kapitel 6. Es gilt hier $H = \text{const.}$.

$$\Rightarrow \Delta T = T(H, p_e, N) - T(H, p_a, N)$$

$$dT = \left(\frac{dT}{dp} \right)_H dp = \frac{1}{\left(\frac{dp}{dT} \right)_H} dp = \frac{1}{\beta_H} dp$$

Der wichtige Koeffizient ist hier also der *isenthalpische Spannungskoeffizient* β_H .

Kapitel 8

Thermodynamische Stabilität und Phasenübergänge

8.1 Thermodynamische Stabilität

Endzustände thermodynamischer Ausgleichsprozesse sind durch Extremalprinzipien gekennzeichnet (siehe Abschnitt 6.2.2)

Problem: Wir haben bei der Betrachtung von Ausgleichsprozessen stets nur $d(\dots) = 0$, also Stationarität geprüft. So stellt sich mithin die Frage, ob die gefundenen Endzustände wirklich auch *stabil* sind, d.h. ob es sich tatsächlich um die gesuchten Extrema handelt.

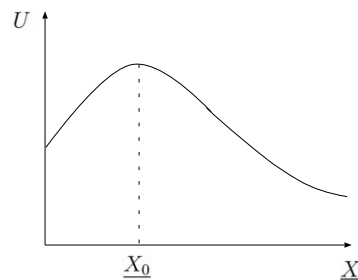


Abbildung 8.1: Extremum, aber kein Minimum

In Abb. 8.1 liegt zwar der Fall $dU(\underline{X}_0) = 0$ vor, aber dort liegt nicht das thermodynamische Gleichgewicht, denn $\underline{U}$ ist dort nicht minimal. D.h. prinzipiell

würde zwar ein System, das sich *exakt* im Maximum befindet, dort verbleiben, allerdings führt jede noch so kleine Auslenkung zum Entfernen von diesem Gleichgewicht. D.h. das System strebt solch ein "labiles" Gleichgewicht niemals an.

Eine genaue Analyse zeigt, dass die zweite Ableitung in den meisten Fällen über das wirkliche Extremalverhalten entscheidet. Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass wir die folgenden Betrachtungen in der Energiedarstellung durchführen. Das im folgenden hergeleitete Stabilitätskriterium gilt also lediglich für Potentiale, die ein Minimalprinzip erfüllen (also insbesondere nicht für die Entropie S).

Stabilitätskriterium

Sei x_j extensive Variablen ($\forall j \in \{1, \dots, n\}$)
 $f = f(x_1, \dots, x_n)$ eine differenzierbare Funktion.
 $f_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}(x_1, \dots, x_n)$ die partielle Ableitung von f nach der i -ten Variablen.
 $\Psi^j = f(x_1, \dots, x_{j-1}, x_j(x_1, \dots, x_{j-1}, f_j, x_{j+1}, \dots, x_n), x_{j+1}, \dots, x_n) - f_j x_j(x_1, \dots, x_{j-1}, f_j, x_{j+1}, \dots, x_n)$ die Legendretransformierte von f bezüglich x_j .

Dann zeigt sich^a:

$$d^2 f = \sum_{j=1}^n \frac{1}{\Psi_{jj}^{j-1}} (d\Psi_j^{j-1})^2 \quad (8.1)$$

und somit ergibt sich als Stabilitätskriterium ("Minimumskriterium"):

$$d^2 f > 0 \Leftrightarrow \Psi_{jj}^{j-1} > 0 \quad \forall j = 1, \dots, n \quad (8.2)$$

^aDie Herleitung von Formel (8.1) benutzt zwar lediglich die Kettenregel, wird aber hier wegen ihrer Länge weggelassen.

Die im Stabilitätskriterium (identifiziere $f \equiv U$) auftretenden Legendre-Transformationen sind dann gerade die thermodynamischen Potentiale. Die zweifachen Ableitungen müssen aber alle größer Null sein. Das bedeutet:

Die Stabilitätsbedingung (8.2) führt auch zu Anforderungen an das Vorzeichen der TD-Koeffizienten, denn diese gehen ja gerade aus den zweiten Ableitungen der Potentiale hervor.

Wenn die Stabilitätsbedingung verletzt ist, kommt es zu Phasenübergängen.

BEMERKUNGEN:

- Ein großer Nachteil des obigen Stabilitätskriteriums (8.2) ist, dass es ledig-

lich für Ableitungen nach extensiven Variablen x_j gilt, demnach sind auch die Folgerungen für die Koeffizienten nur für solche Koeffizienten gültig, die aus zweifachen Ableitungen nach extensiven Größen hervorgehen, also insbesondere nicht für die von uns bisher betrachteten.

- Für die Ableitung nach intensiven Größen dreht sich das obige Stabilitätskriterium gerade um. Der Grund hierfür liegt in der Natur der Legendre-Transformation (siehe Kasten im folgenden Abschnitt 8.1.1).

Neben diesem unbewiesenen Weg wollen wir noch einen direkten Weg angeben, der zeigt, wie die thermodynamischen Koeffizienten die Stabilität beeinflussen. Bevor wir aber diesen Weg beschreiten, wollen wir uns zunächst noch mit der Konvexität bzw. Konkavität von Potentialen beschäftigen.

8.1.1 Konvexität und Konkavität von Potentialen

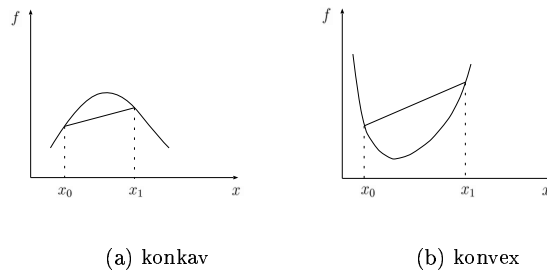


Abbildung 8.2: Konkave und konvexe Funktion

Ist $f(x)$ konkav (s. Abb. 8.2 a), so folgt (mit $0 \leq \lambda \leq 1$):

$$\begin{aligned} f(x(\lambda)) &\geq (1 - \lambda)f(x_0) + \lambda f(x_1) \\ x(\lambda) &= (1 - \lambda)x_0 + \lambda x_1 \end{aligned}$$

Ist $f(x)$ hingegen konvex (s. Abb. 8.2 b), so folgt:

$$\begin{aligned} f(x(\lambda)) &\leq (1 - \lambda)f(x_0) + \lambda f(x_1) \\ x(\lambda) &= (1 - \lambda)x_0 + \lambda x_1 \end{aligned}$$

Umgangssprachlich ausgedrückt: Wenn man zwischen zwei *beliebigen* Punkten x_0 und x_1 die Verbindungsline zieht, dann liegen alle Funktionswerte von Punkten zwischen x_0 und x_1 unterhalb (konvex) bzw. oberhalb (konkav) der Verbindungsline oder bestenfalls auf der Linie.

BEMERKUNG: In differentieller Beschreibungsweise, d.h., wenn man die Punkte x_0 und x_1 beliebig nahe zusammen führt, so fallen die Begriffe der Konvexität/Konkavität gerade mit der Positivität/Negativität der zweiten Ableitung in diesem Punkt zusammen.

Es gilt:

Ist $f(x)$ konvex/konkav in x , so ist $\hat{f}(y)$ konkav/konvex in $y = \frac{\partial f}{\partial x}$. Die Legendre-Transformation vertauscht konvexes und konkaves Verhalten.

BEWEIS: Sei $\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} > 0$ ($\Leftrightarrow f$ ist konvex), dann ist

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \hat{f} &= \frac{\partial^2}{\partial y^2} [f(x(y)) - xy] \quad \text{mit } y = \frac{\partial f}{\partial x} \\ &= \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial y} - \frac{\partial x}{\partial y} y - x \right] \\ &= -\frac{\partial x}{\partial y} \\ &= -\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)^{-1} = -\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right)^{-1} \end{aligned}$$

das heißt, wenn es eine differenzierbare Umkehrfunktion $y(x)$ gibt, so gilt

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} > 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial^2 \hat{f}}{\partial y^2} < 0, \quad \text{wobei } y = \frac{\partial f}{\partial x}$$

und umgekehrt.

qed.

Die Entropie $S(U, V, N_l)$ ist konkav in den extensiven Variablen U, V, N_l . Das heißt:

$$S(x(\lambda)) \geq (1 - \lambda)S(x_0) + \lambda S(x_1)$$

mit

$$\begin{aligned} x(\lambda) &= (1 - \lambda)x_0 + \lambda x_1 \\ x_0 &= (U_0, V_0, N_{l0}) \\ x_1 &= (U_1, V_1, N_{l1}) \end{aligned}$$

D.h. die *Entropie* zeigt bei Manipulation innerer Hemmungen *konkaves* Verhalten.

Die innere Energie $U(S, V, N_l)$ ist konvex in den extensiven Variablen S, V, N_l . Das heißt:

$$\boxed{U(x(\lambda)) \leq (1 - \lambda)U(x_0) + \lambda U(x_1)}$$

mit

$$\begin{aligned} x(\lambda) &= (1 - \lambda)x_0 + \lambda x_1 \\ x_0 &= (S_0, V_0, N_{l0}) \\ x_1 &= (S_1, V_1, N_{l1}) \end{aligned}$$

Die *innere Energie* zeigt folglich bei Manipulation innerer Hemmungen *konvexes* Verhalten.

BEWEIS: Wir beweisen zunächst den Satz über die Entropie. Dazu betrachten wir zwei Teilsysteme eines Systems Σ . Das System Σ_0 habe die Zustandsgrößen $(1 - \lambda)U_0, (1 - \lambda)V_0, (1 - \lambda)N_{l0}$, das System Σ_1 die Zustandsgrößen $\lambda U_1, \lambda V_1, \lambda N_{l1}$. Dann gilt für das Gesamtsystem:

$$\begin{aligned} U &= (1 - \lambda)U_0 + \lambda U_1 \\ V &= (1 - \lambda)V_0 + \lambda V_1 \\ N_l &= (1 - \lambda)N_{l0} + \lambda N_{l1} \\ \Rightarrow x(\lambda) &= (1 - \lambda)x_0 + \lambda x_1 \end{aligned}$$

Am Anfang seien die Systeme isoliert, am Ende komplett offen. Anfangs gilt:

$$S^a(x(\lambda)) = S((1 - \lambda)x_0) + S(\lambda x_1)$$

Am Ende muss wegen des Maximalprinzips der Entropie gelten:

$$S(x(\lambda)) \geq S^a(x(\lambda))$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} S(x(\lambda)) &\geq S^a(x(\lambda)) \\ &= S((1 - \lambda)x_0) + S(\lambda x_1) \\ &= (1 - \lambda)S(x_0) + \lambda S(x_1) \end{aligned}$$

Dabei wurde benutzt, dass S homogen vom Grad 1 in allen Variablen ist. Das Ergebnis ist aber gerade die behauptete Konkavität von S .

Der Beweis für die Konvexität von $U(S, V, N_l)$ verläuft exakt analog. Da aber für U im Gegensatz zur Entropie das Minimalprinzip gilt, erhält man am Ende konvexes Verhalten:

$$U(x(\lambda)) \leq (1 - \lambda)U(x_0) + \lambda U(x_1)$$

ged.

Mit dem vorherigen Satz (die Legendre-Transformation vertauscht konvexes und konkaves Verhalten) gilt nun:

Die thermodynamischen Potentiale der Energiedarstellung sind konkav in T, p, μ_l und konvex in S, V, N_l .

8.1.2 Thermodynamische Stabilität

Wir wissen, dass wir alle thermodynamischen Koeffizienten über die zweiten Ableitungen von G darstellen können. Weiter haben wir gesehen, dass die Koeffizienten eine entscheidende Rolle bei Stabilitätsfragen spielen. Sei im folgenden wieder, wie oben $\lambda \in [0; 1]$

$G(T, p, N_l)$ ist konkav in T und p , d.h.:

$$\begin{aligned} G((1-\lambda)T_0 + \lambda T_1, (1-\lambda)p_0 + \lambda p_1, N_l) \\ \geq (1-\lambda)G(T_0, p_0, N_{l0}) + \lambda G(T_1, p_1, N_{l1}) \end{aligned} \quad (8.3)$$

Um die Stabilität eines Systems mit freier Enthalpie G studieren zu können, stören wir T, p nur ein wenig. Also:

$$\begin{aligned} T_1 &= T + \Delta T, & T_0 &= T, & \text{Störung: } \Delta T \\ p_1 &= p + \Delta p, & p_0 &= p, & \text{Störung: } \Delta p \end{aligned}$$

Da wir die Auswirkungen einer kleinen Störung betrachten, führen wir auf beiden Seiten der Gleichung (8.3) eine Taylorentwicklung durch:

$$\begin{aligned} G(T, p, N) + \lambda \left[\frac{\partial G}{\partial T}(T, p, N) \Delta T + \frac{\partial G}{\partial p}(T, p, N) \Delta p \right] \\ + \frac{\lambda^2}{2} \left[\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}(T, p, N) (\Delta T)^2 + 2 \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}(T, p, N) \Delta T \Delta p + \frac{\partial^2 G}{\partial p^2}(T, p, N) (\Delta p)^2 \right] + \dots \\ \geq G(T, p, N) + \lambda \left[\frac{\partial G}{\partial T}(T, p, N) \Delta T + \frac{\partial G}{\partial p}(T, p, N) \Delta p \right] \\ + \frac{\lambda}{2} \left[\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}(T, p, N) (\Delta T)^2 + 2 \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}(T, p, N) \Delta T \Delta p + \frac{\partial^2 G}{\partial p^2}(T, p, N) (\Delta p)^2 \right] + \dots \end{aligned}$$

Man erhält somit:

$$-\lambda(1-\lambda) \left[\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}(T, p, N) (\Delta T)^2 + 2 \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}(T, p, N) \Delta T \Delta p + \frac{\partial^2 G}{\partial p^2}(T, p, N) (\Delta p)^2 \right] \geq 0$$

Da $\lambda(1-\lambda)$ größer als Null ist, gilt:

$$\left[\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}(T, p, N) (\Delta T)^2 + 2 \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}(T, p, N) \Delta T \Delta p + \frac{\partial^2 G}{\partial p^2}(T, p, N) (\Delta p)^2 \right] \leq 0$$

Definieren wir nun:

$$\underline{\underline{G}}(T, p, N) := \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}(T, p, N) & \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}(T, p, N) \\ \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}(T, p, N) & \frac{\partial^2 G}{\partial p^2}(T, p, N) \end{pmatrix},$$

so können wir obige Gleichung umschreiben:

$$\begin{pmatrix} \Delta T & \Delta p \end{pmatrix} \underline{\underline{G}}(T, p, N) \begin{pmatrix} \Delta T \\ \Delta p \end{pmatrix} \leq 0 \quad (8.4)$$

Da ΔT und Δp prinzipiell dabei beliebig sind, ist dies gerade die Definition einer *negativ semidefiniten Matrix*.

Eigenschaften von $\underline{\underline{G}}$

(i) $\underline{\underline{G}}(T, p, N)$ ist negativ semidefinit.

(ii)

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}(T, p, N) \leq 0$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}(T, p, N) \leq 0$$

$$\det \underline{\underline{G}}(T, p, N) \geq 0$$

(iii) Alle Eigenwerte von $\underline{\underline{G}}$ sind nicht positiv.

Bedingung 2 folgt daraus, dass obige Ungleichung (8.4) ja für beliebige Werte von ΔT und Δp gelten soll. Wäre z.B. die zweifache Ableitung nach T positiv, so müsste man nur Δp gleich Null wählen, und die obige Ungleichung wäre nicht mehr korrekt. Dasselbe gilt selbstverständlich analog für die zweite Ableitung nach p .

Wir haben den obigen Kasten aus dem Maximalprinzip abgeleitet; wegen der Konkavität von G bezüglich T und p haben wir mehr als die bloße Stationariät ausgenutzt. Insbesondere Bedingung 2 wurde durch die Konkavität impliziert; wir wollen diese nun genauer betrachten.

$$c_p = -\frac{T}{N} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p \Rightarrow c_p \geq 0 \quad (8.5)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T \Rightarrow \kappa_T \geq 0 \quad (8.6)$$

Dies folgt direkt aus Bedingung 2. Ferner kann man ableiten:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right)^2 = \det \underline{\underline{G}}(T, p, N) \geq 0$$

Mit $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{N}{T}c_p$, $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = -V\kappa_T$, $\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\alpha_p$ folgt dann:

$$\frac{NV\kappa_T}{T} \left[c_p - \frac{VT}{N} \frac{\alpha_p^2}{\kappa_T} \right] \geq 0$$

Wegen $c_V = c_p - \frac{VT}{N} \frac{\alpha_p^2}{\kappa_T}$ (Formel 7.2) sehen wir somit ($\kappa_T > 0$; Formel 8.6):

$$c_V \geq 0 \quad (8.7)$$

Fazit:

Positivität dieser thermodynamischen Koeffizienten (c_p , κ_T , c_V) impliziert demnach thermodynamische Stabilität, wie wir sie aus Erfahrung erwarten:

- Bei fester Temperatur verringert sich das Volumen unter Druckerhöhung wegen $\kappa_T \geq 0$.
- Bei festem Volumen erhöht sich die Unordnung, also die Entropie, bei Temperaturerhöhung wegen $c_V \geq 0$.
- Bei konstantem Druck erhöht sich die Entropie bei Temperaturerhöhung wegen $c_p \geq 0$.

Dies ist insbesondere auch deshalb interessant, weil $c_p \geq 0$ damit auch aussagt, dass nicht alle Energie, die dem System durch die Temperaturerhöhung zugeführt wird, durch eine Volumenvergrößerung (Volumenarbeit) kompensiert werden kann, das ist aber gerade die Aussage des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.

Was aber geschieht, wenn wir uns mit unserem System in einen Bereich hineinbewegen, wo thermodynamische Stabilität nicht mehr gegeben ist? Dann muss sich das System grundlegend ändern; es wechselt seine Phase.

8.2 Phasenübergänge

Phasenübergänge spielen eine sehr wichtige Rolle in der Natur, da sich die Aggregatzustände, z.B. fest oder flüssig, ändern können. Betrachten wir ein

8.2.1 Konkretes Beispiel: Wasser

In Abb. 8.3 ist das Phasendiagramm zu sehen. Man liest so ein Diagramm folgendermaßen: Kennt man die Temperatur und den Druck, unter dem sich das

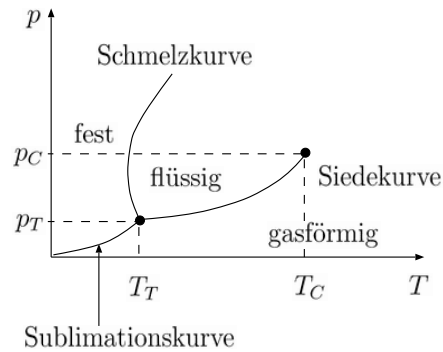


Abbildung 8.3: Phasendiagramm von reinem Wasser

Wasser, in welcher Form auch immer, befindet, so kann man im Phasendiagramm diesen Punkt wie im Koordinatensystem (nur mit T und p statt mit x und y) suchen. Je nachdem, in welchem Bereich er sich dann befindet. So liegt z.B. bei niedriger Temperatur, aber hohem Druck die feste Phase vor.

BEMERKUNG: Im Gebiet der festen Phase (Eis) gibt es noch weitere Phasen, die sich durch die Kristallstruktur unterscheiden; diese wurden hier allerdings nicht eingezeichnet.

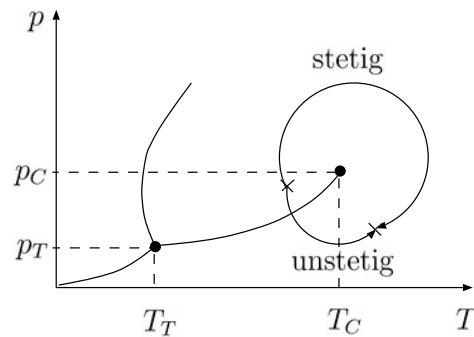


Abbildung 8.4: Zur Phasenumwandlung

BEMERKUNGEN:

- Auf den Koexistenzkurven existieren jeweils zwei Phasen gleichzeitig, zwischen ihnen herrscht Phasengleichgewicht.
- Der Tripelpunkt ist der Schrittpunkt der drei Kurven, dort existieren alle drei Phasen gleichzeitig. Er wird zur Eichung verwendet. Für Wasser gilt: $p_T = 613,2 \text{ Pa}$, $T_T = 273,16 \text{ K}$.

- Die Siedekurve endet im kritischen Punkt. Für Wasser gilt: $p_C = 22,09 \text{ MPa}$, $T_C = 647,29 \text{ K}$. Auf einem Weg oberhalb des kritischen Punktes ist die Phasenumwandlung gasförmig $\leftrightarrow$ flüssig stetig, darunter unstetig (s. Abb. 8.4).

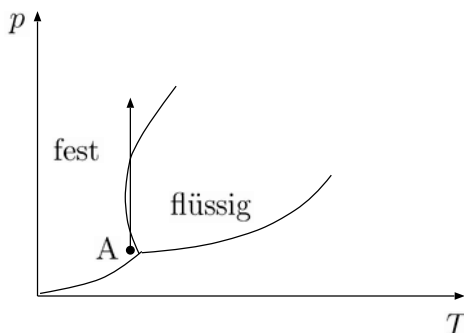


Abbildung 8.5: Zur Dichteanomalie des Wassers

Sehr gut zu sehen im Phasendiagramm ist die bekannte Dichteanomalie des Wassers, die allerdings nur für einen kleinen Bereich der Koexistenzkurve gilt, nämlich in der Nähe des Tripelpunktes. Dies kann man folgendermaßen sehen (s. Abb. 8.5). Man setze sich auf den Punkt A; dort liegt Eis vor. Nun erhöhe man den Druck kontinuierlich (eingezeichneter Pfeil). Das System wird dann einen Zustand geringerer Dichte einnehmen. Wir sehen aber, dass wir dabei die Koexistenzkurve passieren: Das Eis wird flüssig. Im flüssigen Zustand und in der Umgebung des Tripelpunktes hat Wasser offenbar eine geringere Dichte als Eis. Das ist als Dichteanomalie bekannt. Man sieht allerdings auch, dass man schließlich doch wieder zur festen Phase übergeht. Denn die Wechselwirkungen, die die Dichteanomalie verursachen (Wasser hat starke Dipol-Dipol-Wechselwirkungen aufgrund seiner Struktur), können den energetischen Vorteil der Kristallbildung nicht beliebig kompensieren; je höher der Druck, umso energetisch günstiger ist eine Kristallbildung. Weitergehende Informationen sind in guten Chemiebüchern zu finden.

8.2.2 Geometrische Beschreibung von Phasen und Phasenumwandlungen

Betrachten wir ein Wasser-Eis-Gemisch. Am Anfang liegen nur Eiswürfel vor, am Ende nur noch Wasser. Dies geschieht dadurch, dass man eine konstante Energiezufuhr gewährleistet, z.B. indem man ein Glas mit Eiswürfeln ins Zimmer stellt. Bei diesem Vorgang tritt eine stetige Umwandlung von Eis in Wasser auf, wobei es neben den reinen Phasen auch Phasengemische gibt. Dies

ist nicht zu verwechseln mit dem stetigen Übergang durch Vermeiden des kritischen Punktes bei flüssig-gasförmig-Übergängen (oberer Weg in Abb. 8.4). Denn in den Becher mit Eis-Wasser-Gemisch kann man trotzdem hineingreifen und kleine Eiswürfel herausholen, deren Phase unzweifelhaft fest steht. Das Eis hat sich lediglich bereits zu einem gewissen Prozentsatz in Wasser umgewandelt. Analog kann man beim Siedevorgang argumentieren - ein gewisser Prozentsatz des Wassers hat sich in Gas umgewandelt. Vermeidet man hingegen die Siedekurve, so findet die Umwandlung kontinuierlich statt: Die gesamte Substanz ist dann weder richtig flüssig noch richtig gasförmig, es ist nicht möglich, einen gewissen Anteil als Flüssigkeit und den Rest als Gas zu identifizieren.

Kehren wir aber zurück zu unserem Eis-Wasser-Phasengemisch. Man kann die gemischten Phasen immer als Linearkombinationen reiner Phasen darstellen (d.h. beispielsweise 70% Wasser, 30% Eis). Das bedeutet aber gerade, dass die beteiligten Phasen (Wasser, Eis, Wasser-Eis-Gemisch) allesamt auf einer Geraden der U -Hyperfläche liegen müssen. Zur Unterscheidung und Untersuchung von Phasen und Phasengemischen bietet es sich demnach an, nach linearen Bereichen der U -Hyperfläche Ausschau zu halten.

Unsere Postulate 1-4 (Kapitel 2) haben noch keine Aussagen zu Phasen und Phasengemischen gemacht. Hierzu stellen wir nun Postulat 5 auf:

POSTULAT 5

Jeder Gleichgewichtszustand ist eine reine Phase oder eine eindeutige Mischung von reinen Phasen.

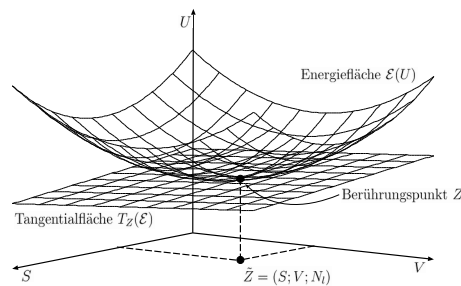


Abbildung 8.6: Energie- und Tangentialfläche für $N_l = \text{const.} \quad \forall l \in \{1, \dots, L\}$

Wir wollen dies genau betrachten (Abb. 12.1):

Wir definieren uns dazu eine Energiefläche $\mathcal{E}(U) = \{(U, S, V, N_l) | U = U(S, V, N_l)\}$. Dies ist nichts anderes als ein vierdimensionaler Graph (falls es nur eine Teilchensorte l gibt, ansonsten entsprechend höherdimensional); man trägt als Achsen S, V, N_l auf und als vierte Koordinate das U , das man erhält, wenn man S, V, N_l einsetzt. Vergleichbar ist dies mit einer dreidimensionalen Gebirgskarte, auf der

die Koordinaten x, y aufgetragen sind und die Höhe durch $h(x, y)$ gegeben ist. Dann ist die entsprechende Fläche $\mathcal{E}(h)$ die Oberfläche des Gebirges.

Ferner sei $T_Z(\mathcal{E})$ die Tangentialfläche im Zustand $\tilde{Z} = (S, V, N_l)$ an $\mathcal{E}$, d.h. am Punkt $Z = (\tilde{Z}; U(\tilde{Z}))$.

Beachte: U ist konvex in S, V, N_l . In unserer Gebirgsanalogie gesprochen: Es gibt einen Talpunkt (oder eine Talsohle/-fläche), und außerhalb geht es monoton immer schneller steigend aufwärts. Dann liegt die Tangentialfläche stets außerhalb des Gebirges, d.h. unterhalb von $\mathcal{E}(U)$.

Außerdem definieren wir die Berührungsmenge B : $B \equiv \{Z = (U, S, V, N_l) \mid Z \in \mathcal{E}(U) \cap T_Z(\mathcal{E})\}$, also durch die Menge an Punkten, die sowohl auf der Energiefläche als auch auf der Tangentialfläche liegen. Z heißt *Berührungspunkt*. Benutzen wir nochmals unser Gebirge, und betrachten wir als Beispiel alle Punkte mit minimalem h (bzw. U). Das ist also das Tal des Gebirges. Das kann ein einzelner Punkt sein (der Tiefpunkt); dann besteht unsere Berührungsmenge, bezogen auf die Tangentialfläche durch das Minimum, auch nur aus diesem Punkt. Es könnte sich aber auch um eine ausgedehnte Talsohle handeln, d.h. eine Linie oder gar Fläche mit konstantem h (bzw. U). Dann gehören alle Punkte der Talsohle auch zur Berührungsmenge, bezogen auf jene Tangentialfläche. Die Berührungsmenge lässt sich freilich auch für jede beliebige Tangentialfläche bestimmen.

Definition: Extremaler Punkt

Wir definieren: (direkt auf mehrere Phasen verallgemeinert):

Ist Z extremal, so gibt es *keine* zwei Punkte Z_1 und Z_2 auf $\mathcal{E}$, für die gilt:

$$Z = \lambda Z_1 + (1 - \lambda) Z_2$$

Dabei ist, wie üblich, $0 \leq \lambda \leq 1$. Gibt es zwei solche Punkte Z_1 und Z_2 , so ist Z *nicht* extremal. Also auf deutsch: Findet man zwei Punkte Z_1 und Z_2 , deren Verbindungslinie auch durch Z läuft, liegt kein Extremum vor.

Es ist wichtig zu sehen, was dies bedeutet. Betrachten wir dazu wieder die Talsohle, obwohl dieselben Überlegungen auch für Bereiche fernab der Talsohle gelten, denn die Konvexität von U gilt für die gesamte Hyperfläche. Stellen wir uns also zunächst vor, wir hätten nur einen Tiefpunkt. Alle anderen Punkte liegen dann höher als der Tiefpunkt, so dass es niemals eine Verbindungslinie zwischen zwei Punkten geben kann, die den Tiefpunkt enthält (Abb. 8.7 a). Es handelt sich also um ein Extremum. Anders sieht dies aus, falls wir eine ausgedehnte Talsohle, z.B. eine Gerade, haben. Dann gilt für alle Nicht-Randpunkte der Geraden, dass es entlang der Geraden je einen Punkt links und rechts davon gibt, auf deren Verbindung dann logischerweise der Nicht-Randpunkt liegt – wir haben also damit nur an den beiden Randpunkten Extrema (Abb. 8.7 b).

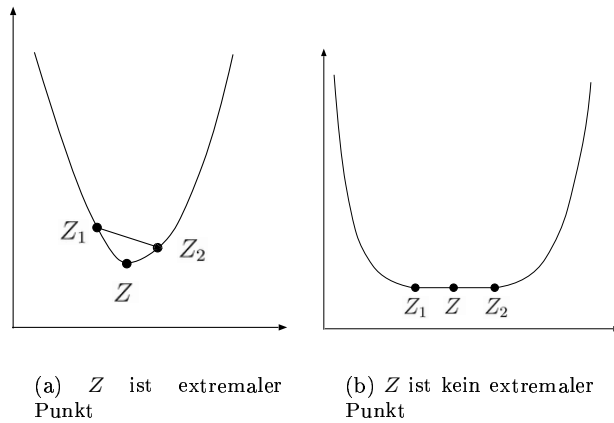


Abbildung 8.7: Zur Veranschaulichung der Definition eines extremalen Punktes

Wichtig ist auch, zu sehen, dass dieser Extremalbegriff nichts mit der üblichen Bedingung $df = 0$ zu tun hat. So gilt z.B. in Abb. 8.7 b am Punkt Z : $df = 0$. Aber Z ist trotzdem kein Extremalpunkt. Umgekehrt sind auch Punkte extremal, für die $df = 0$ nicht gilt. Im Extremfall einer strikt konvexen oder konkaven Funktion sind *alle* Punkte extremal. Dies sieht man am leichtesten, wenn man die Zeichnung einfach dreht (Abb. 8.8): Ganz offensichtlich ist auch hier Z extremal.

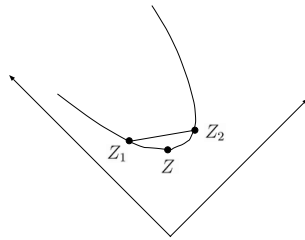
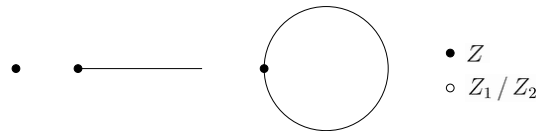


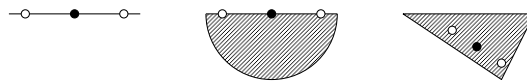
Abbildung 8.8: Auch ein Extremum...

Abb. 8.9 zeigt noch einige weitere Beispiele für Extrema bzw. keine Extrema.

Nun wollen wir natürlich auch wissen, was man mit diesen Erkenntnissen anfangen kann. Und dazu erinnern wir uns: Phasengemische liegen auf einer Geraden der U -Hyperfläche mit den reinen Phasen (Beispiel Eis $\leftrightarrow$ Eis-Wasser-Gemisch $\leftrightarrow$ Wasser). Dies ist aber gerade die Bedingung, unter der Punkte *nicht* extremal sind. Noch besser: U ist konvex, also ist es nur möglich, nicht-extremale Punkte zu haben, falls diese Punkte auf einer Geraden liegen (und keine Randpunkte



(a) extremale Punkte



(b) nicht extremale Punkte

Abbildung 8.9: Weitere Beispiele

der Geraden sind)! Das heißt, es besteht eine eindeutige Beziehung zwischen Extremalität und Phasenzustand:

Ist Z ein Extrempunkt, so liegt bei Z eine reine Phase vor; falls Z nicht extremal ist, so haben wir an diesem Punkt eine gemischte Phase.

Es gibt auch nicht eindeutige Gemische (Abb. 8.10); Z_1 bis Z_4 sind die einzigen Extrempunkte in diesem Beispiel und repräsentieren vier verschiedene Phasen. Aber keine Sorge, hier hilft uns Postulat 5: Solche nicht eindeutigen Gemische sind physikalisch verboten.

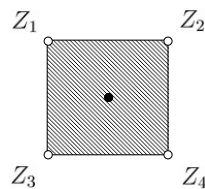


Abbildung 8.10: Nicht eindeutiges Gemisch

Schauen wir uns Postulat 5 nochmal graphisch an: Gemischte Phasen sollen eindeutig sein. Auf einer Geraden sind die Phasenverhältnisse klar; auch bei einem Dreieck kann man jeden Punkt im Dreieck mit Hilfe der drei Eckpunkte eindeutig einem Phasenverhältnis (z.B. 1:2:3) zuordnen. Ab Polygonen mit vier und mehr Ecken geht dies aber nicht mehr, weil sich jeder Punkt in der

Ebene mit drei Punkten beschreiben lässt (bzw. mit zwei Vektoren, die denselben Anfangspunkt haben); man könnte in Abb. 8.10 den mittleren Punkt z.B. mit Hilfe von Z_1 bis Z_3 beschreiben oder z.B. auch mit Hilfe von Z_2 bis Z_4 usw. Genau das verbietet unser Postulat aber. Haben wir ein dreidimensionales Gebilde (Berührungsmenge), das ist für mindestens fünfdimensionale Graphen $\mathcal{E}$ und $T_Z(\mathcal{E})$ möglich, so wäre eine Pyramide mit dreieckiger Grundfläche (Tetraeder) eindeutig, aber alles weitere nicht mehr usw. Wir erkennen also, dass unser Bereich, in dem die Phase eindeutig sein soll, ein n -dimensionales Gebilde mit genau $n + 1$ Eckpunkten sein muss. Man nennt solch eine Struktur einen *Simplex*.

Die Berührungspunktmengen B sind stets Simplizes (Punkte, Geraden, Dreiecke, Tetraeder usw.)

Da ein n -dimensionaler Simplex (oder kurz n -Simplex) genau $n + 1$ verschiedene Eckpunkte hat, liegen im Phasengemisch $n + 1$ Phasen vor. Ist U in einer Umgebung strikt konvex, so sahen wir schon, dass damit alle Punkte Extrema sind und in diesem Bereich nur eine reine Phase existiert (siehe z.B. Abb. 12.1). Ist U hingegen nicht strikt konvex, so gibt es n -Simplizes und damit gemischte Phasen. Da U allerdings eine Oberfläche darstellt, d.h. eine Dimension unter der maximalen Dimension d (also der Anzahl der Parameter $U, S, V, N_a, N_b, \dots$) liegt, ist $n \leq d - 1$.

Auf den Simplizes selbst ist U linear, d.h. die zweiten Ableitungen verschwinden. Die thermodynamischen Koeffizienten zeigen also kein stabiles Verhalten; darauf wollen wir später nochmals eingehen.

Betrachten wir im folgenden ein einkomponentiges System (z.B. Wasser). Die Energiehyperfläche könnte dann z.B. so aussehen (die Koordinate N wurde weggelassen, damit die Fläche zeichenbar bleibt) wie in Abb. 8.11 gezeigt.

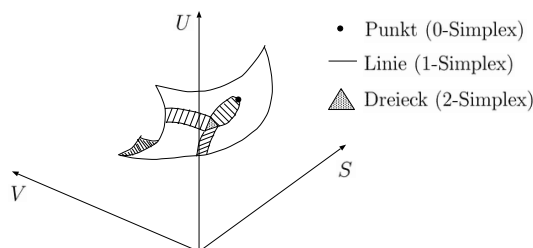


Abbildung 8.11: Beispiel einer Energiehyperfläche

Wir wollen dieses System nun diskutieren.

- (i) Es gibt drei Gebiete, die aus einer Schar von 1-Simplizes bestehen. Da 1-Simplizes Gemische aus zwei Phasen beschreiben, handelt es sich hierbei

um die drei Koexistenzlinien. Man kann in Abb. 8.11 klar die drei Phasen erkennen: Unterhalb des eingezeichneten Punktes befindet sich die flüssige Phase, oberhalb das Gas, und der Bereich, der von den beiden anderen abgetrennt ist, ist der Bereich der festen Phase.

- (ii) Das Diagramm sieht deutlich anders aus als unser gewohntes T, p -Phasendiagramm. Beachtet man aber:

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}, \quad p = -\frac{\partial U}{\partial V} \quad (8.8)$$

so haben wir eine Möglichkeit, von der obigen S, V -Darstellung zum T, p -Diagramm durch schlichtes Ableiten zu kommen. Wie man in (8.8) deutlich sieht werden im T, p -Diagramm lediglich die Änderungen von U in den Variablen S und V aufgetragen (d.h. $\frac{\partial U}{\partial S}$ gegen $-\frac{\partial U}{\partial V}$). Ist also die Änderung von U in Richtung einer dieser Variablen konstant, d.h. es liegt eine Linie mit konstanter Steigung vor (z.B. $T = \frac{\partial U}{\partial S} = \text{const.}$), so wird diese auf einen Punkt im T, p -Diagramm abgebildet. Die Summe dieser Punkte bildet dann eine Koexistenzkurve.

In anderen Worten: Es zeigt sich, dass sich die 1-Simplizes bzgl. S, V wegen der dortigen Linearität von U gerade auf einen Punkt im T, p -Diagramm zusammenziehen. Dadurch wird aus der Schar von 1-Simplizes gerade eine Koexistenzkurve. Man bedenke bei der Vorstellung, dass im T, p -Diagramm insgesamt weniger Information steckt, weil es ja nur zweidimensional ist! Deutlich zu sehen ist das bei der Koexistenzlinie: Entlang eines 1-Simplizes nimmt U konstant zu, was einer zunehmenden Umsetzung z.B. von Eis in Wasser entspricht. Im T, p -Diagramm ist dieser Prozess nicht zu finden (wie auch, U wird ja nicht aufgetragen): Man sieht den Übergang fest $\leftrightarrow$ flüssig nur als Überquerung der (unendlich dünnen) Koexistenzlinie; aus der Schar von 1-Simplizes ist eine Schar von Punkten geworden, die die Koexistenzlinie bilden.

- (iii) Die drei Gebiete enden auf einem 2-Simplex, der ein Gemisch aus drei Phasen darstellt. Dort sind, analog zu den Koexistenzlinien, $T = \frac{\partial U}{\partial S}$ und $p = -\frac{\partial U}{\partial V}$ konstant; es handelt sich um den Tripelpunkt im T, p -Diagramm. Auch das Dreieck ist dort zu einem Punkt kontrahiert, was allerdings ebenfalls zu erwarten war, da ja die ersten Ableitungen auch hier (innerhalb des Simplizes) konstant sind (in einer Umgebung, in der überall $d^2U = 0$ gilt, gilt logischerweise auch überall $dU = \text{const.}$). Man kann dieses Bild auch allgemein erweitern: Jeder n -Simplex wird in der Phasendiagramm-Darstellung auf einen Punkt kontrahiert.

- (iv) Genau eines der drei Koexistenzgebiete endet in einem 0-Simplex, dem sogenannten kritischen Punkt.

Und genau die Umgebung des kritischen Punktes wollen wir nun analysieren. Dazu zeichnen wir jeweils einen Durchschnitt entlang der U, S -Ebene. Wir

schneiden uns also sozusagen kleine Scheibchen mit konstantem V heraus; würden wir diese alle hintereinander legen, so hätten wir wieder den ursprünglichen Graph. Dies zeigt Abb. 8.12.

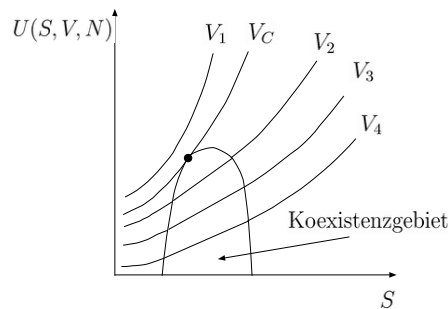


Abbildung 8.12: Umgebung des kritischen Punktes

Man sieht also die Kurve $U(S)$ mit konstanten Parametern V und N . Für verschiedene V sieht man verschiedene Kurven, wobei $V_1 < V_C < V_2 < V_3 < V_4$ gilt. Ferner erkennt man, dass im Koexistenzgebiet $\frac{\partial U}{\partial S} = \text{const.}$ gilt. Aber wir wissen noch mehr: Die Konstante ist nämlich die Temperatur T . Und somit kann man eindeutig T_C bestimmen. Stellt man im ursprünglichen Diagramm $U(V)$ statt $U(S)$ dar, so kann man p_C bestimmen. Beide Größen sind somit eindeutig durch den Verlauf der Energiehyperfläche U gegeben.

Freie Energie:

U hängt nicht von den natürlichen Variablen T und p ab, sondern von S und V . In einem ersten Schritt gehen wir nun mittels grafischer Legendre-Transformation zur freien Energie $F(T, V, N)$ über. Dazu müssen wir das $U(S)$ -Diagramm Legendre-transformieren. Wir erinnern uns: Die Legendre-Transformation vertauscht konvexes und konkaves Verhalten. Abb. 8.13 zeigt das Ergebnis.

Die Legendre-Transformation zieht die Gerade im $U(S)$ -Diagramm auf einen Punkt zusammen. Denn aus Steigungen werden in der Legendre-Transformation Orte und umgekehrt. Da Geraden überall dieselbe Steigung haben, landet die gesamte Gerade nach der Transformation an einem Ort, d.h. auf einem Punkt.

Man erkennt: $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ ist unstetig für $T < T_C$ und stetig für $T \geq T_C$. Für $T < T_C$ liegen offenbar zwei Phasen vor; ein 1-Simplex auf der Energiehyperfläche mit $T = \frac{\partial U}{\partial S} = \text{const.}$ erzeugt einen Knick in $F(T, V, N)$, der nur durch eine Phasenänderung erklärbar ist.

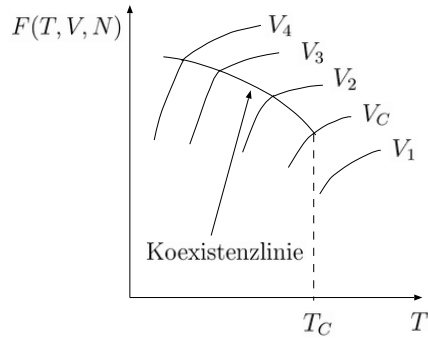


Abbildung 8.13: Freie Energie $F(T)$ mit $N = \text{const.}$ für verschiedene Volumen V

Freie Enthalpie:

Wir führen nochmals eine Legendre-Transformation durch und kommen so zu $G(T, p, N)$ in den natürlichen Variablen T, p . In diesen Variablen ist G konkav. Die Projektionen der drei Knicklinien auf die T, p -Ebene ergeben dann die Koexistenzlinien bzw. das altbekannte Phasendiagramm in Abhängigkeit von T und p . Das muss auch so sein, denn im $G(T, p, N)$ -Graph (mit $N = \text{const.}$) wird jedem (T, p) ein G zugeordnet, und aus dem zweidimensionalen wird ein dreidimensionales Phasendiagramm (Abb. 8.14).

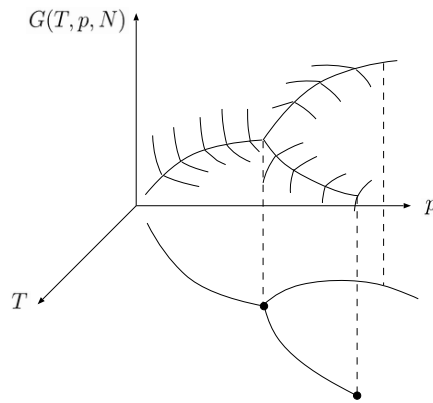


Abbildung 8.14: Freie Enthalpie $G(T, p)$ und Projektion auf die T, p -Ebene

Auf den Koexistenzlinien sind die ersten Ableitungen des Potentials G unstetig, d.h.:

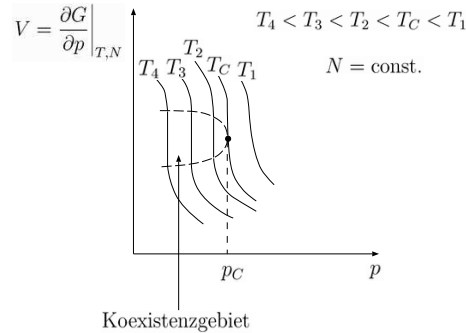


Abbildung 8.15: Zur Erläuterung der Ehrenfest'schen Klassifikation

$$\frac{\partial G}{\partial T} = S \text{ unstetig} \Rightarrow \Delta S = S_\alpha - S_\beta \neq 0$$

$$\frac{\partial G}{\partial p} = V \text{ unstetig} \Rightarrow \Delta V = V_\alpha - V_\beta \neq 0$$

Dabei stehen α und β für fest, flüssig oder gasförmig. Ein solcher Phasenübergang heißt *Phasenübergang 1. Ordnung*. Am kritischen Punkt sind alle ersten Ableitungen von G stetig, mindestens eine zweite Ableitung ist jedoch unstetig. Eine solche Phasenumwandlung heißt *Phasenübergang 2. Ordnung*. Allgemein gilt die *Ehrenfestsche Klassifikation*:

Ehrenfest'sche Klassifikation

Ein Phasenübergang ist von n -ter Ordnung, wenn erstmals eine (oder mehrere) der n -ten Ableitungen des Potentials G unstetig wird/werden.

Betrachten wir ein V, p -Diagramm (Abb. 8.15). Es zeigt sich:

$$V \text{ ist stetig für } T \geq T_C$$

$$V \text{ ist unstetig für } T < T_C$$

Am kritischen Punkt ist V stetig, aber $\frac{\partial V}{\partial p} = -\infty \Rightarrow \kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} = \infty$. Dies entspricht der anfangs gemachten Bemerkung, die besagte, dass bei Phasenübergängen die thermodynamischen Koeffizienten singulär werden.

8.2.3 Qualitative Betrachtung von Phasenübergängen

Wir studieren ein einkomponentiges System Σ , welches wir an ein Wärmebad W und ein Volumenbad V koppeln. Das Wärmebad gibt dem System die Temperatur T vor, der Druck p des Systems wird durch das Volumenbad fixiert. Auf diese

Weise können wir T und p durchstimmen, wie wir es von Phasendiagrammen kennen.

Wir wählen ein geeignetes Potential zur Betrachtung. Da wir uns T und p anschauen wollen, liegt es nahe, die freie Enthalpie zu betrachten: $G(T, p, N) = N\mu(T, p)$. Betrachten wir ferner zwei Phasen mit Molzahlen N_1 und N_2 (und $N = N_1 + N_2 = \text{const.}$).

Frage: Unter welchen Bedingungen liegen die Phasen im Gleichgewicht vor?

Es gilt für beide Phasen:

$$T_1 = T_2 = T$$

$$p_1 = p_2 = p$$

Nach der Legendre-Transformation gilt:

$$\begin{aligned} G_1(T, p, N_1) &= U_1 + pV_1 - S_1T \\ G_2(T, p, N_2) &= U_2 + pV_2 - S_2T \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} G(T, p, N) &= U + pV - ST \\ &= (U_1 + U_2) + p(V_1 + V_2) - (S_1 + S_2)T \\ &= G_1(T, p, N_1) + G_2(T, p, N_2) \end{aligned}$$

Wir erhalten also mit der Gibbs-Duhem-Relation:

$$\begin{aligned} G(T, p, N) &= N_1\mu_1(T, p) + N_2\mu_2(T, p) \\ &= N_1(\mu_1 - \mu_2) + N\mu_2 \end{aligned}$$

Im Gleichgewicht wird G minimal. Wir machen nun eine Fallunterscheidung:

- (i) $\mu_1(T, p) > \mu_2(T, p)$
Man sieht nun sofort, dass für $N_1 = 0$ das Minimum erreicht ist, da man ansonsten einen positiven Summanden addiert. Das heißt, dass nur Phase 2 im Gleichgewicht vorhanden ist.
- (ii) $\mu_1(T, p) < \mu_2(T, p)$
Analog erfüllt nun $N_2 = 0$ die Minimalbedingung, folglich ist im Gleichgewicht nur Phase 1 vorhanden.

(iii) $\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$

Nun ist keine spezielle Verteilung ausgezeichnet, da $G(T, p, N) = N\mu_2$ nicht mehr von N_1 und N_2 abhängt. Beide Phasen können in einem beliebigen Verhältnis koexistieren.

Koexistenzbedingung

Koexistenz zweier Phasen im Gleichgewicht ist also nur möglich, falls die chemischen Potentiale beider Phasen gleich sind:

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (8.9)$$

Dies ist auch graphisch sehr leicht zu sehen, wenn man sich $G(N_1)$ einmal aufzeichnet (Abb. 8.16).

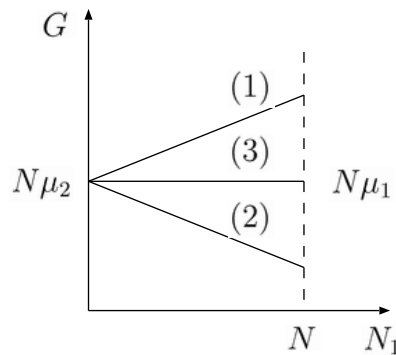


Abbildung 8.16: Zur Minimumsbestimmung von G

Was bedeutet dies anschaulich? Wenn die beiden Phasen ein unterschiedliches chemisches Potential haben, so existiert nur die Phase mit geringerem chemischen Potential. An dieser Stelle ist es vielleicht sinnvoll, darauf zu verweisen, dass man das chemische Potential nicht unbedingt mit chemischen Begriffen wie Elektronegativität verwechselt. Chemisches Potential ist ein Oberbegriff für alles, was Teilchen dazu bewegen kann, sich in eine bestimmte Richtung zu bewegen. Da es in unseren bisherigen Systemen aber keine Ladungen oder sonstige Wechselwirkungen gibt, ist eine chemische Wechselwirkung auch nicht möglich. Wir können stattdessen für das chemische Potential im Übergang flüssig $\leftrightarrow$ gasförmig den Dampfdruck des Wassers identifizieren (wobei der Dampfdruck nicht *gleich* dem chemischen Potential ist), bzw. als Gegenspieler den Druck des Gases. Der Dampfdruck ist dabei definiert als der Druck, der sich in einem abgeschlossenen Gefäß oberhalb der Flüssigkeit einstellen würde, da immer wieder Teilchen die Flüssigkeit verlassen. Für flüssig-gasförmig-Übergänge gilt:

Phasenübergang: flüssig - gasförmig

Eine Substanz siedet, wenn der Dampfdruck der Flüssigkeit den äußeren Gasdruck überschreitet (oder zumindest erreicht; dann verläuft die Umwandlung allerdings nicht vollständig). Dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Teilchen die Flüssigkeit verlassen, größer als die Wahrscheinlichkeit, dass Teilchen aus dem Gas in die Flüssigkeit zurückgedrückt werden. Die Siedetemperatur steigt also mit dem äußeren Druck, der Siededruck sinkt mit steigender Temperatur (da dann mehr Teilchen die Energie haben, die Flüssigkeit zu verlassen).

Am kritischen Punkt verliert der Dampfdruck seine Bedeutung, weil die thermische Energie der einzelnen Teilchen so groß ist, dass die Flüssigkeit keinen Bestand mehr hat und sich auch unter hohem Druck ähnlich wie ein komprimiertes Gas verhält.

Allgemein ist unsere Erkenntnis also logisch: Solange es wahrscheinlicher ist, dass ein Teilchen von Phase 1 zu Phase 2 wandert als umgekehrt, haben wir kein Gleichgewicht. Bleiben Temperatur und Druck stets konstant (und somit auch die chemischen Potentiale), so wandern also alle Teilchen in die wahrscheinlichere Phase. Eiswürfel in einem Glas schmelzen im Raum komplett, Wasser im Kochtopf verdampft usw. Beeinflussen hingegen die Umwandlungen die äußere Temperatur bzw. den Druck, so ändern sich die chemischen Potentiale bis zum Gleichgewicht. Das ist das Analogon zu einer chemischen Reaktion: Auch dort wandern alle Teilchen solange entlängs dem Gefälle, bis sie dadurch das Gefälle kompensiert haben. Dieses fundamentale und eigentlich triviale Prinzip findet man überall in der Chemie und Physik (z.B. beim Aufbauen des Hall-Feldes beim Halleffekt, bei der Osmose durch eine Membran oder auch einfach bei Wasser, das solange nachfließt, bis es überall dieselbe Höhe hat), und nichts anderes haben wir hier für thermische Prozesse auch nachgewiesen. Dass wir als Lösungen für Ungleichgewichte $N_1 = 0$ bzw. $N_2 = 0$ gefunden haben, lag an der Tatsache, dass wir p und T konstant gehalten haben; damit kann das Gefälle durch die wandernden Teilchen niemals ausgeglichen werden.

Betrachten wir wieder unser Phasendiagramm: Durch die Koexistenzbedingung $\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$ wird das T, p -Diagramm in zwei Bereiche unterteilt, wo jeweils nur eine Phase vorliegt (Abb. 8.17). In Bereich 1 und 2 sind die Phasen rein, auf der Koexistenzkurve koexistieren sie.

Entropieverhalten beim Phasenübergang

Wir wollen im folgenden das Entropie-Verhalten beim Phasenübergang untersuchen. Wir betrachten hierzu die Funktion $S(T, p)$ bei verschiedenen Drücken unter, über und auf der Koexistenzkurve (p_1, p_2, p_0) und bei gleicher Temperatur. Es gilt $S = -\frac{\partial G}{\partial T}$. Also:

$$S(T, p) = \begin{cases} -N \frac{\partial \mu_1}{\partial T}, & \text{Gebiet 1, } p < p_0(T) \\ -N \frac{\partial \mu_2}{\partial T}, & \text{Gebiet 2, } p > p_0(T) \end{cases}$$

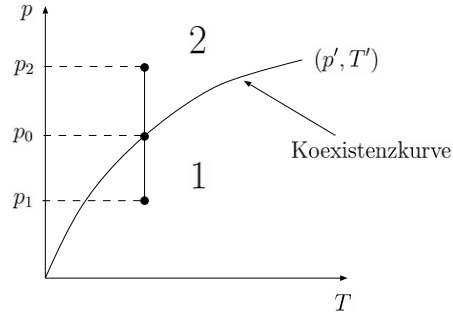


Abbildung 8.17: Beispiel einer Koexistenzkurve

Somit gilt beim Phasenübergang:

$$\Delta S(T) = N \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \left\{ \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_{p=p_0(T)+\delta} - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_{p=p_0(T)-\delta} \right\}$$

Die Differenz muss nun nicht unbedingt Null sein (auch wenn dies prinzipiell nicht ausgeschlossen ist). Die Entropie verändert sich bei einem Phasenübergang i.a. unstetig. Für das Volumen $V = \frac{\partial G}{\partial p}$ gilt mit analoger Rechnung dasselbe: Im allgemeinen Fall wird sich das Volumen (und damit auch die Dichte) beim Phasenübergang sprunghaft verändern. Das bekannteste Beispiel dafür sind Eiskwürfel, die auf dem Wasser schwimmen, obwohl beide Phasen dieselbe Temperatur haben. Also:

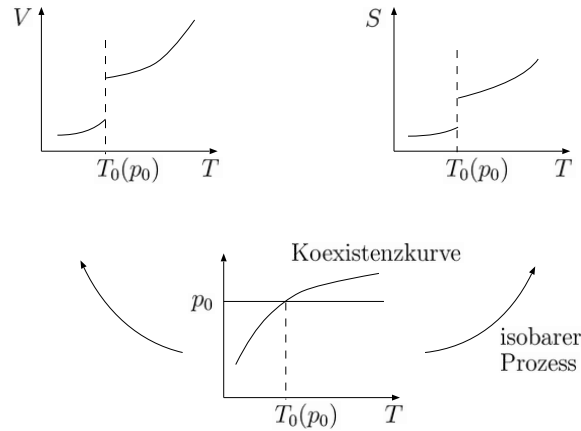
Entropie und Volumen ändern sich beim Phasenübergang i.a. unstetig.

Man betrachte dazu auch Abb. 8.18.

Betrachten wir die thermodynamischen Koeffizienten.

$$\begin{aligned} c_p &= \frac{T}{N} \left(\frac{dS}{dT} \right)_{p,N} \\ \alpha_p &= \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_{p,N} \\ \kappa_T &= -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp} \right)_{T,N} \end{aligned}$$

Alle diese thermodynamischen Koeffizienten sind singulär beim Phasenübergang, wenn S und V unstetig sind (was in allen realen Problemen so ist).

Abbildung 8.18: Unstetigkeiten in S und V bei isobaren Prozessen

BEMERKUNG: Wir haben gesehen, dass beim Phasenübergang $c_p = \infty$ gilt. Es muss also Wärme zugeführt werden, ohne dass sich die Temperatur ändert, um den Phasenübergang durchzuführen. Nur so ist $c_p = \infty$ zu realisieren. Diese zugeführte Wärme nennt man *latente Wärme*:

$$Q_l = T\Delta S$$

Dabei ist die Temperatur konstant. Auch die latente Wärme ist uns aus dem Alltagsleben bekannt: Wir schwitzen und kühlen damit den Körper ab. Denn die Flüssigkeit auf der Haut verdunstet (wechselt die Phase); die dafür nötige latente Wärme wird der Haut entzogen, und die Temperatur so reguliert.

8.2.4 Die Clausius-Clapeyron-Gleichung

Wie im letzten Abschnitt gesehen haben, existieren bei einem Phasenübergang 1. Ordnung zwei oder mehr Phasen. Für ein einkomponentiges Fluidum existieren zwei Phasen auf den Koexistenzkurven.

Frage: Wodurch kann die Koexistenzkurve beschrieben werden?

Zur Lösung dieses Problems betrachten wir uns die oben hergeleitete Koexistenzbedingung (8.9) nochmals genauer:

$$\begin{aligned}
 0 &= \mu_1(T, p(T)) - \mu_2(T, p(T)) \\
 &= \frac{d}{dT} [\mu_1(T, p(T)) - \mu_2(T, p(T))] \\
 &= \frac{\partial \mu_1}{\partial T} - \frac{\partial \mu_2}{\partial T} + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} - \frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right) \frac{dp}{dT} \\
 &= -\frac{1}{N} \Delta S + \frac{1}{N} \Delta V \frac{dp}{dT}
 \end{aligned}$$

Dies folgt aus der Darstellung $S = -\frac{\partial G}{\partial T}$, $V = \frac{\partial G}{\partial p}$ und $G = N\mu_i$, wobei $i = 1, 2$ je nach Phase ist.

Man erhält somit die

beginmybox

Clausius-Clapeyron-Gleichung:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (8.10)$$

endmybox

8.2.5 Van-der-Waals-Systeme

Das ideale Gas zeigt keinen Phasenübergang, da alle Ableitungen von G stetig sind. Auch anschaulich wäre schwer zu verstehen, wie ein System von Teilchen, die in keinsten Weise untereinander wechselwirken (keine Anziehungskräfte, und auch keine Stöße, denn die Wahrscheinlichkeit, dass zwei punktförmige Teilchen kollidieren, ist Null), irgendein geordnetes System schaffen können. Ein ideales Gas kann somit kein reales einkomponentiges System (wie z.B. Wasser) korrekt beschreiben. Eine bessere Beschreibung (inklusive Phasenübergang) liefert das van-der-Waals-System. Dazu betrachten wir die molare Zustandsgleichung, d.h. die Zustandsgleichung für ein Mol:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (8.11)$$

Dabei ist $v = \frac{V}{n}$ das Molvolumen, d.h. das Gesamtvolumen geteilt durch die Stoffmenge (Anzahl Mole) im System. Um die Gleichung zu motivieren, müssen wir uns überlegen, wie wir das System beschreiben wollen. Eine genaue Herleitung folgt in Teil

- (i) Reale Moleküle haben ein Eigenvolumen $V_{\text{Molekül}}$. Damit vermindert sich das insgesamt verfügbare Volumen pro Mol Teilchen um das *Kovolumen* $b = N_A \cdot V_{\text{Molekül}}$.
- (ii) Da die Moleküle sich untereinander anziehen, ist der effektiv an der Wand gemessene Druck geringer (die Teilchen werden ja von der Wand weggezogen). Dies wird dadurch berücksichtigt, dass ein weiterer Term subtrahiert wird, der eine umso geringere Rolle spielt, je größer das Volumen ist. Denn der beobachtete Effekt ist ein Oberflächeneffekt, aber die Oberfläche wächst schwächer an als das Volumen. Der Faktor $\frac{1}{v^2}$ ist hier allerdings in dieser Form nicht erklärbar, wir werden dies aber nachholen. a nennt man den *Binnendruck*.

Anhand von Gleichung (8.11) sieht man:

Für $v \rightarrow \infty$ geht die van-der-Waals-Gleichung in die ideale Gasgleichung über, da weder Anziehungskräfte (bei riesigem Abstand der Teilchen) noch Eigenvolumen der Teilchen eine Rolle spielen. Daher verhalten sich auch alle Gase bei niedriger Dichte (großer Teilchenabstand) und hoher Temperatur (Wechselwirkungen vernachlässigbar gegen die kinetische Energie der Moleküle) in etwa wie ideale Gase.

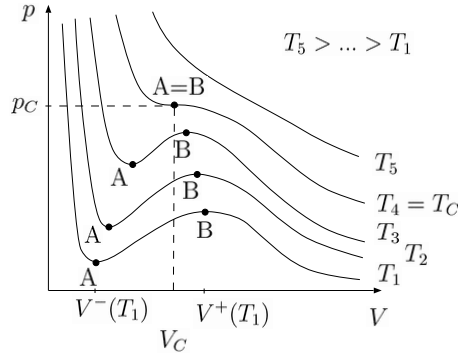


Abbildung 8.19: p, V -Diagramm des van-der-Waals-Gases für verschiedene Temperaturen T und $N = \text{const.}$

Zeichnet man das p, V -Diagramm (bei konstanter Temperatur T), so erhält man ein Diagramm wie in Abb. 8.19. Es zeigt sich:

- Es gibt eine kritische Isotherme:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial V}(T_C, V_C) &= 0 \\ \frac{\partial^2 p}{\partial V^2}(T_C, V_C) &= 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \kappa_T = \infty$$

Denn: $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)^{-1}$. Am kritischen Punkt ist κ_T also divergent, was einen eindeutigen Hinweis auf einen Phasenübergang gibt.

- Für $T > T_C$ ist $\frac{\partial p}{\partial V} < 0$, also ist $\kappa_T > 0$. Das System ist folglich stabil (siehe Abschnitt 8.1.2).
- Für $T < T_C$ und $V < V^-(T)$ bzw. $V > V^+(T)$ ist $\frac{\partial p}{\partial V} < 0$, also ist auch hier das System stabil.
- Falls jedoch $T < T_C$ und $V^-(T) < V < V^+(T)$ ist, so gilt: $\frac{\partial p}{\partial V} > 0$, d.h. $\kappa_T < 0$. Hier ist das System *nicht* stabil.

Fraglich ist nun, was genau in diesem instabilen Bereich geschieht. Genauer gefragt: Wie wird sich das System beim Übergang verhalten? Oder noch präziser:

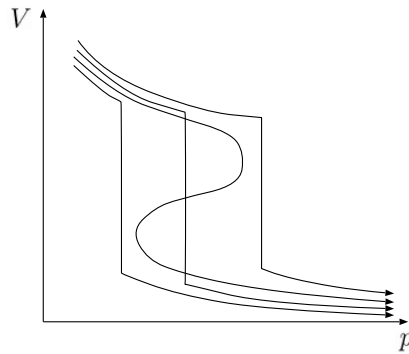


Abbildung 8.20: Einige mögliche (?) Wege beim Phasenübergang

Frage: Welcher Weg wird nun vom System gegangen? (Abb. 8.20)

Antwort: Betrachten wir das chemische Potential:

$$d\mu = -s(T, p)dT + v(T, p)dp$$

Dies ist die bekannte Gibbs-Duhem-Relation ($v = \frac{V}{N}$, $s = \frac{S}{N}$). Wir betrachten hier einen isothermen Prozess, d.h. $dT = 0$. Also:

$$d\mu = v(T, p)dp$$

Somit gilt also:

$$\mu(T_0, p) = \int_{p_0}^p v(T_0, p)dp + \tilde{\mu}(T_0, p_0)$$

Wir haben nun allerdings ein Problem: Wie wir gesehen haben, ist $V(p)$ (und damit $v(p)$) keine Funktion, denn eine Funktion ordnet jedem p -Wert genau einen Wert für V zu. Wir teilen unser Integral also in drei eindeutige Integrationsintervalle auf (Abb. 8.21). Diesen Intervallen werden die chemischen Potentiale μ_I , μ_{II} und μ_{III} zugeordnet. Der Schnittpunkt der μ_i entspricht dann dem Phasenübergang.

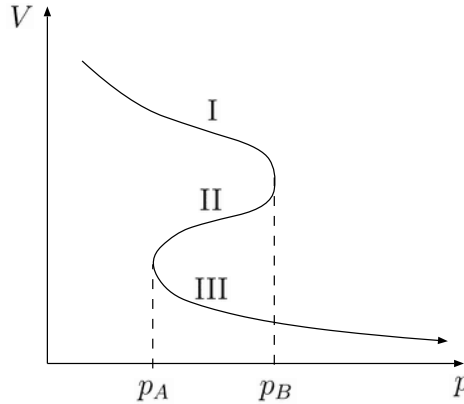


Abbildung 8.21: Dreiteilung des Integrationswegs

Anhand der Abbildungen ?? bis wollen wir nachvollziehen, was geschieht.

Überlegen wir uns zunächst, wie man μ_i überhaupt bestimmt. Wegen $d\mu = v dp$ ist μ also die Fläche unter der Kurve $v(p)$. Wir zunächst über Teil I. Das Ergebnis ist in Abb. 8.22 a gezeigt. Mit steigendem p nimmt also die Fläche immer weiter zu und wird maximal, wenn wir komplett über Teil I integriert, d.h. den ersten Umkehrpunkt erreicht haben.

Dort angelangt fängt Teil II an. Damit läuft man nun aber zurück, d.h. man

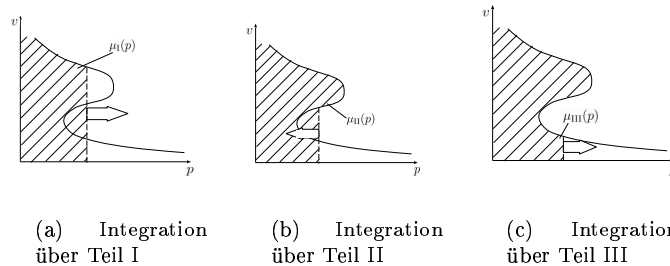


Abbildung 8.22: Integration von $v(p)$

subtrahiert die Fläche, über die man integriert, nun von der Gesamtfläche. μ wird also immer kleiner, bis man den zweiten Umkehrpunkt erreicht (Abb. 8.22 b).

Schließlich integriert man über den sich anschließenden Teil III. Damit nimmt μ wieder zu (Abb. 8.22 c).

Den Verlauf von μ kann man sich auch in einem Diagramm aufzeichnen. Zunächst steigt μ an, aber der Anstieg wird allmählich schwächer. Ab dem Umkehrpunkt wird μ wieder kleiner, bis man den zweiten Umkehrpunkt erreicht und μ wieder wächst. Da allerdings $v(p)$ im Verlaufe der Kurve ständig kleiner wird, wird auch der Betrag der Steigung von μ immer kleiner (Abb. 8.23).

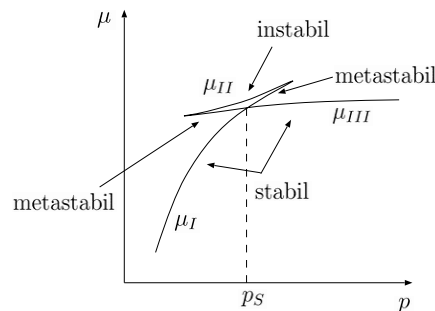


Abbildung 8.23: Der Verlauf von μ

Der wirkliche Verlauf wird nun stets durch das geringere chemische Potential wiedergegeben, denn wenn ein System zwei Verhaltensmöglichkeiten hat, so wird es stets die mit dem geringeren chemischen Potential verbundene Möglichkeit wählen. Dieses Prinzip des kleinsten Widerstandes hatten wir etwas weiter oben schon betrachtet. Am Punkt p_S gilt offensichtlich: $\mu_I = \mu_{III}$. Also koexistieren hier zwei Phasen, und $G = N\mu$ hat hier einen Knick. Bei p_S liegt folglich ein Phasenübergang vor.

Es liegt nun natürlich nahe, zu fragen, wie man p_S bestimmen kann. Die Methode dazu nennt sich Maxwell-Konstruktion und ist in Abb. 8.24 gezeigt. Denn wann ist $\mu_{III} = \mu_I$? Im Bild wird dies ganz deutlich: Wenn die Fläche F_+ gleich der Fläche F_- ist. Denn in Teil I schießt man zunächst über das Ziel hinaus, kehrt dann in Teil II um und zieht dann wieder zuviel ab. Am Punkt p_S kompensiert sich gerade Beides. Somit ist der Verlauf des Systems bestimmt. Die sprunghafte Änderung des Volumens kennen wir bereits als Charakteristikum eines Phasenübergangs. Somit können wir in Abb. 8.19 mit unseren Erkenntnissen nun Koexistenzgebiet und Kurvenverlauf einzeichnen (Abb. 8.25).

BEMERKUNG: Das soeben konstruierte van-der-Waals-Gas beschreibt reale Systeme sehr gut. Es zeigen sich im Experiment allerdings Hysterese-

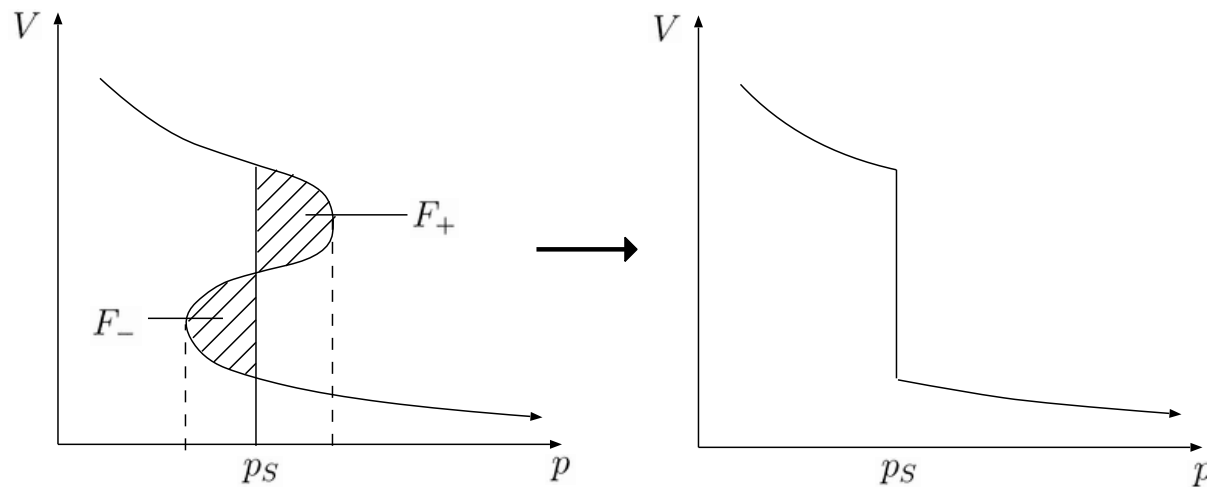


Abbildung 8.24: Die Maxwellkonstruktion

Effekte (Abb. 8.26). Hysterese tritt generell bei Phasenübergängen erster Ordnung auf. Sie hängt mit der Metastabilität des Systems zusammen. Denn wir wissen ja, dass es durchaus noch einen metastabilen anderen Weg gibt (siehe Abb. 8.23). Das Phasendiagramm sieht dann aus wie in Abb. 8.26.

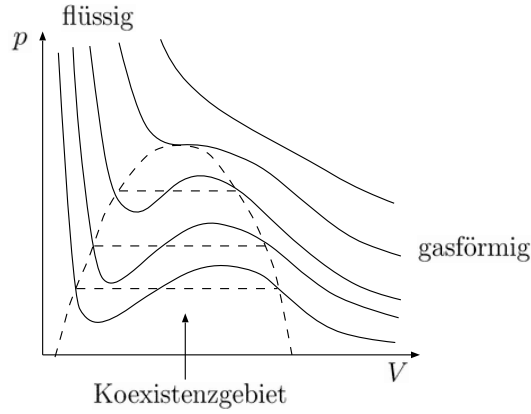
Diese Hystereseeffekte sind aus dem Alltag bekannt: Flüssigkeiten z.B. können “überhitzen” oder “unterkühlen”. Die Lebensdauer solcher instabiler Zustände ist manchmal recht groß. Allerdings bewirken kleine Schwankungen oft sofort den Zusammenbruch des instabilen Zustandes und den Übergang in die stabile Phase. Beispielsweise reicht bei unterkühlten Flüssigkeiten oft schon ein Schütteln oder Rühren, um sofortige Kristallisation zu erreichen.

8.2.6 Die Gibbs’sche Phasenregel

Allgemeine Aussagen über Phasendiagramme, d.h. ohne Betrachtung eines Modellsystems wie dem van-der-Waals-Gas, sind sehr kompliziert, wenngleich wichtig. Eine Grundaussage ist die *Gibbs’sche Phasenregel*:

Gibbs’sche Phasenregel

Koexistieren M Phasen eines L -Komponentigen Systems, so bilden diese eine $f = (L - M + 2)$ -dimensionale Mannigfaltigkeit des Zustandsraums.

Abbildung 8.25: p, V -Diagramm mit Koexistenzbereich

Das bedeutet insbesondere, dass wegen $f \geq 0$ nur $L + 2$ Phasen maximal koexistieren können. Der Tripelpunkt ist also bereits das Maximum an Phasenkoexistenz, das für Wasser erreichbar ist.

Die Begründung findet die Gibbs'sche Phasenregel in folgender Überlegung: Wenn M Phasen im Gleichgewicht existieren, müssen die chemischen Potentiale in jeder Phase für alle Komponenten gleich sein; d.h.

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(L)} \quad \forall i \in \{1, \dots, M\}$$

Ursprünglich hat das System $L + 2$ Parameter, also $L + 2$ Freiheitsgrade. Bei M Phasen, d.h. den obigen M Bedingungen, bleiben $f = L + 2 - M$ Freiheitsgrade. Maximal möglich, damit die Gleichung lösbar bleibt, sind $M = L + 2$ Phasen in Koexistenz.

Damit ist die Betrachtung der Thermodynamik abgeschlossen. Im folgenden Teil werden wir uns der mikroskopischen Theorie widmen, die unsere makroskopischen Schlüsse rechtfertigt. Insbesondere der Entropie wird dabei eine Schlüsselrolle zufallen. Wir haben bisher die Entropie als Grundkonzept über $dQ = TdS$ eingeführt, aber begründet wurde dieser Ansatz zunächst eigentlich nur dadurch, dass uns die Wirklichkeit Recht gibt. Ebenso ist bisher auch nicht einzusehen gewesen, warum die Entropie immer zunimmt (oder höchstens gleich bleibt). All dies wird in der statistischen Mechanik geklärt.

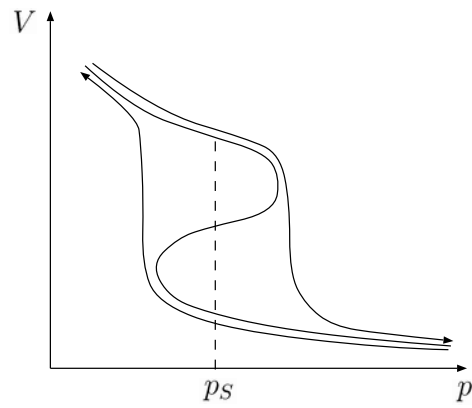


Abbildung 8.26: Hystereseeffekt

Teil II

Statistische Mechanik

Kapitel 9

Das Grundproblem

Ziel der Statistischen Mechanik ist, wie bereits angesprochen, die mikroskopische Begründung der Thermodynamik.

Es gibt 2 Wege zur Begründung (Abb. 9.1):

- (i) Begründung nach Boltzmann:
Basiert auf der *Ergodenhypothese* und geht von der *mikroskopischen*, d. h. von der Hamilton'schen Dynamik, aus.
- (ii) Begründung nach Jaynes:
Basiert auf einem probabilistischen Ansatz, dem *Jaynes'schen Prinzip*.

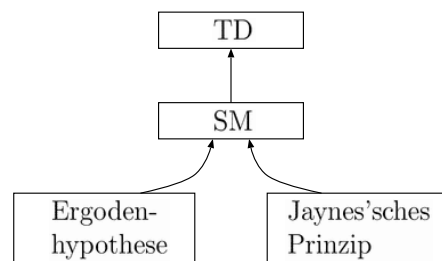


Abbildung 9.1: Zur Begründung der Thermodynamik durch die Statistische Mechanik

Zunächst führt uns die Zielführung auf das Problem der Vorhersage der makroskopischen Variablen U , V und N . Das heißt es stellt sich die Frage nach den *Fundamentalgleichungen*. Zur Beantwortung dieser Frage bietet es sich an,

zunächst den Begriff der Entropie $S(U, V, N)$ zu begründen, was wiederum zum *mikrokanonischen Ensemble* führt. Dies ist grob skizziert der Weg, den wir in diesem Teil des Skriptes gehen wollen.

BEMERKUNGEN:

- Wir wollen die gesamte Theorie anhand der Ergodenhypothese herleiten, und das Jaynes'sche Prinzip am Ende kurz diskutieren.
- Die dabei verwendete mikroskopische Theorie macht konzeptionell keinen Unterschied zwischen klassischer und quantenmechanischer Betrachtung. Die Art der Berechnung manifestiert sich jedoch im Resultat.

Kapitel 10

Grundlegende Begriffe

Bevor wir auf die Ergodizität eingehen, wollen wir wichtige klassische und quantenmechanische Begriffe klären.

10.1 Klassischer Fall

Statistisches Ensemble

Sei die Gesamtheit G eine sehr große Anzahl identischer Systeme¹.

$\mathbf{x} \equiv (\mathbf{q}, \mathbf{p}) \in \Gamma$ ein Punkt im Phasenraum Γ (= "Phase² des Systems"), der im Fall punktförmiger Teilchen ($f = 3N$) die Dimension $\dim \Gamma = 2f = 6N$ hat.

$g(\mathbf{x})$ die Verteilungsdichte der Systeme über dem Phasenraum Γ , die gemäß $G = \int_{\Gamma} g(\mathbf{x}) d\Gamma$ die Gesamtheit G zurückliefert.

Sei ferner zur Zeit t die *Phase* $\mathbf{x}$ dieser Systeme durch die Angabe aller mikroskopischen Variablen (=Komponenten von $\mathbf{x}$) festgelegt.

Dann ist zum einen

$$g(\mathbf{x}) d\Gamma$$

die Anzahl der Systeme, deren Phasen zur Zeit t im infinitesimalen Phasenraumvolumen $d\Gamma = d^{2f}x$ zusammenliegen.

¹"identisch" heißt hierbei, dass alle Systeme zumindest gleiche Teilchenzahl N und gleiches Volumen V haben.

²"Phase" bezeichnet hier nicht die thermodynamische Phase (fest, flüssig, gasförmig), sondern vielmehr die Gesamtheit der mikroskopischen Variablen (Ort, Geschwindigkeit jedes Moleküls), die den Zustand des Systems restlos festlegen.

Und zum anderen

$$\rho(\mathbf{x}) = \frac{g(\mathbf{x})}{G}$$

die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, dass ein beliebig aus der Gesamtheit herausgegriffenes System zur Zeit t eine Phase um den Punkt $\mathbf{x}$ besitzt.

Als statistisches Ensemble bezeichnet man dann die hier eingeführte Gesamtheit G mit den obigen Eigenschaften und Funktionen.

Die Liouville-Gleichung

Die Gesamtzahl der Systeme ändert sich nicht, das bedeutet, dass sich die Zahl der Systeme in einem Phasenraumbereich nur durch einen "Systemfluss durch die Oberfläche dieses Bereiches ergeben kann, das bedeutet es gilt (analog zur Ladungserhaltung in der Elektrodynamik):

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0$$

mit $\mathbf{j} = g\mathbf{v} = g\dot{\mathbf{x}}$, der "Systemflussdichte".

Wegen der kanonischen Bewegungsgleichungen $\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$ und $\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$ ist

$$\mathbf{v} = (\{\dot{q}_i\}, \{\dot{p}_i\}) = \left(\left\{ \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\}, \left\{ -\frac{\partial H}{\partial q_i} \right\} \right) \quad \forall i \in \{1, \dots, N\}$$

und damit

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial g}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\partial (g\dot{q}_i)}{\partial q_i} + \frac{\partial (g\dot{p}_i)}{\partial p_i} \right\} \\ &= \frac{\partial g}{\partial t} + \sum_i \left\{ \frac{\partial g}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial g}{\partial p_i} \dot{p}_i \right\} + g \sum_i \left\{ \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right\} \\ &= \frac{\partial g}{\partial t} + \sum_i \left\{ \frac{\partial g}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial g}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\} + g \underbrace{\sum_i \left\{ \frac{\partial H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i \partial q_i} \right\}}_{=0} \\ &= \frac{\partial g}{\partial t} + \{g, H\} \end{aligned}$$

woraus schließlich die Liouville'sche Gleichung folgt:

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} - \{H, \rho\} = 0} \quad (10.1)$$

mit $\{\cdot, \cdot\}$, der Poissonklammer.

H , der Hamiltonfunktion.

BEMERKUNG: Für $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$, also auch $\{H, \rho\} = 0$ nennt man das betreffende statistische Ensemble G *stationär*.

Scharmittel

Als Scharmittel bezeichnet man den Mittelwert einer Observablen F über einem Ensemble G zur Zeit t :

$$\langle F \rangle = \int_{\Gamma} F(\mathbf{x}, t) \rho(\mathbf{x}) d\Gamma. \quad (10.2)$$

Eine wesentliche Eigenschaft des Scharmittels ist die Invarianz unter kanonischen Transformationen³. Um diese Invarianz zu verdeutlichen⁴ führt man eine neue Rechenoperation ein, indem man definiert

$$\text{Spur } f := \int_{\Gamma} f(\mathbf{x}) d\Gamma \quad (10.3)$$

mit $f : \Gamma \rightarrow \mathbb{C}$.

Demnach ist

$$\langle F \rangle = \text{Spur}(F\rho) \quad (10.4)$$

und es gelten folgende weitere Rechenregeln, die alle direkt aus (10.3) folgen, bzw. bereits bekannte Eigenschaften einer Spur sind.

- (i) $\text{Spur } f^* = (\text{Spur } f)^*$
- (ii) $\text{Spur}(\alpha f + \beta g) = \alpha \text{Spur } f + \beta \text{Spur } g \quad \forall \alpha, \beta \in \mathbb{C}$
- (iii) $\text{Spur}(f^* f) > 0$, falls die Werte von f auf einer Menge endlichen Maßes ungleich Null sind.
- (iv) $\text{Spur}(fg) = \text{Spur}(gf)$

Ferner gilt

$$\text{Spur } \rho(\mathbf{x}) = 1,$$

was gleichbedeutend mit der Aussage ist, dass sich jedes System zur Zeit t in irgendeiner Phase befindet.

Im allgemeinen ist das Scharmittel aus (10.2) natürlich zeitabhängig ($\langle F \rangle = \langle F \rangle(t)$), wobei sich die Zeitabhängigkeit zum einen über die Vorgabe einer zeitabhängigen Wahrscheinlichkeitsdichte⁵ $\rho(\mathbf{x}, t)$, oder zum anderen aus der Zeitabhängigkeit der Observablen⁶ $F(t)$ ergeben kann. Mit der Liouville-Gleichung (10.1) folgt für die Zeitentwicklung des Scharmittels sofort:

³Die Invarianz des Scharmittels findet ihre Begründung, genauso wie der Liouville'sche Satz darin, dass die Funktionaldeterminante kanonischer Transformationen Eins ist.

⁴Die Spur ist von Haus aus invariant unter kanonische Transformationen.

⁵Die Zeitentwicklung wird hier durch die Liouville'sche Gleichung beschrieben.

⁶also aus den klassischen Bewegungsgleichungen

$$\frac{d}{dt} \langle F \rangle = \text{Spur} (F \{H, \rho\})$$

bzw. mit der Bewegungsgleichung für Observablen $\frac{dF}{dt} = \{F, H\}$.

$$\frac{d}{dt} \langle F \rangle = \text{Spur} (\{H, F\} \rho)$$

Somit gilt:

Stationäre Gesamtheiten liefern für alle nicht explizit zeitabhängigen Observablen auch zeitunabhängige Scharmittelwerte $\langle F \rangle = \text{const.}$.

10.2 Quantenmechanischer Fall

Wie in den meisten Fällen der Physik ist auch hier der Übergang zur Quantenmechanik im Wesentlichen durch das Einführen von Operatoren realisiert. Genauer genommen gelten für unseren Fall die oben hergeleiteten Gleichungen auch, wenn man folgende Ersetzungen macht:

$$\begin{aligned} \text{Phasenraum } \Gamma &\rightarrow \text{quantenmechanischer Zustandsraum } \mathcal{H} \\ \text{Phase } \mathbf{x} &\rightarrow \text{Zustand } \psi \\ \text{Wahrscheinlichkeitsdichte } \rho &\rightarrow \text{Dichteoperator } \hat{\rho}. \end{aligned}$$

Es folgen die analogen quantenmechanischen Definitionen und Herleitungen, der bereits aus dem klassischen Fall bekannten Begriffe und Zusammenhänge. Dabei sind die Definitionen im quantenmechanischen Fall zunächst eingängiger, da man hier schon von vornherein an eine probabilistische Beschreibungsweise gewöhnt ist.

Statistisches Ensemble

Seien $\psi, \psi_n \in \mathcal{H}$ quantenmechanische Zustände ($\dim \mathcal{H} = \infty$)
 $\hat{A}$ quantenmechanische Observablen (Operatoren)

REINE GESAMTHEIT: Eine Gesamtheit G von identischen Systemen, die alle im gleichen Zustand ψ präpariert sind⁷ nennt man eine reine Gesamtheit. Den Mittelwert aus den Messungen der Observablen A in den

⁷Im Unterschied zur KM macht es hier Sinn, alle Systeme eines quantenmechanischen Ensembles im selben Zustand ψ zu präparieren, da die Messwerte quantenmechanischer Observablen durchaus verschieden sein können, auch wenn sich die Zustände der Systeme nicht unterscheiden.

Systemen der reinen Gesamtheit G erhält man dann bekanntlich als:

$$\langle \hat{A} \rangle_\psi = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle .$$

QUANTENMECHANISCHE GESAMTHEIT: Betrachten wir nun eine Menge G von reinen Gesamtheiten G_n mit Zuständen ψ_n , dann wollen wir den Mittelwert der Observablen $\hat{A}$ in der reinen Gesamtheit G_n als

$$\langle \hat{A} \rangle_n = \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle$$

schreiben. Kommen die G_n in G mit den Wahrscheinlichkeiten p_n ($\sum_n p_n = 1$) vor, so heißt G eine *quantenmechanische Gesamtheit*:

$$G = \bigcup_{n=1}^{\infty} G_n .$$

Und als Mittelwert der Observablen $\hat{A}$ über die Quantenmechanische Gesamtheit (Scharmittel) schreiben wir:⁸

$$\langle \langle \hat{A} \rangle \rangle = \sum_n p_n \langle \hat{A} \rangle_n = \sum_n p_n \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle .$$

Die Spur und ihre Eigenschaften

Nun wollen wir die oben für Phasenraumfunktionen definierte Operation “Spur” so erweitern, dass man sie auch auf quantenmechanische Operatoren anwenden kann.

Seien $\{|n\rangle\} \equiv \{|\phi_n\rangle\}$, $\{|m\rangle\} \equiv \{|\psi_m\rangle\}$ Orthonormalsysteme (ONS) im Hilbertraum $\mathcal{H}$.

Dann erhält man bekanntlich eine Matrixdarstellung des Operators $\hat{A}$ durch $A_{m,n} = \langle m | \hat{A} | n \rangle$. Deshalb ist es sinnvoll für die Spur eines Operators

$$\boxed{\text{Spur } \hat{A} := \sum_n \langle n | \hat{A} | n \rangle} \quad (10.5)$$

zu schreiben.

⁸Das Ergebnis der doppelten Mittelung unterscheidet sich nicht von dem, das man erhalten hätte, wenn man von vornherein eine Gesamtheit G von Systemen, in der die Systeme mit der Wahrscheinlichkeit p_n im Zustand ψ_n präpariert sind betrachtet hätte. Eine gesonderte Betrachtung der doppelten Mittelung ist also unnötig.

BEMERKUNG: Die Spurbildung ist unabhängig vom gewählten ONS, denn:

$$\begin{aligned}
 \sum_m \langle \psi_m | \hat{A} | \psi_m \rangle &= \sum_m \sum_{n,n'} \langle \psi_m | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \hat{A} | \phi_{n'} \rangle \langle \phi_{n'} | \psi_m \rangle \\
 &= \sum_{n,n'} \underbrace{\left(\sum_m \langle \phi_{n'} | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \phi_n \rangle \right)}_{=\delta_{nn'}} \langle \phi_n | \hat{A} | \phi_{n'} \rangle \\
 &= \sum_n \langle \phi_n | \hat{A} | \phi_n \rangle
 \end{aligned}$$

Desweiteren hat (10.5) die gleichen Eigenschaften, wie die im klassischen Fall definierte Spur (10.3):

- (i) $\text{Spur} \hat{A}^\dagger = (\text{Spur} \hat{A})^*$
- (ii) $\text{Spur} (\alpha \hat{A} + \beta \hat{B}) = \alpha \text{Spur} \hat{A} + \beta \text{Spur} \hat{B} \quad \forall \alpha, \beta \in \mathbb{C}$
- (iii) $\text{Spur} (\hat{A}^\dagger \hat{A}) > 0$ für $\hat{A} \neq 0$, denn

$$\begin{aligned}
 \text{Spur} (\hat{A}^\dagger \hat{A}) &= \sum_n \langle n | \hat{A}^\dagger \hat{A} | n \rangle \\
 &= \sum_{n,m} \langle n | \hat{A}^\dagger | m \rangle \langle m | \hat{A} | n \rangle \\
 &= \sum_{n,m} \left(\langle m | \hat{A} | n \rangle \right)^* \langle m | \hat{A} | n \rangle \\
 &= \sum_{n,m} \left| \langle m | \hat{A} | n \rangle \right|^2 \geq 0
 \end{aligned}$$

- (iv) $\text{Spur} (\hat{A} \hat{B}) = \text{Spur} (\hat{B} \hat{A})$, denn⁹

$$\begin{aligned}
 \text{Spur} (\hat{A} \hat{B}) &= \sum_n \langle n | \hat{A} \hat{B} | n \rangle \\
 &= \sum_{n,m} \langle n | \hat{A} | m \rangle \langle m | \hat{B} | n \rangle = \sum_{n,m} \langle m | \hat{B} | n \rangle \langle n | \hat{A} | m \rangle \\
 &= \sum_m \langle m | \hat{B} \hat{A} | m \rangle = \text{Spur} (\hat{B} \hat{A})
 \end{aligned}$$

⁹Für drei und Operatoren gilt diese Äquivalenz nur, falls man die Operatoren in der Spur *zyklisch* vertauscht.

Dichteoperator $\hat{\rho}$ und Projektor $\hat{\mathcal{P}}$

Der Dichteoperator $\hat{\rho}$ ist, wie bereits angesprochen, das quantenmechanische Analogon zur Phasenraumdichte $\rho(\mathbf{x})$, er hat folgende Eigenschaften:

- (i) $\hat{\rho}$ ist hermitesch: $\hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho}$
- (ii) $\hat{\rho}$ ist nichtnegativ: $\hat{\rho} \geq 0$, das heißt $\hat{\rho}$ hat keine negativen Eigenwerte.
- (iii) $\text{Spur}\hat{\rho} = 1$

Das Scharmittel, das oben aus der doppelten Mittelung $\langle\langle\hat{A}\rangle\rangle$ folgte, kann nun mit Hilfe des Dichteoperators ausgedrückt werden:

$$\boxed{\langle\hat{A}\rangle = \text{Spur}(\hat{A}\hat{\rho})} \quad (10.6)$$

Der Projektor $\hat{\mathcal{P}}_\psi = |\psi\rangle\langle\psi|$ hat die selben Eigenschaften wie $\hat{\rho}$, man kann ihn als Dichteoperator einer reinen Gesamtheit verstehen.

- (i) $\hat{\mathcal{P}}^\dagger = \hat{\mathcal{P}}$
- (ii) $\hat{\mathcal{P}} \geq 0$, denn er hat nur die Eigenwerte 0 und 1.
- (iii) $\text{Spur}\hat{\mathcal{P}} = 1$, ohne Beweis.
- (iv) $\langle\hat{A}\rangle_\psi = \text{Spur}(\hat{A}\hat{\mathcal{P}}_\psi)$ ist der Mittelwert von $\hat{A}$ im Zustand $|\psi\rangle$.

Wegen den Eigenschaften (i)-(iii) besitzt $\hat{\rho}$ nun eine Spektraldarstellung

$$\hat{\rho} = \sum_n p_n \hat{\mathcal{P}}_n \quad \text{mit } p_n \geq 0,$$

und es gilt

$$\text{Spur}\hat{\rho} = \sum_n p_n \text{Spur}\hat{\mathcal{P}}_n = \sum_n p_n = 1,$$

das heißt die p_n sind Wahrscheinlichkeiten, und

$\hat{\rho}$ beschreibt die quantenmechanische Gesamtheit, in der sich die Systeme mit der Wahrscheinlichkeit p_n im Zustand $|\phi_n\rangle = \hat{\mathcal{P}}_n |\phi_m\rangle = \delta_{nm} |\phi_m\rangle$ befinden. Die $|\phi_n\rangle$ sind Eigenzustände von $\hat{\rho}$.

BEMERKUNG: Die hier gemachten Betrachtungen für Spur, Dichteoperator und Projektor gelten auch ganz allgemein für Nicht-Orthonormalsysteme, also müssen die Zustände einer quantenmechanischen Gesamtheit keine zusätzlichen Forderungen (Orthogonalität,...) außer der Normiertheit erfüllen, damit die Gesamtheit durch den Dichteoperator $\hat{\rho}$ beschrieben werden kann.

Liouville'sche Gleichung

Wie beim Übergang von der klassischen zur quantenmechanischen Bewegungsgleichung (Heisenberg-Gleichung) kann man die Liouville-Gleichung mit der Ersetzung der Poissonklammer $\{\cdot, \cdot\}$ durch den Kommutator $\frac{1}{i\hbar} [\cdot, \cdot]$ auf ihre quantenmechanische Entsprechung übertragen:

$$\boxed{\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} - \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] = 0} \quad (10.7)$$

mit $\hat{H}$ dem Hamilton-Operator.

Man kann aber auch mit Hilfe der oben gemachten Definitionen die quantenmechanische Form der Liouville-Gleichung herleiten. Es ist

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \sum_n p_n \frac{\partial \hat{\mathcal{P}}_n}{\partial t},$$

denn $\frac{\partial p_n}{\partial t} = 0$, weil die Zustände der Systeme durch die Vorgabe bei $t = t_0$ für alle Zeiten durch $|\psi_n(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\psi_n(t_0)\rangle$ bestimmt sind, und sich damit die Anzahl der Systeme in einem bestimmten Zustand nicht ändern kann.

Aus der Schrödinger-Gleichung $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle$ folgt für $\hat{\mathcal{P}}_\psi = |\psi\rangle \langle \psi|$:

$$\frac{\partial \hat{\mathcal{P}}_n}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\mathcal{P}}_n],$$

multipliziert man diese Gleichung mit p_n und summiert über n , so folgt die bekannte Liouville-Gleichung (10.7).

qed.

BEMERKUNGEN:

- Falls $[\hat{H}, \hat{\rho}] = 0$, so verschwindet auch hier wieder die explizite Zeitabhängigkeit von $\hat{\rho}$ und man spricht von einem stationären Ensemble.
- Für einen Operator $\hat{A}$ ohne explizite Zeitabhängigkeit gilt wieder:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle &= \frac{d}{dt} \text{Spur} (\hat{A} \hat{\rho}) \\ &= \text{Spur} \left(\hat{A} \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} \right) \\ &= -\frac{i}{\hbar} \text{Spur} \left(\hat{A} [\hat{H}, \hat{\rho}] \right) \end{aligned}$$

und folglich sind auch quantenmechanische Mittelwerte stationärer Gesamtheiten konstant.

Vergleich der Ensembles

<i>klassisch</i>	<i>quantenmechanisch</i>
$\rho(\mathbf{x}) \geq 0$	$\hat{\rho} \geq 0$
Spur $\rho = 1$	Spur $\hat{\rho} = 1$
$\langle F \rangle_\rho = \text{Spur } (F\rho)$	$\langle \hat{F} \rangle_\rho = \text{Spur } (\hat{F}\hat{\rho})$
ρ reell	$\hat{\rho}$ hermitesch

Anwendung werden diese Ensembles auf ganz natürliche Weise in der Ergodentheorie finden.

Kapitel 11

Erste Begründung: Die Ergodentheorie

Wir werden uns der Einfachheit halber zur Betrachtung der Ergodentheorie zunächst auf den klassischen Fall zurückziehen. In späteren Abschnitten werden wir wieder klassische und quantenmechanische Betrachtungen machen. Wie anfangs erwähnt, hängen unsere Endresultate von der gewählten Betrachtungsweise ab (Ideales klassisches Gas $\Leftrightarrow$ Ideales Quantengas).

11.1 Zeitmittel und Gleichgewicht

Der Anspruch einer mikroskopischen Theorie ist die Vorhersage des Meßwertes a der Meßgröße $A(\mathbf{x})$, $\mathbf{x} = (\mathbf{q}, \mathbf{p})$.

Sei $\mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_0$ die Phase des betrachteten Systems Σ zur Zeit $t = 0$.

Dann hat die Observable A des Systems zur Zeit $t = 0$ den Wert $A(\mathbf{x}_0)$ und zu Zeiten $t > 0$ die Wert $A(\mathbf{x}(t, \mathbf{x}_0))$.

Der Meßwert a von A in Σ ist dann durch das Zeitmittel von $A(\mathbf{x}(t, \mathbf{x}_0))$ gegeben:

$$a(\mathbf{x}_0) = \overline{A}(\mathbf{x}_0) := \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' A(\mathbf{x}(t', \mathbf{x}_0)) \quad (11.1)$$

BEMERKUNG: Dass der Messwert einer Thermodynamischen Observable gerade durch das Zeitmittel dieser Observablen gegeben ist, lässt sich auf zwei Arten verstehen, zum einen findet die mikroskopische Bewegung des Systems ist so schnell, daß man immer nur einen Mittelwert messen kann, und zum anderen ist man an Momentanwerten des Systems garnicht interessiert, da diese ohnehin statistischen

Schwankungen unterlegen sind. Man ist also an dem Messwert a der Observable A interessiert, die das System im Gleichgewicht aufweist, und ist deshalb auch bereit unter Umständen “ewig” zu warten.

Probleme

- (i) Ein Problem besteht nun darin, daß $\mathbf{x}(t, \mathbf{x}_0)$ für ein System von $N \approx 10^{23}$ nicht integrabel ist. Damit wird es unmöglich, das obige Zeitmittel (11.1) zu berechnen.
- (ii) Neben diesem Problem stellt sich überhaupt die Frage nach der Existenz des TD-Gleichgewichtes, d.h. die Frage nach der Existenz des obigen Integrals, bzw. die Frage nach der Gültigkeit folgender Gleichung:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} A(\mathbf{x}(t, \mathbf{x}_0)) =: A_{\text{Gleich}}(\mathbf{x}_0) = A_{\text{Gleich}}, \quad (11.2)$$

wobei A_{Gleich} unabhängig von $\mathbf{x}_0$ ist.

Einen Ausweg finden wir in der Ergodizität:

11.2 Ergodizität und Ergodenhypothese

Ergodizität

Ein *Hamilton'sches System* heißt *ergodisch*, falls die Bahn $\mathbf{x}(t, \mathbf{x}_0)$ im Lauf der Zeit t fast alle Phasen $\mathbf{x}$ mit $H(\mathbf{x}) = E$ erreicht.
 $\mathbf{x}(t, \mathbf{x}_0)$ fährt also fast die gesamte Energie-Hyperfläche ab.

BEMERKUNG: “fast alle Phasen” heißt hier, dass Punktmengen vom Maß Null auf der Energiehyperfläche ausgenommen sind.

Ist also eine Energiehyperfläche dreidimensional, so ist ein System trotzdem noch ergodisch, auch wenn $\mathbf{x}(t, \mathbf{x}_0)$ ganze zweidimensionale Ebenen in der Energiehyperfläche nicht streift. Denn das n -dimensionale Maß eines Objektes mit Dimension $d \leq (n - 1)$ ist Null.

Folgerungen

- (i) Falls ein Hamilton'sches System ergodisch ist, dann ist das Zeitmittel $\overline{A}(\mathbf{x}_0)$ unabhängig von der Anfangsphase $\mathbf{x}_0$ mit $H(\mathbf{x}_0) = E$, da für fast alle Anfangsphasen im Laufe der Zeit fast alle Konfigurationen auf der Energiehyperfläche durchlaufen werden.

- (ii) Falls ein System ergodisch ist, dann ist $A_{\text{Gleich}}(\mathbf{x}_0)$ unabhängig von $\mathbf{x}_0$ mit $H(\mathbf{x}_0) = E$. Damit gilt die in (11.2) geforderte Gleichheit und die Existenz des Gleichgewichtes ist gewährleistet, womit Problem (ii) gelöst wäre.

Die Folgerungen (i) und (ii) resultieren in der Existenz eines statistischen Ensembles mit einer Dichtefunktion $\rho(\mathbf{x})$, das alle im Laufe der Zeit durchlaufene Phasen eines Systems als einzelne Systeme enthält. Für jede Zeit t enthält das Ensemble also ein System, das sich in der Phase $\mathbf{x}(t)$ befindet.

Das Zeitmittel (11.1) ist dann gleich dem Scharmittel über das Ensemble, das durch $\rho(\mathbf{x})$ beschrieben wird.

$$\overline{A}(\mathbf{x}_0) = \overline{A} = \langle A \rangle = \text{Spur } (A\rho)$$

oder kurz:

$$\boxed{\text{Scharmittel} = \text{Zeitmittel}}$$

Damit umgeht man das Problem (i), da man das Zeitmittel nun nichtmehr explizit ausrechnen, $\mathbf{x}$ also nichtmehr kennen muss.

BEMERKUNG:

- Wir kommen später auf eine Begründung von Folgerung (ii) durch Folgerung (i) zurück. Letztere folgt unmittelbar aus der Tatsache, dass die Bahn wirklich ALLE Punkte abfahren soll. Das heißt aber, dass man jede Umgebung des Startpunktes in endlicher Zeit verlassen muss; da man in endlicher Zeit aber nicht unendlich viele Punkte abfahren kann, muss das System auch wieder in die Umgebung des Anfangspunktes zurückkehren. Damit ist es also letztendlich egal, wo bzw. wann man mit der Messung beginnt, da man ohnehin wieder beliebig genau an diese Stelle zurückkehren wird. Der zeitliche Mittelwert von A ist somit für alle Startpunkte gleich.
- Ergodizität ist die korrekte mathematische Definition für einen Sachverhalt, den wir aus der Erfahrung kennen: Wenn in einem System alles zufällig durcheinander läuft (Brownsche Molekularbewegung), dann gelangt jedes Teilchen auf Dauer überall hin.

Fazit: Durch die Annahme der Ergodizität werden die Probleme (i) und (ii) gelöst.

Ergodenhypothese

Makroskopische Systeme sind ergodisch.

11.3 Verschiedene Ensembles

Bei den oben durchgeführten Betrachtungen gingen wir implizit davon aus, dass unser Ensemble isoliert ist, also $U, V, N = \text{const.}$. Man nennt ein solches Ensemble, das von der Umwelt isoliert ist ein *mikrokanonisches Ensemble*. Da im Gesamtsystem durch die Isolation U, V und N konstant gehalten werden, ist es wenig verwunderlich, dass wir aus dem mikrokanonischen Ensemble später eine mikroskopische Begründung für die Entropie $S(U, V, N)$ erhalten.

Entsprechend führen andere Ensembles auf weitere Thermodynamische Potentiale. Die wichtigsten sind in Tabelle 11.1 aufgeführt.

Ensemble	Variablen	Potential	Umwelt
Mikrokanonisches Ensemble	(U, V, N)	$S(U, V, N)$	Isoliertes System
Kanonisches Ensemble	(T, V, N)	$F(T, V, N)$	Kopplung an Wärmebad
Großkanonisches Ensemble	(T, V, μ)	$\Omega(T, V, \mu)$	Kopplung an Wärme- und Teilchenbad

Tabelle 11.1: Die wichtigsten Ensembles mit zugehörigen TD-Potentialen.

Zunächst wollen wir das mikrokanonische Ensemble betrachten, und hierfür ρ und $\hat{\rho}$ bestimmen.

Kapitel 12

Das Mikrokanonische Ensemble

Situation: Wir geben ein isoliertes makroskopisches System ($U, V, N = \text{const.}$) vor.

Ziel: Bestimmung von ρ und $\hat{\rho}$.

Wir werden diese Zielsetzung sowohl induktiv als auch deduktiv verfolgen.

12.1 Induktive Betrachtung

12.1.1 Klassischer Fall

Wir wissen, dass sich unter der Annahme der Ergodizität für die Meßgröße $A(\mathbf{x}, t)$ ein Gleichgewichtszustand A_{Gleich} einstellt, der von der Anfangsphase $\mathbf{x}_0$ unabhängig ist.

Frage: Wie sieht die Dichtefunktion ρ_{mk} des mikrokanonischen Ensembles aus?

Zur Beantwortung dieser Frage betrachten wir die thermodynamische Observable $A(\mathbf{x})$ im TD-Gleichgewicht. Da sich die Phase eines isolierten Systems nicht von der Energiehyperfläche entfernen kann (Energieerhaltung), gilt:

$$A_{\text{Gleich}} = \frac{1}{Z_{\text{mk}}} \int_{H(\mathbf{x})=U} d^{2f}x A(\mathbf{x}) \quad (12.1)$$

mit Z_{mk} , der mikrokanonischen Zustandssumme.

Da sich das System nach Voraussetzung im TD-Gleichgewicht befindet, hängt die Observable A nicht von der Phase des Systems ab¹ (Ergodizität), d.h. $A(\mathbf{x}) = A_{\text{Gleich}}$, demnach folgt:

$$A_{\text{Gleich}} = \frac{A_{\text{Gleich}}}{Z_{\text{mk}}} \int_{H(\mathbf{x})=U} d^{2f}x,$$

und die Zustandssumme ist somit gegeben durch

$$Z_{\text{mk}} = \int_{H(\mathbf{x})=U} d^{2f}x,$$

die Fläche der Energieschale im Phasenraum, also die Menge aller Phasen, die ein isoliertes System einnehmen kann.

Schreibt man (12.1) um, so kann man durch Vergleich mit der Definition (10.2) auf die mikrokanonische Dichtefunktion schließen:

$$A_{\text{Gleich}} = \int_{\Gamma} d^{2f}x \underbrace{\left[\frac{1}{Z_{\text{mk}}} \delta(H(\mathbf{x}) - U) \right]}_{\rho_{\text{mk}}} A(\mathbf{x}).$$

Insgesamt haben wir also:

Dichtefunktion und Zustandssumme des mikrokanonischen Ensembles im klassischen Fall

$$\rho_{\text{mk}}(\mathbf{x}) = \frac{1}{Z_{\text{mk}}} \delta(H(\mathbf{x}) - U) = \begin{cases} \frac{1}{Z_{\text{mk}}}, & \text{falls } H(\mathbf{x}) = U \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad (12.2)$$

$$Z_{\text{mk}} = \int_{\Gamma} d^{2f}x \delta(H(\mathbf{x}) - U) \quad (12.3)$$

12.1.2 Quantenmechanischer Fall

Wir argumentieren wie im klassischen Fall. Der Mittelwert der Observablen A (=Messwert) ergibt sich aus den Messwerten in den einzelnen Zuständen, dividiert durch die Anzahl möglicher Zustände, es ist also:

$$A_{\text{Gleich}} = \frac{1}{Z_{\text{mk}}} \sum_n \langle n | \hat{A} | n \rangle,$$

¹Hier möchten wir daran erinnern, dass die Phasen Systems, d.h. die einzelnen Unter-systeme der Gesamtheit nach obiger Konstruktion des Ensembles den Zeiten entsprechen, in denen sich das Gesamtsystem befindet. Im Gleichgewicht ist aber keine Thermodynamische Observable mehr zeitabhängig. Als eine Folge der Ergodizität ist damit auch der Messwert der Observablen in jeder Phase gleich.

wobei $|n\rangle$ Eigenzustand von $\hat{H}$ ist mit Eigenwerten zwischen $U - dU$ und U ist. Wir führen hierfür folgende Kurzschreibweise ein:

$$U - dU \leq \langle n | \hat{H} | n \rangle \leq U \quad \Leftrightarrow \quad |n\rangle \in H(U | dU) .$$

Dass wir hier einen Energiebereich als Eigenwerte zulassen, soll darauf hinweisen, dass man die Energie eines Systems in endlicher Zeit nicht beliebig scharf messen kann, was wiederum aus der Unschärferelation von Heisenberg folgt.

Im Gleichgewicht ist nun

$$\langle n | \hat{A} | n \rangle = A_{\text{Gleich}} \quad \forall |n\rangle \in H(U | dU)$$

und man erhält für $|n\rangle \in H(U | dU)$

$$Z_{\text{mk}} = \sum_n \langle n | n \rangle .$$

Führt man, wie im klassischen Fall nun wieder eine Funktion $\rho_{H(U|dU)}$ ein, die die Summation (Integration) auf Zustände $|m\rangle$ in der Energiehyperfläche einschränkt, so lässt sich schreiben:

$$A_{\text{Gleich}} = \sum_m \langle m | \hat{A} \frac{1}{Z_{\text{mk}}} \rho_{H(U|dU)} | m \rangle \quad \forall |m\rangle \in \mathcal{H} .$$

Insgesamt erhält man durch Vergleich mit (10.6) wieder:

Dichteoperator und Zustandssumme des mikrokanonischen Ensembles im quantenmechanischen Fall

$$\hat{\rho}_{\text{mk}} = \frac{1}{Z_{\text{mk}}} \rho_{H(U|\partial U)}$$

$$Z_{\text{mk}} = \sum_m \langle m | \rho_{H(U|\partial U)} | m \rangle \quad \forall |m\rangle \in \mathcal{H}$$

BEMERKUNG: $\rho_{H(U|\partial U)}$ ist damit gewissermaßen ein Projektor auf den Unterraum der Energieschale.

Mittels des Spurbegriffes lassen sich der quantenmechanische und der klassische Fall einheitlich formulieren:

Dichte und Zustandssumme des mikrokanonischen Ensembles**klassisch:**

$$\rho_{\text{mk}} = \frac{1}{Z_{\text{mk}}} \delta(H(\mathbf{x}) - U)$$

$$Z_{\text{mk}} = \text{Spur} (\delta(H(\mathbf{x}) - U))$$

$$A_{\text{Gleich}} = \text{Spur} (\rho_{\text{mk}} A)$$

quantenmechanisch:

$$\hat{\rho}_{\text{mk}} = \frac{1}{Z_{\text{mk}}} \rho_{H(U|\partial U)}$$

$$Z_{\text{mk}} = \text{Spur} (\rho_{H(U|\partial U)})$$

$$A_{\text{Gleich}} = \text{Spur} (\hat{\rho}_{\text{mk}} \hat{A})$$

Das Bindeglied zwischen mikrokanonischem Ensemble und Thermodynamik liegt in dem Zusammenhang zwischen ρ_{mk} bzw. $\hat{\rho}_{\text{mk}}$ und der Entropie $S(U, V, N)$. Bevor wir jedoch darauf genauer eingehen, wollen wir nun noch einen deduktiven Weg zu ρ_{mk} bzw. $\hat{\rho}_{\text{mk}}$ aufzeigen.

12.2 Deduktiver Weg

Wiederum betrachten wir den klassischen und den quantenmechanischen Fall getrennt.

12.2.1 Klassischer Fall

Situation: Wir betrachten ein isoliertes System aus N Teilchen (der Masse m) in einem Kasten mit Volumen V und Energie E .

Die Hamiltonfunktion eines solchen Systems lautet:

$$H(\mathbf{x}) = \sum_{n=1}^N \left[\frac{1}{2m} \mathbf{p}_n^2 + V^{\text{Kasten}}(\mathbf{r}_n) \right] + V^{\text{WW}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N),$$

mit V^{Kasten} , dem Kastenpotential
 V^{WW} , dem Wechselwirkungspotential der Teilchen untereinander
 $\mathbf{x} \in \Gamma$, der Phase im Phasenraum.

Die Energiehyperfläche ist dann definiert als:

$$\mathcal{E}(E, V, N) := \{\mathbf{x} \in \Gamma \mid H(\mathbf{x}) = E\}.$$

Die Bewegung eines autonomen Systems, d.h. eines Systems mit $\frac{\partial H}{\partial t} = 0$, ist also in Γ auf die Energiehyperfläche $\mathcal{E}$ beschränkt.

Die *Ergodenhypothese* sagt uns nun, daß es eine Dichtefunktion $C_N \rho(\mathbf{x})$ mit "Integral"-Normierung $C_N > 0$ gibt. Außerdem wissen wir, daß für Observablen $A(\mathbf{x}, t)$ gilt:

$$\overline{A}(\mathbf{x}_0) = \langle A \rangle = \text{Spur}(\rho A) = C_N \int_{\Gamma} d^{2f}x \rho A$$

für fast alle $\mathbf{x}_0 \in \mathcal{E}$, wobei $\overline{A}(\mathbf{x}_0) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' A(\mathbf{x}(t'), \mathbf{x}_0)$

Im *induktiven* Fall sind wir hiervon ausgegangen, um ρ_{mk} zu konstruieren.

Jetzt wollen wir von den *Eigenschaften* ausgehen, die ρ als Wahrscheinlichkeitsdichte haben muß, um ρ_{mk} "passend" anzugeben.

- (i) $\rho_{\text{mk}} \geq 0$ (Positivität)
 $\rho(\mathbf{x}) = 0$, für alle $\mathbf{x} \notin \mathcal{E}$
- (ii) Da wir Gleichgewichtszustände beschreiben wollen, muß $\rho(\mathbf{x})$ *zeitunabhängig* sein, nach dem Satz von Liouville (10.1) gilt also:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \Rightarrow \{\rho, H\} = 0$$

- (iii) $C_N \int_{\Gamma} d^{2f}x \rho(\mathbf{x}) = 1$ (Normierung)

Von diesen Eigenschaften ausgehend wollen wir ρ_{mk} möglichst *einfach* und *plausibel* als Gleichverteilung annehmen:

$$\rho_{\text{mk}}(\mathbf{x}) = \frac{1}{Z_{\text{mk}}} \delta(E - H(\mathbf{x})) \quad \text{mikrokanonische Dichtefunktion} \quad (12.4)$$

$$Z_{\text{mk}} = C_N \int_{\Gamma} d^{2f}x \delta(E - H(\mathbf{x})) \quad \text{mikrokanonische Zustandssumme} \quad (12.5)$$

Wir haben also das gleiche ρ_{mk} gefunden, wie auf dem induktiven Weg.

BEMERKUNG: Zur Deutung und zur späteren Betrachtung ist es sinnvoll, ρ nicht nur auf der Energiehyperfläche, sondern auch auf der Energieschale $\mathcal{E}(E, \Delta E, V, N) := \{\mathbf{x} \in \Gamma \mid E - \Delta E \leq H(\mathbf{x}) \leq E\}$ zu betrachten. Gründe hierfür sind:

- Messungen (auch klassische) sind nie scharf. Deswegen hat E stets den Fehler ΔE .
- Für Scharmittel sind stets Integrale über die *Energiefläche* zu bestimmen. Diese sind recht kompliziert zu berechnen (*Parametrisierung*). Aus diesem Grund macht man sich eine Eigenschaft hochdimensionaler Körper zu nutze:

Das Volumen eines hochdimensionalen Körpers liegt knapp unter der Körperoberfläche. Geht man nun von der Energiefläche E zur Energieschale ΔE mit $\frac{\Delta E}{E} \ll 1$ über, so macht man trotz der extremen Dünne der Schale nahezu *keine* Fehler! Die Integration über die Schale entspricht praktisch dem gesamten Körpervolumen:

$$\int_{\mathcal{E}(E,V,N)} \dots d^{2f}x \approx \int_{\mathcal{E}(E,\Delta E,V,N)} \dots d^{2f}x \approx \int_{H(\mathbf{x}) \leq E} \dots d^{2f}x$$

Der Körper ist also in diesem Fall eine $2f = 6N$ -dim Kugel, womit die Verhältnisse besonders einfach liegen.

- Für die nun durchzuführende Wahrscheinlichkeitsinterpretation ist es ebenfalls günstiger, von einem Volumen, der Energieschale, als von einer Fläche, der Energiefläche, auszugehen.

Ziel: Im folgenden wollen wir nun die mikrokanonische Dichtefunktion $\rho_{\text{mk}}^{(\Delta E)}$ und die Zustandssumme $Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)}$ innerhalb der Energieschale suchen, und zeigen, dass $\rho_{\text{mk}}^{(\Delta E)}$ auch auf der *Energieschale* gleichverteilt ist.

Die Wahrscheinlichkeit $W(\Delta^{2f}x)$, daß sich $\mathbf{x}$ in dem Volumenelement $\Delta^{2f}x$ der Energieschale befindet, ist gerade durch

$$W(\Delta^{2f}x) = C_N \rho_{\text{mk}}^{(\Delta E)} \Delta^{2f}x \quad (12.6)$$

bzw.

$$W(\Delta^{2f}x) \approx C_N \int_{\Delta^{2f}x} \rho_{\text{mk}}(\mathbf{x}) d^{2f}x \quad (12.7)$$

gegeben.

Man muß also zur Bestimmung von $\rho_{\text{mk}}^{(\Delta E)}(\mathbf{x})$, und damit zum Beweis der Gleichverteilung auf $\mathcal{E}(E, \Delta E, V, N)$ lediglich das Integral in ein Produkt mit $\Delta^{2f}x$ umschreiben.

Hierzu betrachten wir Abb. 12.1.

Sei nun dS das infinitesimale Flächenelement von $\mathcal{E}$.

$\mathbf{n}$ der Normaleneinheitsvektor der Energiefläche $\mathcal{E}(E, V, N)$ mit:

$$\mathbf{n} = \frac{\nabla_{\mathbf{x}} H(\mathbf{x})}{|\nabla_{\mathbf{x}} H(\mathbf{x})|}$$

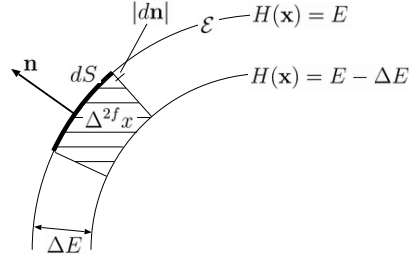


Abbildung 12.1: Energiefläche

Dann ist das infinitesimale Volumenelement des Phasenraums gegeben durch

$$d^{2f}x = dS |d\mathbf{n}| ,$$

und die infinitesimale Energiedifferenz dE ist:

$$\begin{aligned} dE &= (\nabla_{\mathbf{x}} H(\mathbf{x})) \cdot d\mathbf{n} \\ &= |\nabla_{\mathbf{x}} H(\mathbf{x})| |d\mathbf{n}| \end{aligned}$$

wegen $\nabla_{\mathbf{x}} H(\mathbf{x}) \parallel d\mathbf{n}$. Damit lässt sich das Phasenraumvolumenelement schreiben als:

$$d^{2f}x = \frac{dS dE}{|\nabla_{\mathbf{x}} H(\mathbf{x})|} .$$

Das infinitesimale Energieschalelement folgt daraus, wenn man dE durch ΔE ersetzt:²

$$\Delta^{2f}x = \frac{dS \Delta E}{|\nabla_{\mathbf{x}} H(\mathbf{x})|}$$

Substituiert man in (12.4) $H(\mathbf{x})$ durch E' , so folgt aus (12.7) für die Wahrscheinlichkeit, dass das System eine Phase $\mathbf{x}$ aus $\Delta^{2f}x$ annimmt:

$$\begin{aligned} W(\Delta^{2f}x) &= C_N \int_{E-\Delta E}^E \frac{dS dE'}{|\nabla_{\mathbf{x}} H(\mathbf{x})|} \underbrace{\frac{1}{Z_{\text{mk}}} \delta(E - E')}_{\rho_{\text{mk}}} \\ &= \frac{C_N}{Z_{\text{mk}}} \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{x}} H(\mathbf{x})|} \quad \forall \mathbf{x} \in \Delta^{2f}x \\ &= \frac{C_N}{Z_{\text{mk}} \Delta E} \Delta^{2f}x \end{aligned}$$

Mit (12.6) folgt dann:

$$\begin{aligned} C_N \rho_{\text{mk}}^{(\Delta E)} \Delta^{2f}x &= W(\Delta^{2f}x) \\ &= \frac{C_N}{Z_{\text{mk}} \Delta E} \Delta^{2f}x \end{aligned}$$

²Die Bezeichnung $\Delta^{2f}x$ ist dabei vielleicht im ersten Moment etwas irreführend, da auch $\Delta^{2f}x$ kein endliches Volumen hat. Man meint hier ein in der Breite dS infinitesimales und in der Energiedifferenz ΔE endliches Element der Energieschale.

Damit erhält man also innerhalb der Energieschale

$$\rho_{\text{mk}}^{(\Delta E)} = \begin{cases} \frac{1}{Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)}}, & \text{falls } \mathbf{x} \in \mathcal{E}(E, \Delta E, V, N) \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad (12.8)$$

$$Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)} = Z_{\text{mk}} \Delta E = C_N \int_{\mathcal{E}(E, \Delta E, V, N)} d^{2f}x \quad (12.9)$$

Eine Anschauung für die Zustandssumme ist auch hier wieder das Phasenraumvolumen, das die Energieschale einnimmt (siehe Abbildung 12.2).

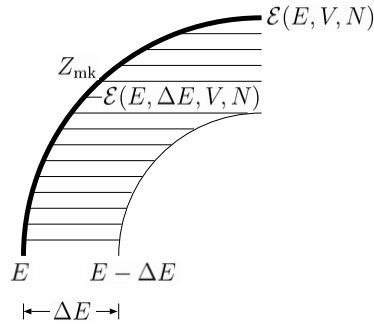


Abbildung 12.2: Integral über Energieschale

$$\begin{aligned} Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)} &= \Delta E Z_{\text{mk}} \\ &= \Delta E \int_{\mathcal{E}(E, V, N)} d^{2f}x \end{aligned}$$

12.2.2 Quantenmechanischer Fall

Situation: Wie im klassischen Fall betrachten wir ein System (mit Energie E) aus N identischen Teilchen der Masse m in einem Kasten mit Volumen V .

Der Hamiltonoperator dieses Systems sieht wie folgt aus:

$$\hat{H} = \sum_{n=1}^N \left[\frac{1}{2m} \mathbf{p}_n^2 + V^{\text{Kasten}}(\mathbf{r}_n) \right] + V^{\text{WW}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

Seien nun $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ der Zustand des Systems im Hilbertraum $\mathcal{H}$

$\mathcal{E}_{\text{qm}}(E, \Delta E, V, N)$ die Energieschale im Hilbertraum, die durch

$$\mathcal{E}_{\text{qm}}(E, \Delta E, V, N) := \left\{ |\psi\rangle \in \mathcal{H} \left| E - \frac{\Delta E}{2} \leq \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \leq E + \frac{\Delta E}{2} \right. \right\}$$

gegeben ist, sie entspricht der Energieschale im klassischen Fall³, die Art der Energiegrenzen ist irrelevant. Wegen des Indeterminismus der Quantenmechanik macht eine Energiefläche - die wegen Meßungenauigkeiten klassisch schon fraglich war - hier keinen Sinn.

Hier ist $\hat{\mathcal{P}}_{\Delta E}$ der Projektor auf die Energieschale $\mathcal{E}_{\text{qm}}(E, \Delta E, V, N)$. Die Bewegung des Systems ist auf diese Schale beschränkt, wenn es sich um ein autonomes System handelt, d.h. wenn $\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0$ gilt.

Die *Ergodenhypothese* besagt nun abermals, daß es einen Dichteoperator $C_N \hat{\rho}$ ($C_N > 0$, "Spur"-Normierung) gibt.

Für eine Observable $\hat{A}(t)$ gilt:

$$\overline{A}(|\psi_0\rangle) = \langle \hat{A} \rangle = \text{Spur} \left(\hat{\rho} \hat{A} \right) := C_N \sum_n \langle n | \hat{\rho} \hat{A} | n \rangle$$

für fast alle $|\psi_0\rangle \in \mathcal{E}_{\text{qm}}(E, \Delta E, V, N)$, wobei $\overline{A}(|\psi_0\rangle) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' \langle \psi(t') | \hat{A} | \psi(t') \rangle$.

Wir geben nun nochmals die Eigenschaften von $\hat{\rho}$ an:

- (i) $\hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho} \geq 0$ (Hermitizität, Positivität)
- (ii) Da wir Gleichgewichtszustände betrachten wollen, müssen wir zeitunabhängige $\hat{\rho}$ betrachten, folgt mit der Liouville-Gleichung (10.7):

$$0 = \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} \Rightarrow [\hat{\rho}, \hat{H}] = 0 \text{ (Stationarität)}$$

- (iii) $C_N \sum_n \langle n | \hat{\rho} | n \rangle = 1$

Wieder nehmen wir für den mikrokanonischen Dichteoperator eine Gleichverteilung an:

$$\hat{\rho}_{\text{mk}}^{(\Delta E)} = \frac{1}{Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)}} \hat{\mathcal{P}}_{\Delta E}$$

Wie im klassischen Fall gilt:

$$Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)} = \text{Spur} \left(\hat{\mathcal{P}}_{\Delta E} \right)$$

Es handelt sich abermals um eine Gleichverteilung auf der Energieschale.

³Mathematisch muss man $\mathcal{E}_{\text{qm}}$ aber sehr wohl von $\mathcal{E}$ unterscheiden, denn $\mathcal{E}$ ist eine Punktmenge im Phasenraum, während $\mathcal{E}_{\text{qm}}$ eine "Punktmenge" im Hilbertraum, also eine Menge von Funktionen ist.

12.3 Anschluß an die Thermodynamik

Was uns bisher fehlt, ist eine Verbindung des mikrokanonischen Ensembles zur TD. Wir müssen uns also fragen, wie $S(U, V, N)$ mit ρ_{mk} zusammenhängt. Wir geben wiederum 2 Möglichkeiten an:

12.3.1 Deduktiver Weg

Wir gehen von den folgenden 3 Dichten aus:

Klassische Energiefläche

$$\rho_{\text{mk}}(\mathbf{x}) = \frac{1}{Z_{\text{mk}}} \delta(H(\mathbf{x}) - E)$$

$$Z_{\text{mk}} = C_N \int_{\Gamma} d^{2f}x \delta(H(\mathbf{x}) - E)$$

Klassische Energieschale

$$\rho_{\text{mk}}^{\Delta E} = \begin{cases} \frac{1}{Z_{\text{mk}}}, & \text{für } \mathbf{x} \in \varepsilon(E, \Delta E, V, N) \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}$$

$$Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)} = C_N \int_{\varepsilon(E, \Delta E, V, N)} d^{2f}x = \text{Anz. der Konfig.en auf der Energieschale}$$

Quantenmechanische Energieschale

$$\hat{\rho}_{\text{mk}}^{(\Delta E)} = \frac{1}{Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)}} \hat{\mathcal{P}}_{\Delta E}$$

$$\begin{aligned} Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)} &= \text{Spur} \left(\hat{\mathcal{P}}_{\Delta E} \right) \\ &= \dim \mathcal{E}_{\text{qm}}(E, \Delta E, V, N) \\ &= C_N \sum_n \langle n | \hat{\mathcal{P}}_{\Delta E} | n \rangle \end{aligned}$$

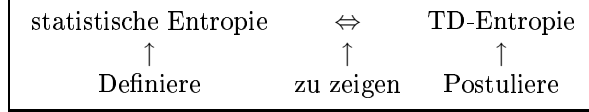
mit $\hat{\mathcal{P}}_{\Delta E}$, dem Projektor auf die Energieschale

Da wir uns in der Gleichgewichtsthermodynamik befinden, liegen stets stationäre Gesamtheiten vor, d.h.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

Um nun den Brückenschlag zur Thermodynamik zu schaffen, brauchen wir den

Begriff der Entropie, wir wählen also das im folgenden illustrierte Vorgehen:



Zunächst wollen wir eine statistische Entropie definieren, um dann zu zeigen, dass sie den Postulaten der Thermodynamik genügt.

Bevor wir aber richtig loslegen, müssen wir noch den Begriff der Information einführen.

Information (Ignoranzfunktion):

Gesucht ist ein Maß für die Unsicherheit eines statistischen Experimentes:

$$J := -\lambda \sum_{n=1}^N p_n \ln(p_n)$$

BEISPIELE:

- (i) $p_n = \delta_{n,n_0}$, d.h. bei Sicherheit gilt $J = 0$.
- (ii) Für die Gleichverteilung, d.h. bei größter Unsicherheit, wird J maximal.

Weiterhin lässt sich zeigen, dass J , wie ja auch die Entropie, *additiv* ist.

Darauf aufbauend definiert man nun die mikrokanonische Entropie S_{mk} zu:⁴

mikrokanonische Entropie $S_{\text{mk}} := \begin{cases} -k_B \text{Spur} \left[\rho_{\text{mk}}^{(\Delta E)} \ln \left(\rho_{\text{mk}}^{(\Delta E)} \right) \right] = k_B \ln \left(Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)} \right), & \text{klassischer Fall} \\ -k_B \text{Spur} \left(\hat{\rho}_{\text{mk}}^{(\Delta E)} \ln \left(\hat{\rho}_{\text{mk}}^{(\Delta E)} \right) \right), & \text{quantenmechanischer Fall} \end{cases}$
--

⁴zum klassischen Fall: Falls es Ihnen geht wie mir, und Sie Probleme haben die Umformung in der ersten Zeile des Kastens zu verstehen sei Ihnen hier eine Hilfestellung gegeben:

$$\text{Spur} \left[\rho_{\text{mk}}^{(\Delta E)} \ln \left(\rho_{\text{mk}}^{(\Delta E)} \right) \right] = \int_{\Gamma} \rho_{\text{mk}}^{(\Delta E)} \ln \left(\rho_{\text{mk}}^{(\Delta E)} \right) d\Gamma,$$

mit (12.8) folgt dann:

$$\begin{aligned} &= \int_{\mathcal{E}(E, \Delta E, V, N)} \frac{1}{Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)}} \ln \left(\frac{1}{Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)}} \right) d\Gamma \\ &= \frac{1}{Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)}} \ln \left(\frac{1}{Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)}} \right) \underbrace{\int_{\mathcal{E}(E, \Delta E, V, N)} d\Gamma}_{Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)}} \end{aligned}$$

Nun gilt es, alle Postulate bzw. Eigenschaften, die für S gelten, für S_{mk} nachzuweisen, um zu zeigen, daß $S_{\text{mk}} = S$ gilt.

Man bemerke, daß S_{mk} , im Gegensatz zu S , noch von ΔE abhängt. Diese Abhängigkeit verschwindet aber im makroskopischen Limes $N \rightarrow \infty$. Dies liegt an der bereits weiter oben gemachten Bemerkung, dass das Volumen eines hochdimensionalen Körpers knapp unter der Oberfläche liegt, lässt man die Dimension also gegen Unendlich gehen, so fallen Volumen und gewissermaßen Oberfläche zusammen. Dies ist eine Aussage, die wir später für hochdimensionale Kugeln beweisen wollen.

Für $N \rightarrow \infty$, also wenn die Dimension des Zustands- bzw. Phasenraumes gegen Unendlich geht, liegt schon in der Schale knapp unterhalb der Energiefläche das gesamte Volumen.

Es gilt also:

$$\{\mathbf{x} \mid \mathbf{x} \in \mathcal{E}(E, \Delta E, V, N)\} = \{\mathbf{x} \mid H(\mathbf{x}) \leq E\}$$

bzw.

$$\{|\psi\rangle \mid |\psi\rangle \in \mathcal{E}_{\text{qm}}(E, \Delta E, V, N)\} = \{|\psi\rangle \mid \langle\psi| \hat{H} |\psi\rangle \leq E\}$$

Das bedeutet $\rho_{\text{mk}}^{(\Delta E)}$ und $\hat{\rho}_{\text{mk}}^{(\Delta E)}$ sind für hochdimensionale Zustandsräume ($N \rightarrow \infty$) unabhängig von ΔE .

Insbesondere kann das Maß der Energieschale asymptotisch durch das Maß des Phasenraumbereiches ersetzt werden, der von der Energiefläche umschlossen wird. Durch die damit verbundene Parametrisierung wird die Rechnung vereinfacht. Deswegen rechnet man mit der Energieschale, nicht mit der Energiefläche.

Bei genauer mathematischer Betrachtung stellt sich heraus, dass im klassischen Fall

$$\lim_{N \rightarrow \infty} S_{\text{mk}} = k_B \ln(\Omega(E, V, N))$$

mit $\Omega(E, V, N)$, dem Phasenraumvolumen des Bereiches mit $H(\mathbf{x}) \leq E$

und im quantenmechanischen Fall:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} S_{\text{mk}} = k_B \ln(\Omega(E, V, N))$$

mit $\Omega(E, V, N)$, dem "Zustandsraumvolumen" (Dimension des Hilbertraumes) des Bereiches mit $\langle\psi| \hat{H} |\psi\rangle \leq E$

gilt.⁵

⁵Die Bezeichnung $\Omega(E, V, N)$ für das Zustands- bzw. Phasenraumvolumen ist hierbei durchaus absichtlich gewählt. Es wird später noch gezeigt, dass das hier als Phasenraumvolumen eingeführte Ω tatsächlich mit dem großkanonischen Ensemble $\Omega(T, p, N)$ übereinstimmt.

Die Entropie ist in dieser Form, sowohl klassisch, als auch quantenmechanisch, ein *Maß* für die *Anzahl der Möglichkeiten*, die das System annehmen kann (der möglichen Zustände, in denen sich das System befinden kann). Die Beziehung

$$S_{\text{mk}} = k_B \ln \Omega$$

nennt man auch *Boltzmann-Formel*.

Für die Zustandssumme, ob klassisch oder quantenmechanisch, gilt im selben Limes:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)} = \Omega. \quad (12.10)$$

$\begin{aligned} \text{klassisch: } \Omega(E, V, N) &= C_N \int_{H(\mathbf{x}) \leq E} d^{2f} x \\ &= \text{Volumen } \{ \mathbf{x} H(\mathbf{x}) \leq E \} \\ \text{quantenmechanisch: } \Omega(E, V, N) &= C_N \sum_{n, \langle n \hat{H} n \rangle \leq E} \langle n \rho_{\langle n \hat{H} n \rangle \leq E} n \rangle \\ &= \text{Dimension } \{ \psi\rangle \langle \psi \hat{H} \psi \rangle \leq E \} \end{aligned}$
--

Für isolierte Systeme gilt zusätzlich $E = U$ und damit

$$S_{\text{mk}}(U, V, N) = k_B \ln \Omega(U, V, N)$$

Ob diese Entropie S_{mk} die aufgestellten Postulate für die Entropie erfüllt, müssen wir noch überprüfen. Das werden wir bei der Betrachtung des induktiven Weges machen.

12.3.2 Induktiver Weg

Wir werden nun einem induktiven Weg zur Entropie S_{mk} folgen. Hier wollen wir insbesondere eine Identifikation mit dem idealen Gas vornehmen. Wir erwarten aber, und erhalten später auch, das gleiche Resultat wie auf dem deduktivem Weg.

Wie zu Beginn des letzten Abschnittes nehmen wir das mikrokanonische Ensemble durch $\rho_{\text{mk}}, \rho_{\text{mk}}^{(\Delta E)}$ bzw. $\hat{\rho}_{\text{mk}}^{(\Delta E)}$ gegeben an.

Die Meßwerte von Observablen sind durch deren Mittelwerte (Scharmittel) gegeben.

Damit liegt uns eine statistische Theorie vor, die auf mikroskopischen Wechselwirkungen beruht. Kennen wir also die Hamiltonfunktion, bzw. den Hamiltonoperator, eines Systems, so können wir die Meßwerte von Observablen bestimmen.

Wie am Anfang des vorherigen Abschnittes müssen wir uns also wieder fragen, ob man aus dem mikrokanonischen Ensemble die TD begründen kann. Wir versuchen also, aus $\rho_{\text{mk}}, \rho_{\text{mk}}^{(\Delta E)}$ bzw. $\hat{\rho}_{\text{mk}}^{(\Delta E)}$ die Fundamentalgleichung für ein einkomponentiges System zu bestimmen, konkret suchen wir also $S(U, V, N)$.

Hier betrachten wir nur den klassischen Fall, um dann Rückschlüsse auf den quantenmechanischen Fall zu ziehen. Dafür verwenden wir die Kenntnis, daß für die innere Energie U eines idealen Gases (als Beispiel für ein einkomponentiges, einfaches System) gilt:

$$U = \frac{3}{2} k_B N T$$

mit k_B , der Boltzmann-Konstante.

N , der Teilchenzahl.

T , der Temperatur

Wir beginnen unseren Weg mit dem *Äquipartitionsprinzip* (vgl. Virialtheorem⁶)

Sei H die Hamiltonfunktion des Systems.

Es gilt der Virialsatz, bzw das Äquipartitionstheorem :

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = \frac{\delta_{ik}}{\frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(E, V, N)}, \quad (12.11)$$

mit dem Phasenraumvolumen

$$\begin{aligned} \Omega(E, V, N) &= C_N \int_{H(\mathbf{x}) \leq E} d^{2f} x \, 1 \\ &= C_N \int_{\Gamma} d^{2f} x \, \Theta(E - H(\mathbf{x})), \end{aligned}$$

wobei

$$\{x_i\} = \begin{cases} \{(\mathbf{r}_1)_x, \dots, (\mathbf{r}_N)_z\} & \text{für } 1 \leq i \leq 3N \\ \{(\mathbf{p}_1)_x, \dots, (\mathbf{p}_N)_z\} & \text{für } 3N + 1 \leq i \leq 6N \end{cases}$$

BEWEIS: Wir rechnen das Scharmittel auf der linken Seite von (12.11) aus:

⁶Eine kleine Zusammenfassung zum Virialsatz findet sich im Anhang B

$$\begin{aligned}
\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle &= C_N \int_{\Gamma} d^{2f} x \left(x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right) \underbrace{\frac{\delta(E - H(\mathbf{x}))}{Z_{\text{mk}}}}_{=\rho_{\text{mk}}} \\
&= -C_N \frac{1}{Z_{\text{mk}}} \int_{\Gamma} d^{2f} x x_i \frac{\partial}{\partial x_k} \Theta(E - H(\mathbf{x})) \\
&= -C_N \frac{1}{Z_{\text{mk}}} \int \prod_{j \neq k, j=1}^{6N} dx_j \int dx_k x_i \frac{\partial}{\partial x_k} \Theta(E - H(\mathbf{x})),
\end{aligned}$$

wobei im zweiten Schritt die Identität⁷ $\frac{\partial H}{\partial x_k} \delta(E - H(\mathbf{x})) = -\frac{\partial}{\partial x_k} \Theta(E - H(\mathbf{x}))$ verwendet wurde.

Integrieren wir zunächst den Term $\int dx_k$ partiell

$$\begin{aligned}
\int dx_k x_i \frac{\partial}{\partial x_k} \Theta(E - H(\mathbf{x})) &= [x_i \Theta(E - H(\mathbf{x}))]_{x_k=-\infty}^{x_k=\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} dx_k \frac{\partial x_i}{\partial x_k} \Theta(E - H(\mathbf{x})) \\
&= - \int dx_k \delta_{ik} \Theta(E - H(\mathbf{x})),
\end{aligned}$$

wobei der Oberflächenterm $[...]_{x_k=-\infty}^{x_k=\infty}$ verschwindet, denn $H(\mathbf{x}) \xrightarrow{x_k \rightarrow \infty} \infty$ und $\Theta(E - \infty) = 0$. Damit ist also:

$$\begin{aligned}
\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle &= C_N \frac{1}{Z_{\text{mk}}} \int \prod_{j \neq k, j=1}^{6N} dx_j \int dx_k \delta_{ik} \Theta(E - H(\mathbf{x})) \\
&= C_N \frac{1}{Z_{\text{mk}}} \int_{\Gamma} d^{2f} x \delta_{ik} \Theta(E - H(\mathbf{x}))
\end{aligned}$$

durch Einsetzen von $Z_{\text{mk}} = C_N \int_{\Gamma} d^{2f} x \delta(E - H(\mathbf{x}))$ folgt:

$$\begin{aligned}
\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle &= \delta_{ik} \frac{C_N \int_{\Gamma} d^{2f} x \Theta(E - H(\mathbf{x}))}{C_N \int_{\Gamma} d^{2f} x \delta(E - H(\mathbf{x}))} \\
&= \delta_{ik} \frac{C_N \int d^{2f} x \Theta(E - H(\mathbf{x}))}{C_N \frac{\partial}{\partial E} \int d^{2f} x \Theta(E - H(\mathbf{x}))} \\
&= \delta_{ik} \left[\frac{\frac{\partial}{\partial E} [C_N \int d^{2f} x \Theta(E - H(\mathbf{x}))]}{C_N \int d^{2f} x \Theta(E - H(\mathbf{x}))} \right]^{-1} \\
&= \delta_{ik} \left[\frac{\frac{\partial}{\partial E} \Omega(E, V, N)}{\Omega(E, V, N)} \right]^{-1} \\
&= \delta_{ik} \left[\frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega \right]^{-1}
\end{aligned}$$

⁷Zur Klärung dieser Identität ist vielleicht ein Blick in Anhang C hilfreich.

ged.

Wir werden nun versuchen, das *Äquipartitionsprinzip* auf das klassische ideale Gas anzuwenden. Damit wollen wir Ω mit der Energie $E (= U)$ des Systemes verknüpfen. Mit der Kenntnis der Energie U des idealen Gases hoffen wir dann, eine Verbindung zwischen T und Ω zu finden. Dann können wir aber wiederum wegen $\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial U} \right|_{V, N}$ hoffen, daß es uns gelingt, $S(U, V, N)$ zu finden, bzw. mit $\Omega(U, V, N)$ verbinden. Durch Verallgemeinerung würden wir dann $S_{\text{mk}}(U, V, N)$ identifizieren können.

Wenden wir uns nun also dem idealen Gas zu, es ist:

$$H(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_i^2}{2} + V^{\text{Kasten}}(\mathbf{r}_i) \right] = H(\mathbf{p}) + V^{\text{Kasten}}$$

mit
$$V^W(\mathbf{x}_i) = \begin{cases} \infty & , \mathbf{r}_i \notin V \\ 0 & , \mathbf{r}_i \in V \end{cases}, \text{ dem Kastenpotential.}$$

Für das ideale Gas gilt $V(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = 0$, da die Teilchen untereinander nicht wechselwirken.

Wir wählen nun:

$$i = k \geq 3N + 1,$$

d.h. x_i , bzw. $\frac{\partial}{\partial x_k}$ betrifft nur die Impulskomponenten, so daß also unter Verwendung einer kanonischen Gleichung ($\frac{\partial H}{\partial p} = \dot{r}$):

$$x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} = p_{n,\alpha} \frac{\partial H}{\partial p_{n,\alpha}} = \frac{1}{m} p_{n,\alpha}^2,$$

wo $p_{n,\alpha}$ die α -Komponente von $\mathbf{p}_n$ ist.

Wenden wir nun das Äquipartitionsprinzip an, so folgt⁸:

$$\left\langle \frac{1}{m} p_{n,\alpha}^2 \right\rangle = \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle = \left[\frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(E, V, N) \right]^{-1}$$

Summieren wir nun noch über alle Impulskomponenten, so erhalten wir:

$$\left\langle \sum_{n=1}^N \frac{1}{m} \mathbf{p}_n^2 \right\rangle = 3N \left[\frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(E, V, N) \right].$$

⁸Hier sieht man das Äquipartitionsprinzip einmal anschaulich: Es ist gleichgültig, welche Komponente oder welches Teilchen man sich anschaut: Der Erwartungswert ist stets gleich (Äquipartition).

Da keine Teilchen-Wechselwirkung vorliegt, ist alle Energie, die innerhalb des Systems vorliegt kinetischer Natur:

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_{n=1}^N \frac{1}{2m} \mathbf{p}_n^2 \right\rangle &= 2 \langle H \rangle \\ &= 2E \end{aligned}$$

Kurzum gilt:

$$E = \frac{3}{2} N \left[\frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(U, V, N) \right]^{-1}$$

Wie schon gesagt, gilt für ein isoliertes System $E = U$, weiterhin für das ideale Gas $U = \frac{3}{2} k_B N T$.

Es folgt:

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} k_B N T &= \frac{3}{2} N \left[\frac{\partial}{\partial U} \ln \Omega(U, V, N) \right]^{-1} \\ \frac{1}{T} &= \frac{\partial}{\partial U} [k_B \ln \Omega(U, V, N)] \end{aligned} \quad (12.12)$$

Aus der TD kennen wir die Beziehung

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial}{\partial U} S(U, V, N) .$$

Und durch Vergleich erhalten wir wieder die Entropie, bzw. die *Boltzmann-Formel*, die wir auch auf deduktivem Wege gefunden hatten:

$$S_{\text{mk}} = k_B \ln \Omega(U, V, N) \quad (12.13)$$

Diese Formel ist nicht mehr vom idealen Gas abhängig, wir nehmen sie als allgemeingültig an.

12.3.3 Nachweis der Entropiepostulate

Wie bereits angekündigt, bleibt aber noch zu zeigen, dass $S_{\text{mk}}(U, V, N)$ den Entropiepostulaten genügt. Das soll, am Beispiel eines idealen Gases, nun schrittweise überprüft werden.

Dazu bestimmen wir zunächst mit der Boltzmann-Formel aus $H(\mathbf{x})$ die mikrokanonische Entropie S_{mk} des idealen Gases.

$$\begin{aligned} \Omega(U, V, N) &= C_N \int_{\Gamma} d^{2f} x \Theta(E - H(\mathbf{x})) \\ &= C_N \int_{\mathbb{R}^{3N}} \prod_{n=1}^N d^3 r_n \int_{\mathbb{R}^{3N}} \prod_{n=1}^N d^3 p_n \Theta(E - H(\mathbf{p}) - V^{\text{Kasten}}) . \end{aligned}$$

Führt man nun die Integration über den Ortsanteil durch, und beachtet, dass

- außerhalb des Kastens $V^{\text{Kasten}} = \infty$ und damit $\Theta(E - H(\mathbf{p}) - \infty) = 0$ gilt,
- innerhalb aber $V^{\text{Kasten}} = 0$ und damit $\Theta(\dots) = \Theta(E - H(\mathbf{p}))$ ist,

so erhält man aus dieser Integration gerade das Volumen V des Kastens, bzw. im Produkt dann V^N

$$\begin{aligned}
 \Omega(U, V, N) &= C_N V^N \int_{\mathbb{R}^{3N}} \prod_{n=1}^N d^3 p_n \Theta(E - H(\mathbf{r}, \mathbf{p})) \\
 &= C_N V^N \int_{\mathbb{R}^{3N}} \prod_{n=1}^N d^3 p_n \Theta\left(E - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2\right) \\
 &= C_N V^N \int_{\sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} p_i^2 \leq E} \prod_{n=1}^N d^3 p_n \\
 &= C_N V^N \int_{\sum_{n,\alpha} \frac{1}{2m} p_{n,\alpha}^2 \leq E} \prod_{n,\alpha} dp_{n,\alpha}
 \end{aligned}$$

Die Nebenbedingung

$$\frac{1}{2m} \sum_{n,\alpha} p_{n,\alpha}^2 \leq E \Leftrightarrow \sum_{n,\alpha} p_{n,\alpha}^2 \leq 2mE$$

ist aber gerade eine $3N$ -dimensionale Kugelgleichung einer Kugel mit Radius $R = \sqrt{2mE}$. Bei Integration über den gesamten Impulsraum unter dieser Nebenbedingung erhält man also das $3N$ -dimensionale Volumen $V_K(\sqrt{2mE}, 3N)$ einer Kugel mit Radius $\sqrt{2mE}$. Damit ist also:

$$\Omega(E, V, N) = C_N V^N V_K(\sqrt{2mE}, 3N). \quad (12.14)$$

Berechnung des D -dimensionalen Volumens einer Kugel vom Radius R :

Das D -dimensionale Volumen einer Kugel vom Radius R errechnet sich mit Hilfe der Gammafunktion wie folgt:

$$V_K(R, D) = \frac{\pi^{\frac{D}{2}}}{\Gamma(\frac{D}{2} + 1)} R^D \quad (12.15)$$

berechnen läßt, wo die Gammafunktion Γ definiert ist durch

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

und für $x = n \in \mathbb{N}$

$$\Gamma(n) = (n-1)!$$

gilt.

Nach der Stirling-Formel⁹ gilt:

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n.$$

Für $D = 3N$ und $N \rightarrow \infty$ erhält man also für das Volumen der Kugel:

$$V_K(\sqrt{2mE}, D = 3N) \approx \frac{1}{\sqrt{3\pi N}} \left(\frac{\pi e}{\frac{3N}{2}}\right)^{\frac{3N}{2}} (2mE)^{\frac{3N}{2}} \quad (12.16)$$

Somit erhalten wir für die (mikrokanonische) Entropie des idealen Gases:

$$\begin{aligned} S_{\text{mk}}(U, V, N) &= k_B N \left\{ \ln V + \ln \left(\left[\frac{4\pi m e U}{3N} \right]^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{\ln C_N}{N} - \frac{1}{2} \frac{\ln(3\pi N)}{N} \right\} \\ &\xrightarrow{N \rightarrow \infty} k_B N \left\{ \ln V + \ln \left(\left[\frac{4\pi m e U}{3N} \right]^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{\ln C_N}{N} \right\} \end{aligned} \quad (12.18)$$

Dabei werden die Terme in der Klammer isoliert betrachtet, und da man die N -Abhängigkeit von C_N nicht kennt, kann man diesen Term an der Stelle nicht vernachlässigen.

Die Prüfung der Entropieeigenschaften (Maximalprinzip, Konkavität, Additivität) mit Hilfe der oben gefundenen Entropie des idealen Gases erweist sich immernoch als schwierig. Deswegen wählen wir, in Anlehnung an den deduktiven Weg, das *Jaynes'sche Prinzip* als Ausgangspunkt.

12.4 Jaynes'sches Prinzip

Schon bei der Einführung der Entropie über die Information (Ignoranz) hat sich die Idee eines probabilistischen Weges angedeutet, den wir nun als Jaynes'sches Prinzip einführen wollen.

Das Jaynes'sche Prinzip, bzw. dessen Deutung, ist frei von einem Bezug zur mikroskopischen Dynamik. Es geht von der Annahme aus, daß in einem, nicht notwendigerweise makroskopischen, isolierten System die Elementarereignisse w_i , $i = 1, 2, \dots, M$ mit den Wahrscheinlichkeiten p_i auftreten.

Wir wollen nun die vorkommenden Größen nochmals in Erinnerung rufen, bzw. mit dem neuen Prinzip in Verbindung bringen.

⁹Die Stirling-Formel gilt exakt für $n \rightarrow \infty$.

Ignoranzfunktion:

$$J(p_1, p_2, \dots, p_M) = -\lambda \sum_{i=1}^M p_i \ln p_i$$

mit $p_i = p(w_i)$ der Wahrscheinlichkeit, dass das Elementarereignis w_i eintritt.

Es muß also gelten:

$$\sum_{i=1}^M p_i = 1.$$

Außerdem sind die *Meßwerte* $a, b, \dots$ der *Meßgrößen* $A, B, \dots$ gegeben durch:

$$\begin{aligned} a &= \sum_{i=1}^M a_i p_i \\ b &= \sum_{i=1}^M b_i p_i, \end{aligned}$$

wobei a_i, b_i die Werte der Meßgrößen A, B im Elementarereignis w_i sind.

BEMERKUNG: Die Ignoranzfunktion hat folgende Eigenschaften:

- Es gilt ein Maximalprinzip (Jaynes'sches Prinzip, siehe unten)
- Additivität
- Konkavität

Das sind genau die Eigenschaften, die die Entropie laut der thermodynamischen Postulate erfüllt, deshalb werden wir im anschließenden Abschnitt auch versuchen die Ignoranzfunktion mit der Entropie zu verknüpfen. Zunächst aber nun zum Jaynes'schen Prinzip.

Jaynes'sche Prinzip

Die Ignoranzfunktion J wird im Gleichgewichtszustand unter der Nebenbedingung $\sum_{i=1}^M p_i = 1$ maximal. Das bedeutet, falls die Wahrscheinlichkeiten $\{p_i\}$ im Gleichgewichtszustand die Werte $\{p_i^{(0)}\}$ annehmen, so gilt:

$$J(p_1^{(0)}, p_2^{(0)}, \dots, p_M^{(0)}) \geq J(p_1, p_2, \dots, p_M) \quad \forall p_i \text{ mit } \sum_{i=1}^M p_i = 1.$$

BEISPIEL: Wir betrachten die statische Gleichverteilung, und werden nun J unter der Nebenbedingung $\sum_{i=1}^M p_i = 1$ mit Hilfe von *Lagrange-Multiplikatoren* δ^{10} maximieren:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial p_j} \left\{ J(p_1, \dots, p_M) - \delta \sum_{i=1}^M p_i \right\} &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial p_j} \left\{ -\lambda \sum_{i=1}^M p_i \ln p_i - \delta \sum_{i=1}^M p_i \right\} &= 0 \\ -\lambda [\ln p_j + 1] - \delta &= 0 \\ \ln p_j &= - \left[\frac{\delta}{\lambda} + 1 \right] \end{aligned}$$

Da nun kein p_j ausgewählt wurde, gilt die letzte Zeile für alle p_j , und da die rechte Seite nur aus Konstanten besteht, sind alle p_j gleich. Mit der Nebenbedingung $\sum_{i=1}^M p_i = 1$ folgt dann

$$p_i = \frac{1}{M} \quad \forall i \in \{1, \dots, M\}$$

BEMERKUNG: Das Jaynes'sche Prinzip liefert also, unter der Nebenbedingung $\sum_{i=1}^M p_i = 1$, die schließlich für alle Wahrscheinlichkeiten diskreter Ereignisse gilt, eine *Gleichverteilung* der Wahrscheinlichkeiten für alle Elementarereignisse.

Im folgenden betrachten wir nun den kontinuierlichen Fall. Dazu verallgemeinern wir die bisher betrachtete Ignoranzfunktion J des diskreten Falles:

$$\mathcal{J}_\Delta(\rho) = -\lambda \int_{\mathbb{E}} d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) \ln(\Delta \rho(\mathbf{x})),$$

mit $\mathbb{E}$ dem Ereignisraum,
 Δ , dem Auflösungsvermögen des Raumes $\mathbb{E}$,
 $\rho(\mathbf{x})$, der Wahrscheinlichkeitsverteilung in $\mathbb{E}$ mit

$$\int_{\mathbb{E}} \rho(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = 1.$$

Wobei der Ereignisraum $\mathbb{E}$ sowohl Phasenraum, als auch Ortsraum, sowie jeder andere kontinuierliche Ereignisraum sein kann.

¹⁰Für die Lagrange-Multiplikatoren wird sonst meist das Symbol λ verwendet, allerdings ist dies hier durch den Vorfaktor bei der Ignoranzfunktion bereits belegt.

BEISPIEL: Als konkretes Beispiel berechnen wir nun die kontinuierliche Dichteverteilung auf der Energieschale im Phasenraum Γ , und erwarten, dass wir aus dem Jaynes'schen Prinzip die gleiche mikrokanonische Dichteverteilung $\rho_{\text{mk}}^{(\Delta E)}$ erhalten, die wir schon früher gefunden haben. Im folgenden ist also $\mathbf{x} \in \Gamma$.

Wir verwenden als (Normierungs-)Nebenbedingung:

$$1 = \text{Spur } (\rho) = C_N \int_{\mathcal{E}(E, \Delta E, V, N)} d^{2f} x \rho(\mathbf{x}), \quad (12.19)$$

wobei $\rho(\mathbf{x}) = 0 \quad \forall \mathbf{x} \notin \mathcal{E}(E, \Delta E, V, N)$.

Nun soll, in Analogie zum diskreten Fall, ρ bestimmt werden. Dazu müssen wir eine Funktionalableitung¹¹, sowie Lagrange-Multiplikatoren δ verwenden.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \rho(\mathbf{x})} \left\{ \mathcal{J}_\Delta(\rho) - \delta C_N \int_{\mathcal{E}(E, \Delta E, V, N)} d^{2f} x \rho(\mathbf{x}) \right\} &= 0 \\ -\lambda [\ln(\Delta \rho(\mathbf{x})) + 1] - \delta C_N &= 0 \\ \ln(\Delta \rho(\mathbf{x})) &= -\left(\frac{\delta C_N}{\lambda} + 1 \right) \end{aligned}$$

Damit folgt also auch hier, dass $\rho(\mathbf{x})$ nicht abhängig von der Konfiguration $\mathbf{x} \in \mathcal{E}(E, \Delta E, V, N)$ ist. Unter Ausnutzung der Nebenbedingung (12.19), und mit $Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)} = \int_{\mathcal{E}(E, \Delta E, V, N)} d^{2f} x$ folgt schließlich:

$$\rho(\mathbf{x}) = \begin{cases} \frac{1}{Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)}} & , \quad \text{falls } \mathbf{x} \in \mathcal{E}(E, \Delta E, V, N) \\ 0 & , \quad \text{sonst} \end{cases}$$

BEMERKUNG: Analog zum diskreten Fall liefert das Jaynes'sche Prinzip auch bei einem "kontinuierlichen Spektrum von Elementarereignissen" eine Gleichverteilung auf dem energetisch erlaubten Bereich. Diese Gleichverteilung wird durch die bereits bekannte mikrokanonische Zustandsdichte $\rho(\mathbf{x}) \equiv \rho_{\text{mk}}^{(\Delta E)}(\mathbf{x})$, die sich im Falle der Gleichverteilung direkt aus dem Kehrwert der Zustandssumme ergibt, beschrieben.

12.5 Nachweis der Entropieeigenschaften

Wir wollen nun überprüfen, ob die Entropieeigenschaften erfüllt sind. Wir hoffen außerdem, dass uns diese Untersuchung der Entropieeigenschaften zu einer geeigneten Wahl von C_N führen wird.

¹¹Eine kurze Zusammenfassung zur Funktionalableitung, die in der Physik auch oft als Variationsableitung bezeichnet wird, findet sich im Anhang C.

12.5.1 Extensivität

Erinnern wir uns zunächst an die mikrokanonische Entropie:

$$S_{\text{mk}}(U, V, N) \stackrel{N \rightarrow \infty}{\approx} k_{\text{B}} N \left\{ \ln V + \ln \left(\left[\frac{4\pi m e}{3} \frac{U}{N} \right]^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{\ln C_N}{N} \right\}$$

Betrachten wir diese, so bemerken wir zunächst, daß der erste Term $k_{\text{B}} N \ln V$ nicht extensiv ist, da $\ln V$ nicht extensiv ist.

Wir werden nun C_N so wählen, daß der erste und der dritte Term zusammen extensiv werden, mit Hilfe der Stirling-Formel folgt:

$$\begin{aligned} C_N &= \alpha^{3N} \frac{1}{N!} \\ &\approx \alpha^{3N} \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \left(\frac{e}{N} \right)^N \end{aligned} \quad (12.20)$$

Hiermit folgt:

$$S_{\text{mk}}(U, V, N) \approx k_{\text{B}} N \left\{ \ln \left(\left[\frac{4\pi m}{3} \frac{U}{N} \right]^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N} \alpha^3 \right) + \frac{5}{2} \right\}$$

Dieser Ausdruck ist nun extensiv in U, V, N , d.h.

$$S_{\text{mk}}(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda \cdot S_{\text{mk}}(U, V, N)$$

(siehe auch Formel 2.9)

Nun müssen wir noch α bestimmen, dies wird uns später noch mit Hilfe von Dimensionsbetrachtungen gelingen.

12.5.2 Stetige partielle Differenzierbarkeit

Die Entropie S_{mk} des idealen Gases ist stetig differenzierbar. Die stetige partielle Differenzierbarkeit für S_{mk} ist aber wegen des allgemeinen Ausdruckes

$$S_{\text{mk}}(U, V, N) = k_{\text{B}} \ln \Omega(U, V, N)$$

allgemein gültig, da $\Omega(U, V, N)$ stetig partiell differenzierbar ist.

12.5.3 Positive Monotonie von S_{mk} in U, V

Die Entropie des idealen Gases steigt monoton in U, V . Das ist auch für den allgemeinen Ausdruck $S_{\text{mk}} = k_{\text{B}} \ln \Omega$ der Fall, da $\Omega(U, V, N)$ monoton in U, V ansteigt.

12.5.4 Maximalprinzip, Additivität und Konkavität

Wie wir in einer der Bemerkung zum Jaynes'schen Prinzip bereits angedeutet haben, ist es einfacher, die zu zeigenden Eigenschaften durch eine Verknüpfung zwischen Entropie S_{mk} und Ignoranz $\mathcal{J}(E, \Delta E, V, N)$ zu zeigen. Durch diese Identifikation werden wir auch sehen, wie wir α und C_N letztendlich zu wählen haben.

Wir wollen also nun versuchen, S_{mk} auf $\mathcal{J}_\Delta$ zurückzuführen. Wir erinnern uns, daß wir umgekehrt vorgehen, als wir den deduktiven Weg gingen. Dort haben wir aus der Information/Ignoranz die Entropie hergeleitet. Um nun also aus $\mathcal{J}_\Delta$ die Entropie S_{mk} herzuleiten, gehen wir schrittweise vor:

12.5.4.1 Hochdimensionales Phasenraumvolumen

Zunächst wollen wir zeigen, daß das $6N$ -dimensionale Phasenraumvolumen $\Omega(U, V, N)$ für $N \rightarrow \infty$ in einer Energieschale $\mathcal{E}(E, \Delta E, V, N)$ mit beliebig kleiner Dicke ΔE lokalisiert ist. Das haben wir schon vorher oft gesagt, wollen aber nun den Beweis antreten, aus Komplexitätsgründen allerdings nur für eine Kugel.

Nach (12.14) folgt:

$$\begin{aligned} \Delta\Omega(E, \Delta E, V, N) &:= \Omega(E, V, N) - \Omega(E - \Delta E, V, N) \\ &= C_N V^N \left[V_K(\sqrt{2mE}, 3N) - V_K(\sqrt{2m(E - \Delta E)}, 3N) \right], \end{aligned}$$

wobei V^N der Ortsanteil und $V_K(\dots) - V_K(\dots)$ der Anteil aus der Impulsintegration ist. Weiter folgt mit der Näherungsformel (12.15):

$$\begin{aligned} &= C_N V^N \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \left[(2mE)^{\frac{3N}{2}} - (2m(E - \Delta E))^{\frac{3N}{2}} \right] \\ &= C_N V^N \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} (2mE)^{\frac{3N}{2}} \left[1 - \left(1 - \frac{\Delta E}{E} \right)^{\frac{3N}{2}} \right] \\ &= C_N V^N V_K(\sqrt{2mE}, 3N) \left[1 - \left(1 - \frac{\Delta E}{E} \right)^{\frac{3N}{2}} \right] \\ &= \Omega(E, V, N) \left[1 - \left(1 - \frac{\Delta E}{E} \right)^{\frac{3N}{2}} \right] \\ &= \Omega(E, V, N) \left[1 - e^{\frac{3N}{2} \ln(1 - \frac{\Delta E}{E})} \right], \end{aligned}$$

falls $\Delta E \ll E$ gilt, mit Taylor-Entwicklung von $\ln(1 - \frac{\Delta E}{E})$:

$$\Delta\Omega(E, \Delta E, V, N) \approx \Omega(E, V, N) \left[1 - e^{-\frac{3N}{2} \frac{\Delta E}{E}} \right]$$

Gilt zusätzlich $\Delta E \gg \frac{E}{N}$, so gilt weiter:

$$\Delta \Omega(E, \Delta E, V, N) \approx \Omega(E, V, N) \cdot 1$$

Wir sehen also, dass für $\frac{1}{N} \ll \frac{\Delta E}{E} \ll 1$

$$\Delta \Omega(E, \Delta E, V, N) \approx \Omega(E, V, N)$$

gilt.

Als Folge daraus ist unter der gleichen Voraussetzung:

$$\begin{aligned} Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)}(E, V, N) &= C_N \int_{\mathcal{E}(E, \Delta E, V, N)} d^{2f}x \\ &= \Delta \Omega(E, \Delta E, V, N) \\ &= \Omega(E, V, N) \end{aligned}$$

Zusammenfassend gilt:

Falls $\frac{1}{N} \ll \frac{\Delta E}{E} \ll 1$ ist:

$$Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)}(E, V, N) \approx \Omega(E, V, N). \quad (12.21)$$

12.5.4.2 Identifikation von Entropie und Ignoranz

Um nun tatsächlich die Ignoranzfunktion J (bzw. $\mathcal{J}$) mit der Entropie in Verbindung zu bringen, setzen wir das Resultat (12.21) in die Boltzmann-Formel (12.13) ein, und erhalten:

$$\begin{aligned} S_{\text{mk}} &= k_B \ln \Omega(E, V, N) \\ &= k_B Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)} \frac{1}{Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)}} \ln Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)}. \end{aligned} \quad (12.22)$$

Wir kennen weiterhin

$$\rho_{\text{mk}}^{(\Delta E)} = \begin{cases} \frac{1}{Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)}} & , \quad \text{falls } \mathbf{x} \in \mathcal{E}(E, \Delta E, V, N) \\ 0 & , \quad \text{sonst} \end{cases}$$

und

$$Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)}(E, V, N) = C_N \int_{\mathcal{E}(E, \Delta E, V, N)} d^{2f}x \, 1$$

Setzen wir das in (12.22) ein, so erhalten wir

$$S_{\text{mk}} = -k_B C_N \int_{\mathcal{E}(E, \Delta E, V, N)} d^{2f}x \, \rho_{\text{mk}}^{(\Delta E)}(\mathbf{x}) \ln \rho_{\text{mk}}^{(\Delta E)}(\mathbf{x}),$$

mit $C_N = \frac{\alpha^{3N}}{N!}$ (12.20) folgt:

$$S_{\text{mk}} = -k_B \frac{1}{N!} \int d^{2f}x \left(\alpha^{3N} \rho_{\text{mk}}^{(\Delta E)}(\mathbf{x}) \right) \ln \left(\frac{1}{\alpha^{3N}} \left(\alpha^{3N} \rho_{\text{mk}}^{(\Delta E)}(\mathbf{x}) \right) \right)$$

Es gilt also:

$$\begin{aligned} S_{\text{mk}}(E, V, N) &= \frac{1}{N!} \mathcal{J}_\Delta[f(\mathbf{x})] \\ f(\mathbf{x}) &= \alpha^{3N} \rho_{\text{mk}}^{(\Delta E)}(\mathbf{x}) \\ \Delta &= \alpha^{-3N} \\ \lambda &= k_B \end{aligned}$$

Somit ist es uns gelungen, S_{mk} bis auf Konstante mit der Ignoranz $\mathcal{J}_\Delta$ zu identifizieren. Die zu beweisenden Eigenschaften der Entropie (Maximalprinzip, Additivität, Konkavität) sind also direkt an die entsprechenden Eigenschaften der Ignoranz gekoppelt.

Wir wollen nun noch versuchen, α zu bestimmen. Wir wissen, dass für das ideale Gas gilt:

$$S_{\text{mk}} = k_B N \left\{ \ln \left[\left(\frac{4\pi m}{3} \frac{U}{N} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N} \alpha^3 \right] + \frac{5}{2} \right\},$$

Das Argument des Logarithmus muss nun dimensionslos sein, das heißt, dass nach

$$\left[\frac{1}{\alpha^3} \right] = \left[\left(m \frac{U}{N} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N} \right] = \left(\text{kg} \frac{\text{m}}{\text{s}} \text{m} \right)^3 = (\text{Js})^3 = (\text{Wirkung})^3$$

α die Dimension einer reziproken Wirkung hat

$$[\alpha] = (\text{Wirkung})^{-1}.$$

Somit ist auch die Dimension von Δ festgelegt:

$$[\Delta] = (\text{Wirkung})^{3N}.$$

Da Δ das Auflösungsvermögen des Phasen- bzw. Zustandsraumes ist, liegt es nahe, $\alpha = \frac{1}{h}$ zu wählen. Wir erhalten dann

$$\begin{aligned} S_{\text{mk}}(U, V, N) &= -k_B \text{Spur} \left(\rho_{\text{mk}}^{(\Delta E)} \ln \left(\rho_{\text{mk}}^{(\Delta E)} \right) \right) \\ &= \frac{1}{N!} \mathcal{J}_{h^{3N}} \left[h^{3N} \rho_{\text{mk}}^{(\Delta E)} \right], \end{aligned}$$

wobei mit $C_N = \frac{1}{h^{3N} N!}$ auch die Spur ohne Freiheit bestimmt ist:

$$\text{Spur}(\dots) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \prod_{n=1}^N (d^3 p_n d^3 r_n) (\dots)$$

gilt.

Wir fassen kurz zusammen:

Spurbegriff:

$$\text{Spur } (...) = \begin{cases} \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{\Gamma} \prod_{n=1}^N d^3p_n d^3r_n (...) & , \quad \text{klassisch} \\ \sum_i \langle \phi_i | (...) | \phi_i \rangle & , \quad \text{quantenmechanisch} \end{cases}$$

Mikrokanonisches Ensemble (klassisch):

$$\rho_{\text{mk}} = \frac{1}{Z_{\text{mk}}} \delta(E - H(\mathbf{x})) = \begin{cases} \frac{1}{Z_{\text{mk}}} & , \quad \text{falls } \mathbf{x} \in \mathcal{E}(E, V, N) \\ 0 & , \quad \text{sonst} \end{cases}$$

$$\rho_{\text{mk}}^{(\Delta E)} = \begin{cases} \frac{1}{Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)}} & , \quad \text{falls } \mathbf{x} \in \mathcal{E}(E, \Delta E, V, N) \\ 0 & , \quad \text{sonst} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} Z_{\text{mk}} &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{\mathcal{E}(E, V, N)} d^{2f}x = \text{Spur } (\delta(E - H(\mathbf{x}))) \\ &= \text{Anzahl der annehmbaren Konfigurationen} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)} &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{\mathcal{E}(E, \Delta E, V, N)} d^{2f}x = \text{Spur } (\Theta(E - H(\mathbf{x}))) \\ &= \text{Anzahl der annehmbaren Konfigurationen} \end{aligned}$$

$$a = \langle A \rangle_{\rho_{\text{mk}}} = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{\Gamma} d^{2f}x A(\mathbf{x}) \rho_{\text{mk}}(\mathbf{x}) = \text{Spur } (A \rho_{\text{mk}})$$

$$a = \langle A \rangle_{\rho_{\text{mk}}^{(\Delta E)}} = \frac{1}{N!h^{3N}} \int d^{2f}x A(\mathbf{x}) \rho_{\text{mk}}^{(\Delta E)}(\mathbf{x}) = \text{Spur } (A \rho_{\text{mk}}^{(\Delta E)})$$

Mikrokanonisches Ensemble (quantenmechanisch):

Ein zu enger Analogieschluss zur Klassischen Mechanik ist hier im Sinne einer Energiehyperfläche nicht möglich, da in der Quantenmechanik die Energie nicht scharf gemessen werden kann (auch nicht theoretisch). Deshalb tauchen hier nur die Größen für Energieschalen $\mathcal{E}(E, \Delta E, V, N)$ auf:

$$\hat{\rho}_{\text{mk}}^{(\Delta E)} = \frac{\hat{\mathcal{P}}^{(\Delta E)}}{\text{Spur } \hat{\mathcal{P}}^{(\Delta E)}}$$

wobei $\hat{\mathcal{P}}^{(\Delta E)}$ der Projektor auf die Energieschale $\mathcal{E}_{\text{qm}}(E, \Delta E, V, N)$ ist.

$$\begin{aligned} Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)} &= \text{Spur } \hat{\mathcal{P}}^{(\Delta E)} \\ &= \text{Dimension des zugänglichen Zustandsraumes} \end{aligned}$$

$$a = \langle \hat{A} \rangle_{\hat{\rho}_{\text{mk}}^{(\Delta E)}} = \sum_i \rho_i^{(\Delta E)} \langle \phi_i^{(\Delta E)} | \hat{A} | \phi_i^{(\Delta E)} \rangle = \text{Spur } (\hat{A} \hat{\rho}_{\text{mk}}^{(\Delta E)})$$

Mit Hilfe des Jaynes'schen Prinzips und dem Zusammenhang zwischen Entropie und Ignoranzfunktion folgt weiterhin:

- (i) Für ein *isoliertes* N -Teilchensystem im Volumen V existiert das *Boltzmann-Funktional*

$$\tilde{S}(\rho) = -k_B \text{Spur } (\rho \ln \rho)$$

- (ii) Der *Gleichgewichtszustand* wird durch eine *stationäre, mikrokanonische* Wahrscheinlichkeitsverteilung ρ_{mk} beschrieben, wobei ρ_{mk} das Funktional $\tilde{S}(\rho)$ maximiert:

$$S_{\text{mk}}(U, V, N) = \max_{\rho} \tilde{S}(\rho) = \tilde{S}(\rho_{\text{mk}}), \text{ mit } \text{Spur } (\rho) = 1$$

Wir bemerken, daß im letzten Kasten alles vorher gesagte zusammengefasst wurde. Es zeigt sich, dass die gleiche Situation, wie in Postulat 3 vorliegt. Die Entropie, hier das Boltzmann-Funktional, "selektiert" die Gleichgewichtskonfiguration des Systemes. Schauen wir uns den Kasten genauer an, so erkennen wir in (i) sogar Postulat 2, denn hier wird die Existenz des Boltzmann-Funktionalen postuliert.

BEMERKUNG: Wir haben gesehen, dass die Entwicklung der statistischen Mechanik für den klassischen und den quantenmechanischen Fall vom Konzept her analog ist.

Anhand des Nernst'schen Theoremes wollen wir jetzt aber zeigen, dass die Resultate, je nach gewähltem Ansatz (klassisch oder quan-

tenmechanisch) unterschiedlich sein können. Wir betrachten dazu das Verhalten von S_{mk} für $T \rightarrow 0$, also ein System, dessen Energie E gegen die Grundzustandsenergie E_0 geht.

KLASSISCH gilt:

- wegen $E = \frac{3}{2}Nk_{\text{B}}T$:

$$E \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0,$$

- wegen $\Omega(E, V, N) = C_N V^N V_{\text{K}} \left(\sqrt{2mE}, 3N \right)$ (12.14):

$$\Omega(E, V, N) \xrightarrow{E \rightarrow 0} 0$$

- wegen der Boltzmann-Formel $S_{\text{mk}} = k_{\text{B}} \ln \Omega(E, V, N)$ (12.13):

$$S_{\text{mk}}(E, V, N) \xrightarrow{\Omega \rightarrow 0} -\infty$$

Insgesamt folgt also:

$$S_{\text{mk}}(E, V, N) \xrightarrow{T \rightarrow 0} -\infty,$$

was im Widerspruch zu Postulat 4, dem Nernst'schen Theorem steht.

QUANTENMECHANISCH kann bei $T = 0$ genau ein Zustand besetzt werden, nämlich der Grundzustand, damit ist die Dimension des zugänglichen Zustandsraumes (Zustandssumme)

$$Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)} = 1.$$

Im Limes $N \rightarrow \infty$ ist $Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)} = \Omega(E, V, N)$ (12.21), somit gilt

$$\Omega(E, V, N) = 1,$$

und aus der Boltzmann-Formel folgt für $T = 0$, im Gegensatz zum klassischen Fall:

$$\begin{aligned} S_{\text{mk}} &= k_{\text{B}} \ln \Omega(E, V, N) \\ &= 0, \end{aligned}$$

was im Einklang mit dem Nernst'schen Theorem steht.

Kapitel 13

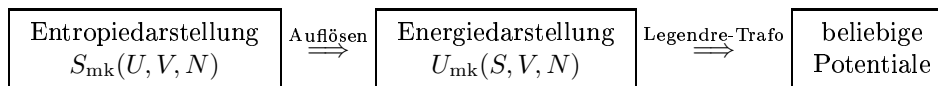
Andere wichtige Ensembles

Das mikrokanonische Ensemble entspricht dem Zugang, den wir auch in den Postulaten der TD gewählt haben:

Energie U , Volumen V und Teilchenzahl N sind vorgegeben, wir suchen die Entropie S .

Deswegen haben wir für den Anschluß der Statistischen Mechanik (SM) an die Thermodynamik (TD) auch die mikrokanonische Entropie $S_{\text{mk}}(U, V, N)$ verwendet.

Wie wir schon an den Potentialen der TD sahen, ist diese Konstellation der Variablenabhängigkeit aber für praxisbezogene Rechnungen komplett unbrauchbar. Deswegen wollen wir, neben dem mikrokanonischen Ensemble, Ensembles einführen, die praxisbezogenere Variablenabhängigkeiten haben. Den Weg hierfür kennen wir bereits, ausgehend von der mikrokanonischen Entropie $S_{\text{mk}}(U, V, N)$ wechselt man durch einfaches Auflösen in die Energiedarstellung $U_{\text{mk}}(S, V, N)$. Von U_{mk} kann man nun durch Legendre-Transformation zu den bereits besprochenen¹ TD-Potentialen wechseln.



Obwohl wir nun ein Verfahren gefunden haben, leichter handhabbare Potentiale zu finden, wollen wir diese im folgenden direkt aus der SM bestimmen.

13.1 Kanonisches Ensemble

Ziel: Bestimmung der kanonischen freien Energie $F_k(T, V, N)$.

¹siehe Abschnitt 6.2

Wir koppeln das betrachtete System an ein Wärmebad der Temperatur T_W . Desweiteren werden Volumen V und Teilchenzahl N konstant gehalten. Das heißt alle Systeme des kanonischen Ensembles haben gleiches Volumen und gleiche Teilchenzahl.

Zunächst wollen wir mit Hilfe das Jaynes'schen Prinzips die kanonische Entropie S_k bestimmen. Um das Jaynes'sche Prinzip anwenden zu können, muss das System, probabilistisch beschreibbar sein, deshalb müssen die Teilchenzahl N , das Volumen V und die innere Energie des Systems konstant gehalten werden. Natürlich fließt durch die Kopplung an ein Wärmebad ständig Energie vom System ins Bad und zurück, die Energie selbst ist also nicht statisch konstant, sondern schwankt vielmehr um einen festen Mittelwert $\langle H \rangle = U_k$. Die Anwendbarkeit des Jaynes'schen Prinzips wird also durch folgende Punkte gewährleistet:

- $N = \text{const.}$
- $V = \text{const.}$
- $\langle H \rangle = U_k = \text{const.}$

Wir wenden nun also das Jaynes'sche Prinzip an.

Nebenbedingungen sind zum einen die Normierung der Wahrscheinlichkeitsdichte:

$$\text{Spur } (\rho) = 1,$$

und zum anderen muss auch U_k festgehalten werden, was einleuchtet, weil die freie Energie $F_k(T, V, N)$ nicht explizit von U abhängt

$$\text{Spur } (H\rho) = U_k.$$

Zur Maximierung von

$$\tilde{S}(\rho) = -k_B \text{Spur } (\rho \ln \rho) \quad (13.1)$$

nutzen wir den Lagrange-Mechanismus. Wir führen also die Lagrange-Multiplikatoren λ_1 und λ_2 ein, und bilden die Funktionalableitung:

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \{-k_B \text{Spur } (\rho \ln \rho) - \lambda_1 \text{Spur } (\rho) - \lambda_2 \text{Spur } (H\rho)\} = 0,$$

mit $\frac{\partial}{\partial \rho} \text{Spur } (A\rho) = A \frac{\partial f}{\partial \rho}$ folgt dann also:

$$-k_B [\ln \rho + 1] - \lambda_1 - \lambda_2 H = 0$$

und somit:

$$\exp \left\{ - \left(\frac{\lambda_1}{k_B} + 1 \right) - \frac{\lambda_2}{k_B} H \right\} = \rho$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \rho} \{ -k_B \text{Spur} (\rho \ln \rho) - \lambda_1 \text{Spur} (\rho) - \lambda_2 \text{Spur} (H\rho) \} &= 0 \\
-k_B [\ln \rho + 1] - \lambda_1 - \lambda_2 H &= 0 \\
&\Downarrow \\
\exp \left\{ - \left(\frac{\lambda_1}{k_B} + 1 \right) - \frac{\lambda_2}{k_B} H \right\} &= \rho
\end{aligned}$$

Mit $\beta = \frac{\lambda_2}{k_B}$, $\frac{1}{Z_k} = \exp \left\{ - \left(\frac{\lambda_1}{k_B} + 1 \right) \right\}$ gilt also:

$$\begin{aligned}
\rho_k &= \frac{\exp \{ -\beta H \}}{Z_k} \\
Z_k &= \text{Spur} \exp \{ -\beta H \} \\
\beta &= \frac{\lambda_2}{k_B}
\end{aligned}$$

Da ρ_k das Funktional in (13.1) maximiert, gilt nun also:

$$\begin{aligned}
S_k &= \max_{\rho} \tilde{S}(\rho) = \tilde{S}(\rho_k) \\
&= -k_B \text{Spur} (\rho_k \ln \rho_k) \\
&= -k_B \text{Spur} [\rho_k (-\ln Z_k - \beta H)] \\
&= k_B \ln Z_k \text{Spur} (\rho_k) + k_B \beta \text{Spur} (H \rho_k)
\end{aligned}$$

und nach Einsetzen der Nebenbedingungen folgt:

$$S_k = k_B (\ln Z_k + \beta U_k) . \quad (13.2)$$

Nun lässt sich noch der Faktor β , und vor allem die kanonische Freie Energie bestimmen. Wir erinnern uns an die Legendre-Transformation aus der TD:

$$F = U - TS ,$$

formt man (13.2) um, so folgt:

$$-\frac{\ln Z_k}{\beta} = U_k - \frac{1}{k_B \beta} S_k .$$

Nach Vergleich mit der Legendre-Transformation leuchtet ein, dass der Faktor bei S_k die Temperatur sein muss, und wir erhalten:

$$T = \frac{1}{k_B \beta} \quad \Leftrightarrow \quad \beta = \frac{1}{k_B T} ,$$

und schließlich:

$$F_k = -\frac{\ln Z_k}{\beta} = -k_B T \ln Z_k$$

Wir fassen zusammen:

Kanonisches Ensemble (klassisch):

$$\begin{aligned}
 \text{Kanonische Verteilung:} \quad \rho_k &= \frac{\exp\{-\beta H\}}{Z_k} \\
 \text{Kanonische Zustandssumme:} \quad Z_k(T, V, N) &= \text{Spur} \exp\{-\beta H\} \\
 \text{Kanonische freie Energie:} \quad F_k(T, V, N) &= -\frac{1}{\beta} \ln Z_k(T, V, N) \\
 \text{Kanonische Meßwerte:} \quad \langle A \rangle &= \text{Spur} (A \rho_k)
 \end{aligned}$$

Kanonisches Ensemble (quantenmechanisch):

$$\begin{aligned}
 \text{Kanonische Verteilung:} \quad \hat{\rho}_k &= \frac{\exp\{-\beta \hat{H}\}}{Z_k} \\
 \text{Kanonische Zustandssumme:} \quad Z_k(T, V, N) &= \text{Spur} \exp\{-\beta \hat{H}\} \\
 \text{Kanonische freie Energie:} \quad F_k(T, V, N) &= -\frac{1}{\beta} \ln Z_k(T, V, N) \\
 \text{Kanonische Meßwerte:} \quad \langle \hat{A} \rangle &= \text{Spur} (\hat{A} \hat{\rho}_k)
 \end{aligned}$$

13.2 Großkanonisches Ensemble

Ziel: $\Omega_{\text{gk}}(T, V, \mu)$ bestimmen.

Situation:

- Kopple System an Wärmebad der Temperatur T_W .
- Kopple System an Teilchenbad mit dem chemischen Potential μ_W .
- Volumen V wird konstant gehalten.

Mit Hilfe des Jaynes'schen Prinzips können wir nun ρ_{gk} berechnen.

Das Jaynes'sche Prinzip ist hier anwendbar, da

- $V = \text{const}$
- $\langle N \rangle = N_{\text{gk}}$
- $\langle H \rangle = U_{\text{gk}}$, auch hier ist E natürlich nicht konstant.

Wir wenden nun wiederum das Lagrange-Verfahren an, wir wollen $\tilde{S}(\rho) = -k_B \text{Spur}(\rho \ln \rho)$ unter den Nebenbedingungen

$$\begin{aligned}\text{Spur}(\rho) &= 1 & (\text{Normierung}) \\ \text{Spur}(H\rho) &= U_{\text{gk}} \\ \text{Spur}(N\rho) &= N_{\text{gk}}\end{aligned}$$

maximieren:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial \rho} \{-k_B \text{Spur}(\rho \ln \rho) - \lambda_1 \text{Spur}(\rho) - \lambda_2 \text{Spur}(H\rho) - \lambda_3 \text{Spur}(N\rho)\} &= 0 \\ \Downarrow \frac{\partial}{\partial \rho} \text{Spur}(AF) &= A \frac{\partial F}{\partial \rho} \\ -k_B [\ln \rho + 1] - \lambda_1 - \lambda_2 H - \lambda_3 N &= 0 \\ \Downarrow \\ \exp \left\{ - \left(\frac{\lambda_1}{k_B} + 1 \right) - \frac{\lambda_2}{k_B} H - \frac{\lambda_3}{k_B} N \right\} &= \rho\end{aligned}$$

Mit $\beta = \frac{\lambda_2}{k_B}$ und $\frac{1}{Z_{\text{gk}}} = \exp \left\{ - \left(\frac{\lambda_1}{k_B} + 1 \right) \right\}$ erhalten wir:

$$\begin{aligned}\rho_{\text{gk}} &= \frac{\exp \{-\beta(H - \mu N)\}}{Z_{\text{gk}}} \\ Z_{\text{gk}} &= \text{Spur}(\exp \{-\beta(H - \mu N)\}) \\ \beta &= \frac{\lambda_2}{k_B} \\ \mu &= -\frac{\lambda_3}{\lambda_2}\end{aligned}$$

Es gilt nun:

$$\begin{aligned}S_{\text{gk}} &= \max_{\rho} \tilde{S}(\rho) = \tilde{S}(\rho_{\text{gk}}) \\ &= -k_B \text{Spur}(\rho_{\text{gk}} \ln \rho_{\text{gk}}), \text{ Einsetzen von } \rho_{\text{gk}} \\ &= -k_B \text{Spur}(\rho_{\text{gk}} (-\ln Z_{\text{gk}} - \beta H + \beta \mu N)) \\ &= k_B \ln Z_{\text{gk}} \text{Spur}(\rho_{\text{gk}} + k_B \beta \text{Spur}(H\rho_{\text{gk}}) - k_B \beta \mu \text{Spur}(N\rho_{\text{gk}})) \\ &= k_B \ln Z_{\text{gk}} + k_B \beta U_{\text{gk}} - k_B \beta \mu N_{\text{gk}}, \text{ nach Einsetzen der Nebenbed. en}\end{aligned}$$

Oder kürzer:

$$-\frac{\ln Z_{\text{gk}}}{\beta} = U_{\text{gk}} - TS_{\text{gk}} - \mu N_{\text{gk}} = \Omega_{\text{gk}}(T, V, \mu)$$

Wir fassen wiederum zusammen:

Großkanonisches Ensemble (klassisch):

$$\begin{aligned}
\text{Großkanonische Verteilung: } \rho_{\text{gk}} &= \frac{\exp \{-\beta (H - \mu N)\}}{Z_{\text{gk}}} \\
\text{Großkanonische Zustandssumme: } Z_{\text{gk}} &= \text{Spur} \{ \exp (-\beta (H - \mu N)) \} \\
\text{Großkanonisches TD-Potential: } \Omega_{\text{gk}} &= -\frac{\ln Z_{\text{gk}}(T, V, N)}{\beta} \\
\text{Großkanonischer Meßwert: } \langle A \rangle_{\text{gk}} &= \text{Spur} (A \rho_{\text{gk}})
\end{aligned}$$

Großkanonisches Ensemble (quantenmechanisch):

$$\begin{aligned}
\text{Großkanonische Verteilung: } \hat{\rho}_{\text{gk}} &= \frac{\exp \left\{ -\beta \left(\hat{H} - \mu \hat{N} \right) \right\}}{Z_{\text{gk}}} \\
\text{Großkanonische Zustandssumme: } Z_{\text{gk}} &= \text{Spur} \left\{ \exp \left(-\beta \left(\hat{H} - \mu \hat{N} \right) \right) \right\} \\
\text{Großkanonisches TD-Potential: } \Omega_{\text{gk}} &= -\frac{\ln Z_{\text{gk}}(T, V, N)}{\beta} \\
\text{Großkanonischer Meßwert: } \langle \hat{A} \rangle_{\text{gk}} &= \text{Spur} \left(\hat{A} \rho_{\text{gk}} \right)
\end{aligned}$$

Kapitel 14

Schwankungen und Äquivalenz der Ensembles

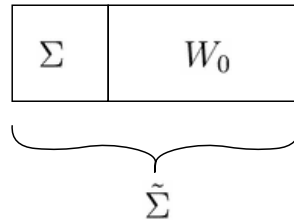
Nun haben wir die 3 Verteilungsfunktionen ρ_{mk} , ρ_k und ρ_{gk} der 3 Ensembles aufgestellt. Diese waren notwendig, um eine korrekte Verknüpfung mit der TD zu finden (Mikrokanonisches Ensemble), bzw. um eine Verknüpfung mit der Praxis zu erleichtern (Kanonische und Großkanonische Ensemble). Aus den Verteilungsfunktionen der entsprechenden Ensembles konnten die entsprechenden Potentiale $S_{mk}(U, V, N)$, $F_k(T, V, N)$, bzw. $\Omega_{gk}(T, V, \mu)$ bestimmt werden. Die jeweils übrigen Potentiale lassen sich durch Legendre-Trafo bestimmen:

$$\begin{array}{ccccccc}
 \boxed{S_{mk}(U, V, N)} & \Rightarrow & U_{mk}(S, V, N) & \Rightarrow & F_{mk}(T, V, N) & \Leftarrow & \Omega_{mk}(T, V, \mu) \\
 & \text{auflösen} & & \text{Legendre-Trafo} & & \text{Legendre-Trafo} & \\
 S_k(U, V, N) & \Leftarrow & U_k(S, V, N) & \Leftarrow & \boxed{F_k(T, V, N)} & \Leftarrow & \Omega_k(T, V, \mu) \\
 S_{gk}(U, V, N) & \Leftarrow & U_{gk}(S, V, N) & \Leftarrow & F_{gk}(T, V, N) & \Rightarrow & \boxed{\Omega_{gk}(T, V, \mu)}
 \end{array}$$

Uns stellt sich nun die Frage, ob

$$\begin{array}{lcl}
 S_{mk} = S_k = S_{gk} & & \\
 U_{mk} = U_k = U_{gk} & ? & T_{mk} = T_k = T_{gk} \\
 F_{mk} = F_k = F_{gk} & \Rightarrow & p_{mk} = p_k = p_{gk} \\
 \Omega_{mk} = \Omega_k = \Omega_{gk} & & \mu_{mk} = \mu_k = \mu_{gk}
 \end{array}$$

gilt, d.h. wir fragen uns, ob aus der Gleichheit der extensiven Variablen auch die Gleichheit der intensiven Variablen folgt. Um auf diese Frage eine Antwort zu finden, müssen wir uns zunächst mit dem Begriff der *Schwankungen* (*Fluktuationen*) auseinandersetzen.

Abbildung 14.1: System $\tilde{\Sigma}$

14.1 Fluktuationen

Wir betrachten ein System, das an ein Wärmebad gekoppelt ist. (Abb.14.1)

Hier ist $\tilde{\Sigma}$ ein isoliertes System mit konstanten $(\tilde{U}, \tilde{V}, \tilde{N})$, Σ nicht isoliert mit konstanten (V, N) .

Das Volumen V und die Teilchenzahl N des Systemes können also, innerhalb der Meßgenauigkeiten, exakt bestimmt werden. Betrachten wir jedoch die innere Energie U , so sehen wir, wenn wir das System sehr genau betrachten, (statische) Schwankungen.

Nach den Gesetzen, die wir in der TD gefunden haben, würden wir für das System im Gleichgewicht erwarten, daß sich eine feste Temperatur $T = T_W$ einstellt, so daß auch die innere Energie U_{TD} konstant wäre.

Diese thermodynamische konstante innere Energie U_{TD} ist gerade der Mittelwert, um den U streut. Diese Streuung können wir thermodynamisch nicht beschreiben.

Die gleichen Resultate erhält man für das Volumen V , wenn man ein System Σ^V an ein Volumenbad koppelt, bzw. für die Teilchenzahl N , wenn man ein System Σ^N an ein Teilchenbad koppelt.

Es gilt:

Jede definierte Kopplung eines Systemes an seine Umgebung entspricht einem speziellen TD-Potential. Dabei sind die natürlich extensiven Größen des Potentials gerade scharf einstellbar, alle anderen extensiven Größen sind Schwankungen unterworfen.

Wir haben bisher die Scharmittelwerte $\langle U \rangle$, $\langle V \rangle$, $\langle N \rangle$ mit den Meßwerten des Systemes identifiziert. Wir müssen uns nun fragen, wann das überhaupt möglich ist. Liegt ein System mit $N \rightarrow \infty$ vor, das homogen ist, und sich im Gleichgewicht befindet, so erwarten wir zunächst keine Schwankungen. Betrachten wir jedoch ein beliebig kleines Teilsystem, so gehen wir durchaus davon aus, daß

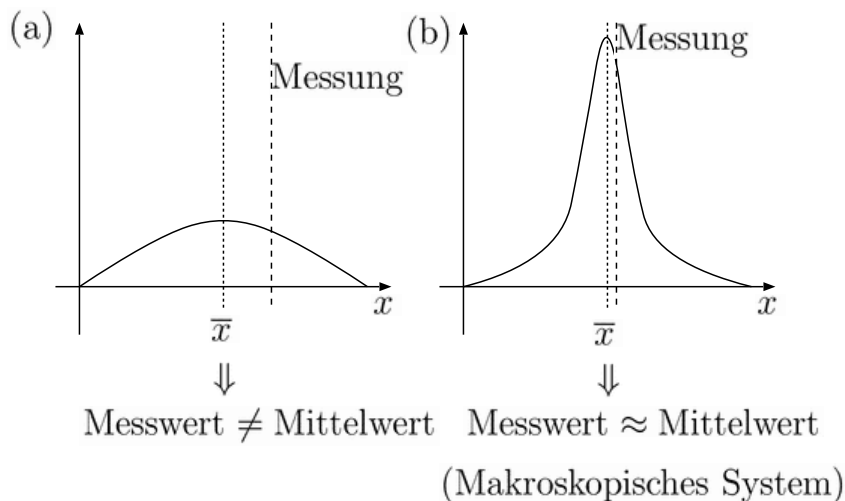


Abbildung 14.2: Meßwert-Mittelwert-Kram

Schwankungen auftreten. Unser Ziel ist es, die Verteilungsfunktionen, die ein System beschreiben, möglichst scharf zu halten. Das gelingt insbesondere für makroskopische Systeme recht gut.

Bei einer Messung wird ein Wert gemessen, die gemessenen Werte streuen um den Mittelwert. Es muß aber gefordert werden, daß diese Zufallsverteilung scharf ist, d.h. daß

$$\boxed{\text{Mittelwert} \approx \text{Meßwert}}$$

gilt. Wir hoffen also auf eine möglichst scharfe Energieverteilung, so daß der Meßwert dem Mittelwert möglichst nahe kommt, wie in 14.2 skizziert.

Wir berechnen nun die *relative Schwankung*, die die ja im makroskopischen Limes gerade verschwinden soll, für U und N in allen Ensembles. Die *relative Schwankung* ist gegeben durch

$$\Gamma(A) = \frac{\sigma(A)}{\langle A \rangle} = \frac{\sqrt{\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle}}{\langle A \rangle} = \sqrt{\frac{\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle}{\langle A \rangle^2}}.$$

Die Ensembles hängen alle explizit von V ab, so daß stets $\Gamma(V) = 0$ gilt.

14.1.1 Kanonisches Ensemble

14.1.1.1 Betrachtung von U

$$\begin{aligned}
U &= \langle H \rangle \\
\sigma^2(H) &= \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle \\
&= \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 \\
&= \frac{\text{Spur} (H^2 e^{-\beta H})}{Z_k} - \frac{\text{Spur}^2 (H e^{-\beta H})}{Z_k^2} \\
&= \frac{1}{Z_k} \frac{\partial^2 Z_k}{\partial \beta^2} - \left(\frac{1}{Z_k} \frac{\partial Z_k}{\partial \beta} \right)^2 \\
&= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z_k} \frac{\partial Z_k}{\partial \beta} \right) \\
&= \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \left(\frac{\beta}{\beta} \ln Z_k \right) \\
&= -\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (\beta F_k)
\end{aligned}$$

Wir bemerken, daß Schwankungen offensichtlich mit der freien Energie zusammenhängen, bevor wir unsere Rechnung fortsetzen.

$$\begin{aligned}
&= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F_k) \right) \\
&= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(F_k + \beta \frac{\partial F_k}{\partial \beta} \right) \\
&= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(F_k - T \frac{\partial F_k}{\partial T} \right), \beta = \frac{1}{k_B T} \\
&= -\frac{dT}{d\beta} \frac{\partial}{\partial T} \left(F_k - T \frac{\partial F_k}{\partial T} \right) \\
&= k_B T^2 \left(\frac{\partial F_k}{\partial T} - \frac{\partial F_k}{\partial T} - T \frac{\partial^2 F_k}{\partial T^2} \right) \\
&= -k_B T^3 \frac{\partial^2 F_k}{\partial T^2}
\end{aligned}$$

Wir erhalten mit $\frac{\partial^2 F_k}{\partial T^2} = -\frac{\partial S}{\partial T} = -\frac{N}{T} c_V$:

$$\sigma^2(H) = -k_B T^3 \frac{\partial^2 F_k}{\partial T^2} = k_B T^2 N c_V$$

Wir bemerken, daß sich reine statistische Größen durch TD-Größen ausdrücken lassen.

Wir bestimmen nun die relative Schwankung von U_k zu

$$\Gamma(U_k) = \sqrt{\frac{\sigma^2(H)}{\langle H \rangle^2}} = \sqrt{\frac{k_B T^2 N c_V}{U_k^2}} = \sqrt{\frac{k_B T^2 c_V}{u^2 N}},$$

wobei wir von U zu $u = \frac{U}{N}$ übergegangen sind, was zur Bildung des Limes $N \rightarrow \infty$ notwendig ist. Wir bemerken zunächst, daß

$$\Gamma(U_k) \propto \sqrt{\frac{1}{N}},$$

um weiter zu bemerken, das

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \Gamma(U_k) = 0.$$

Fazit: Wie erwartet verschwindet die Schwankung, wenn wir das makroskopische System betrachten. Die kanonische Energie ist dann scharf meßbar.

14.1.1.2 Betrachtung von N

$$\sigma^2(N) = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = N_k^2 - N_k^2 = 0,$$

es gilt also

$$\Gamma(N) = 0,$$

also ist die Teilchenzahl scharf meßbar.

Fazit: Da N natürliche Variable, weil durch $F_k(T, V, N)$ vorgegeben, ist, schwankt N nicht. Für $N \rightarrow \infty$ sehen wir eine Äquivalenz mit dem mikrokanonischen Ensemble, da die Schwankung $\Gamma(U_k)$ dann auch verschwindet.

14.1.2 Großkanonisches Ensemble

14.1.2.1 Betrachtung von U

$$\begin{aligned} U &= \langle H \rangle \\ \sigma^2(H) &= \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle \\ &= \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 \end{aligned}$$

Wir wissen bereits, daß

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \langle H - \mu N \rangle + \mu \langle N \rangle \\ \langle \mu^2 \rangle &= \langle (H - \mu N)^2 \rangle + 2\mu \langle (H - \mu N) N \rangle - \mu^2 \langle N^2 \rangle \end{aligned}$$

gilt, und erhalten durch Einsetzen:

$$\begin{aligned}\sigma^2(H) &= -\frac{1}{\beta^2} \left\{ \beta^2 \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \right)^2 - 2\beta\mu \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \right) \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \right) + \mu^2 \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \right)^2 \right\} (\beta\Omega_{\text{gk}}) \\ &\approx c_V N\end{aligned}$$

Für die relative Schwankung gilt dann

$$\Gamma(H) \approx \sqrt{\frac{c_V N}{U^2}} = \sqrt{\frac{c_V}{u^2 N}} \propto \sqrt{\frac{1}{N}}.$$

Wie zu erwarten war, verschwindet also die Schwankung wieder im TD-Limes für makroskopische Systeme.

14.1.2.2 Betrachtung von N

$$\begin{aligned}N_{\text{gk}} &= \langle N \rangle \\ \sigma^2(N_{\text{gk}}) &= \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \\ &= \frac{\text{Spur } (N^2 e^{-\beta(H-\mu N)})}{Z_{\text{gk}}} - \left(\frac{\text{Spur } (N e^{-\beta(H-\mu N)})}{Z_{\text{gk}}} \right)^2 \\ &= \frac{1}{\beta^2 Z_{\text{gk}}} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} Z_{\text{gk}} - \frac{1}{\beta^2 Z_{\text{gk}}^2} \left(\frac{\partial}{\partial \mu} Z_{\text{gk}} \right)^2 \\ &= \frac{1}{\beta^2} \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \frac{1}{Z_{\text{gk}}} \left(\frac{\partial Z_{\text{gk}}}{\partial \mu} \right) \right) \\ &= \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln Z_{\text{gk}} \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \left(-\frac{\ln Z_{\text{gk}}}{\beta} \right) \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \Omega_{\text{gk}} \\ &\propto \kappa_T N\end{aligned}$$

Fazit: Die Schwankung hängt nur vom großen TD-Potential ab, und läßt sich wiederum nur durch TD-Größen ausdrücken.

Für die relative Schwankung erhalten wir:

$$\Gamma(N_{\text{gk}}) = \sqrt{\frac{\sigma^2(N_{\text{gk}})}{\langle N_{\text{gk}} \rangle^2}} \propto \sqrt{\frac{\kappa_T}{Nu^2}}$$

Fazit: Im TD-Limes ist die Teilchenzahl N fest.

14.1.3 Mikrokanonisches Ensemble

14.1.3.1 Betrachtung von U

$$\begin{aligned} U_{\text{mk}} &= \langle H \rangle \\ \sigma^2(H) &= \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = U_{\text{mk}}^2 - (U_{\text{mk}})^2 = 0 \\ \Rightarrow \Gamma(U_{\text{mk}}) &= 0 \end{aligned}$$

14.1.3.2 Betrachtung von N

$$\begin{aligned} N_{\text{mk}} &= \langle N \rangle \\ \sigma^2(N) &= \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = 0 \\ \Rightarrow \Gamma(N_{\text{mk}}) &= 0 \end{aligned}$$

Fazit: Da das mikrokanonische System isoliert ist, sind N und U von fest vorgegeben, und keinen Schwankungen unterworfen.

14.1.4 Zusammenfassung

Mikrokanonisches Ensemble:

$$\begin{aligned} \langle (\Delta U)^2 \rangle_{\rho_{\text{mk}}} &= 0 \\ \langle (\Delta N)^2 \rangle_{\rho_{\text{mk}}} &= 0 \end{aligned} \Rightarrow \begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\langle (\Delta U)^2 \rangle_{\rho_{\text{mk}}}}{U} &= 0 \\ \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle_{\rho_{\text{mk}}}}{N} &= 0 \end{aligned}$$

Kanonisches Ensemble:

$$\begin{aligned} \langle (\Delta U)^2 \rangle_{\rho_{\text{k}}} &= k_{\text{B}} T^2 c_V N \\ \langle (\Delta N)^2 \rangle_{\rho_{\text{k}}} &= 0 \end{aligned} \Rightarrow \begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\langle (\Delta U)^2 \rangle_{\rho_{\text{k}}}}{U} &= 0 \\ \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle_{\rho_{\text{k}}}}{N} &= 0 \end{aligned}$$

Großkanonisches Ensemble:

$$\begin{aligned} \langle (\Delta U)^2 \rangle_{\rho_{\text{gk}}} &\propto N c_V \\ \langle (\Delta N)^2 \rangle_{\rho_{\text{gk}}} &\propto \kappa_T \end{aligned} \Rightarrow \begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\langle (\Delta U)^2 \rangle_{\rho_{\text{gk}}}}{U} &= 0 \\ \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle_{\rho_{\text{gk}}}}{N} &= 0 \end{aligned}$$

Wir bemerken, daß die Äquivalenz der 3 Ensembles auf dem Verschwinden der Schwankungen im TD-Limes $N \rightarrow \infty$ beruht. Die Äquivalenz zwischen mikrokanonischem und kanonischem Ensemble wollen wir nun auch noch auf direktem Weg zeigen. Wir weisen schon jetzt darauf hin, daß sich ein tiefer Zusammenhang zwischen den beiden Zustandssummen zeigen wird.

14.2 Äquivalenz der Ensemble im TD-Limes

Zunächst wollen wir zeigen, daß die freie Energie pro Teilchen im *TD-Limes* identisch ist:

Für den TD-Limes einer Größe A gilt:

$$\text{TD-Limes } A := \lim_{N, V \rightarrow \infty, n := \frac{N}{V} = \text{const}} A$$

Extensive Größen A_{ext} , wie Potentiale, wären im *TD-Limes* divergent. Deswegen gilt für diese:

$$\text{TD-Limes } A_{\text{ext}} := \lim_{N, V \rightarrow \infty, n = \text{const}} \frac{A_{\text{ext}}}{N}$$

Betrachten wir Potentiale P im TD-Limes, so können wir auch einfach schreiben:

$$p := \text{TD-Limes } \frac{P}{N}$$

Um nun die Äquivalenz der freien Energie pro Teilchen im TD-Limes zu zeigen, genügt es zu zeigen, daß

$$f_{\text{mk}}(T, n) = f_{\text{k}}(T, n) = f_{\text{gk}}(T, n)$$

gilt, die anderen Potentiale folgen dann mit der Legendre-Trafo.

Beweis:

O.B.d.A zeigen wir, daß $f_{\text{mk}}(T, n) = f_{\text{k}}(T, n)$ gilt; im klassischen Fall erhalten wir zunächst aus

$$\begin{aligned}
 Z_{\text{k}}(T, V, N) &= \text{Spur} \exp \{-\beta H\} \\
 &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{2f} x \exp \{-\beta H\} \\
 &= \int_0^\infty dE \left\{ \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{2f} x \delta(E - H(\mathbf{x})) \right\} \exp \{-\beta H\}, \\
 &\quad \text{wo } \left\{ \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{2f} x \delta(E - H(\mathbf{x})) \right\} = Z_{\text{mk}}(E, V, N) \\
 &= \int_0^\infty dE Z_{\text{mk}}(E, V, N) \exp \{-\beta H\},
 \end{aligned}$$

wo mit $Z_{\text{mk}}(E, V, N) \approx Z_{\text{mk}}^{(\Delta E)}(E, V, N) \approx \Omega(E, V, N)$, für $\frac{\Delta E}{E} \ll 1$, $N \gg 1$ folgt:

$$\begin{aligned}
 Z_{\text{k}}(T, V, N) &= \int_0^\infty dE \Omega(E, V, N) \exp(-\beta E) \\
 &= \int_0^\infty dE \exp\left(\frac{S_{\text{mk}}(E, V, N)}{k_{\text{B}}}\right) \exp(-\beta E), \\
 &\quad \text{unter Verwendung der Boltzmann-Formel} \\
 &= \int_0^\infty dE \exp\{-\beta [E - T S_{\text{mk}}(E, V, N)]\}
 \end{aligned}$$

zunächst für die kanonische Zustandssumme

$$Z_{\text{k}}(T, V, N) = \int_0^\infty dE \exp\{-\beta [E - T S_{\text{mk}}]\}$$

folgt.

Wir sehen nun, daß

$$\lim_{N \rightarrow \infty} Z_{\text{k}}(T, V, N) = \exp\{-\beta F_{\text{mk}}(T, V, N)\}$$

gilt.

Nutzen wir, daß S_{mk} im Gleichgewicht maximal wird, so können wir folgern, daß $[E - T S_{\text{mk}}]$ im Gleichgewicht mit $E = U_{\text{mk}}$ minimal wird. Es muß also gelten:

$$\begin{aligned}
 0 &= \left. \frac{\partial}{\partial E} [E - T S_{\text{mk}}] \right|_{E=U_{\text{mk}}} \\
 \Rightarrow \left. \frac{\partial S_{\text{mk}}}{\partial E} \right|_{V, N} &= \frac{1}{T}
 \end{aligned}$$

Wir führen eine Taylorentwicklung von $E - TS_{\text{mk}}(E, V, N)$ um $E = U_{\text{mk}}$ durch:

$$\begin{aligned} E - TS_{\text{mk}}(E, V, N) &= U_{\text{mk}} - TS_{\text{mk}}(U_{\text{mk}}, V, N) + \\ &+ \left[1 - T \frac{\partial S_{\text{mk}}}{\partial E} \Big|_{V, N}(U_{\text{mk}}, V, N) \right] (E - U_{\text{mk}}) + \\ &+ \frac{1}{2} \left[-T \frac{\partial^2 S_{\text{mk}}}{\partial E^2} \Big|_{V, N}(U_{\text{mk}}, V, N) \right] (E - U_{\text{mk}})^2 + \\ &+ \mathcal{O} \left(\frac{\partial^3 S_{\text{mk}}}{\partial E^3} \Big|_{V, N}(U_{\text{mk}}, V, N) (E - U_{\text{mk}})^3 \right), \end{aligned}$$

wobei

$$U_{\text{mk}} - TS_{\text{mk}}(U_{\text{mk}}, V, N) = F_{\text{mk}}(U_{\text{mk}}, V, N), \left[1 - T \frac{\partial S_{\text{mk}}}{\partial E} \Big|_{V, N}(U_{\text{mk}}, V, N) \right] = 0,$$

$$\frac{1}{2} \left[-T \frac{\partial^2 S_{\text{mk}}}{\partial E^2} \Big|_{V, N}(U_{\text{mk}}, V, N) \right] = \frac{1}{2\sigma_N^2 \beta},$$

$$\begin{aligned} \sigma_N^2 : &= -\beta T \frac{\partial^2 S_{\text{mk}}}{\partial E^2} \Big|_{V, N}(U_{\text{mk}}, V, N) = -\frac{1}{k_B} \frac{\partial}{\partial E} \Big|_{V, N} \frac{\partial S_{\text{mk}}}{\partial E}(U_{\text{mk}}, V, N) = -\frac{1}{k_B} \frac{\partial}{\partial E} \Big|_{V, N} \frac{1}{T}(U_{\text{mk}}, V, N) \\ &= \left(-\frac{1}{k_B} \right) \left(-\frac{1}{T^2} \right) (U_{\text{mk}}, V, N) \frac{\partial T}{\partial E} \Big|_{V, N}(U_{\text{mk}}, V, N) = \left(k_B T^2 \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_{V, N}(U_{\text{mk}}, V, N) \right)^{-1}, \end{aligned}$$

wo $\frac{\partial E}{\partial T} \Big|_{V, N}(U_{\text{mk}}, V, N) = \frac{\partial E}{\partial S} \Big|_{V, N} \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{V, N} = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{V, N}(U_{\text{mk}}, V, N) = N c_V$, so daß

für σ_N^2 letztlich gilt $\boxed{\sigma_N^2 = k_B T^2 c_V N}$.

Schreiben wir nun die Taylorentwicklung nochmals kurz, so erhalten wir:

$$E - TS_{\text{mk}}(E, V, N) = F_{\text{mk}}(T, V, N) + \frac{(E - U_{\text{mk}})^2}{2\sigma_N^2 \beta} + \mathcal{O} \left(\frac{\partial^3 S_{\text{mk}}}{\partial E^3} \Big|_{V, N}(U_{\text{mk}}, V, N) (E - U_{\text{mk}})^3 \right)$$

Damit wird zu untersuchende Zustandssumme zu

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dE \exp \{ -\beta [E - TS_{\text{mk}}(E, V, N)] \} \\ \approx \sqrt{2\pi\sigma_N^2} \int_0^\infty dE \exp \left\{ -\beta \left[F_{\text{mk}}(T, V, N) + \frac{(E - U_{\text{mk}})^2}{2\sigma_N^2 \beta} \right] \right\}, \end{aligned}$$

wobei wir Terme höherer Ordnung vernachlässigt haben. Dies scheint gerechtfertigt, da sich der Integrand um $E = U_{\text{mk}}$ konzentriert wie in 14.3 zu sehen.

Für $E = U_{\text{mk}}$ geht also die Ausgangsfunktion $\exp \{ -\beta E + \beta T S_{\text{mk}} \}$ über in $\exp \{ -\beta F_{\text{mk}}(T, V, N) \}$. Da F_{mk} ja für $E = U_{\text{mk}}$ maximal wird, ist das auch für $\exp \{ -\beta F_{\text{mk}}(T, V, N) \}$ der Fall, wie man ja auch an 14.3 sieht.

Es gilt also für die kanonische Zustandssumme für $E \approx U_{\text{mk}}$:

$$\begin{aligned} Z_k &= \exp \{ -\beta F_{\text{mk}}(T, V, N) \} \int_0^\infty dE \exp \left[\frac{(E - U_{\text{mk}})^2}{2\sigma_N^2} \right] \\ &= \exp \{ -\beta F_{\text{mk}}(T, V, N) \} \sqrt{2\sigma_N} \int_{\frac{-U_{\text{mk}}}{\sqrt{2\sigma_N}}}^\infty dx \exp \{ -x^2 \}, \end{aligned}$$

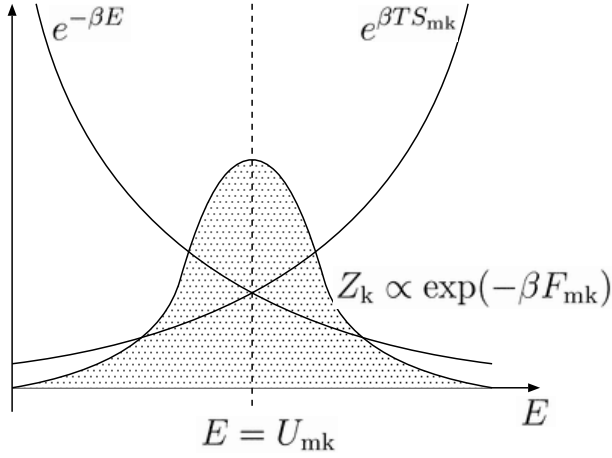


Abbildung 14.3: Mikrokanonische Zustandssumme

wo $x = \left(\frac{E - U_{mk}}{\sqrt{2}\sigma_N} \right)$, $dE = \sqrt{2}\sigma_N dx$ substituiert wurde.

Wir betrachten das Verhalten an der unteren Integralgrenze $-\frac{U_{mk}}{\sqrt{2}\sigma_N}$. Da U_{mk} extensiv ist, gilt $U_{mk} = \mathcal{O}(N)$, und damit gilt auch, daß

$$\frac{U_{mk}}{\sigma_N} = \frac{\mathcal{O}(N)}{\mathcal{O}(\sqrt{N})} = \mathcal{O}(\sqrt{N}) \rightarrow \infty, \text{ für } N \rightarrow \infty,$$

so daß für die kanonische Zustandssumme

$$Z_k = \exp\{-\beta F_{mk}(T, V, N)\} \sqrt{2}\sigma_N \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\{-x^2\}$$

folgt. Mit dem Gauß-Integral folgt für die Zustandssumme

$$Z_k = \sqrt{2\pi}\sigma_N \exp\{-\beta F_{mk}(T, V, N)\}.$$

Um nun zu zeigen, daß $f_{mk}(T, n) = f_k(T, n)$ gilt, schreiben wir zunächst die kanonische freie Energie

$$\begin{aligned} F_k(T, V, N) &= -\frac{1}{\beta} \ln Z_k(T, V, N) \\ &= F_{mk}(T, V, N) - \frac{1}{\beta} \ln \left(\sqrt{2\pi}\sigma_N^2 \right) \end{aligned}$$

auf, um dann den TD-Limes

$$\begin{aligned}
 f_k(T, n) &= \text{TD-Limes } F_k(T, V, N) \\
 &= \lim_{N, V \rightarrow \infty, n = \frac{N}{V} = \text{const}} \frac{F_k(T, V, N)}{N} \\
 &= \lim_{N, V \rightarrow \infty, n = \frac{N}{V} = \text{const}} \frac{F_{\text{mk}}(T, V, N) - \frac{1}{\beta} \ln \left(\sqrt{2\pi\sigma_N^2} \right)}{N} \\
 &= \lim_{N, V \rightarrow \infty, n = \frac{N}{V} = \text{const}} \frac{F_{\text{mk}}(T, V, N)}{N} \\
 &= f_{\text{mk}}(T, n)
 \end{aligned}$$

zu bestimmen. Somit haben wir die Äquivalenz von kanonischem und mikrokanonischem Ensemble gezeigt.

Bemerkung: Der Beweis $f_{\text{gk}} = f_k$ muß indirekt mittels $\omega_{\text{gk}} = \omega_{\text{mk}}$ geführt werden. Dazu muß im ersten Schritt Z_{gk} mit $\int_0^\infty dE \exp \{-\beta[E - TS_{\text{mk}} - \mu N_{\text{mk}}]\}$ identifiziert werden, analog zum vorherigen Beweis, abgesehen davon, daß $e^{-\beta H}$ durch $e^{-\beta(H - \mu N)}$ ersetzt wird. Dann wird in $\exp \{-\beta \Omega_{\text{mk}}\}$ durch Taylorentwicklung die Ersetzung $\Omega_{\text{mk}} = U_{\text{mk}} - TS_{\text{mk}} - \mu N_{\text{mk}}$ vorgenommen. Aus $\Omega_{\text{mk}} = -\frac{\ln Z_{\text{gk}}}{\beta}$ folgt, analog zu $F_k = F_{\text{mk}} + \text{Korrektur}$, auch $\Omega_{\text{gk}} = \Omega_{\text{mk}} + \text{Korrektur}$. Daraus folgt dann durch Bildung des TD-Limes, wieder wie eben, $\omega_{\text{gk}} = \omega_{\text{mk}}$.

Zusammenhang:

$Z_{\text{mk}}(E, V, N)$	$\Rightarrow$ Laplace bzgl. E	$Z_k(T, V, N)$	$\Rightarrow$ Laplace bzgl. N	$Z_{\text{gk}}(T, V, \mu)$
TD-Limes $\Downarrow$		TD-Limes $\Downarrow$		TD-Limes $\Downarrow$
$s_{\text{mk}}(u, n)$	$\Rightarrow$ Legendre bzgl. $u \cong E$	$f_k(T, n)$	$\Rightarrow$ Legendre bzgl. $n \cong N$	$\omega_{\text{gk}}(T, \mu)$

14.3 Laplace-Transformation

Die Laplace-Trafo als Zusammenhang zwischen Z_{mk} , Z_k und Z_{gk} ergibt sich aus dem ersten Schritt des Äquivalenzbeweises. Es gilt:

$$\begin{aligned} \text{Laplace-Trafo bzgl. } E: \quad \mathcal{L}(\dots) &= \int_0^\infty dE \dots e^{-\beta E} \\ \text{Laplace-Trafo bzgl. } N: \quad \mathcal{L}(\dots) &= \sum_{N=0}^\infty \dots e^{\beta \mu N} \end{aligned}$$

Bemerkung: Im TD-Limes ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $n = \frac{N}{V} = \text{const}$) gilt allgemein, daß die TD-Potentiale pro Teilchen für die verschiedenen Ensembles gleich sind. Diese Äquivalenz beruht darauf, daß für die Schwankungen pro Teilchen die Proportionalität $\frac{\sigma_N}{N} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$ gilt, und damit für den TD-Limes $\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sigma_N}{N} = 0$ die Schwankungen pro Teilchen verschwinden.

Bemerkung: Wie wir gefunden haben, divergieren am kritischen Punkt die TD-Koeffizienten. Auf Grund des gefundenen Zusammenhangs zwischen Schwankung und TD-Koeffizienten bemerken wir nun, daß am kritischen Punkt auch die Schwankungen divergieren. Dies zeichnet also Phasenübergänge 2.Ordnung aus.

Teil III

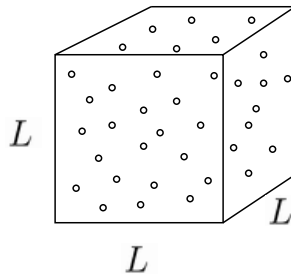
Exakt lösbare Modelle

In diesem Teil wollen wir mit den Methoden der statistischen Mechanik einige exakt lösbare Modelle betrachten. Die Zahl solcher analytisch lösbaren Modelle ist äußerst klein - zumeist müssen Näherungsmethoden angewendet oder Computersimulationen geschrieben werden, wobei die derzeitigen Möglichkeiten zur Simulation einfacher Systeme sich auf Teilchenzahlen im Bereich von $10^4 - 10^5$ beschränken.

Kapitel 15

Ideales, einkomponentiges, klassisches Gas

Situation: N identische Teilchen ohne Wechselwirkung (keine inneren Freiheitsgrade) mit Masse m in einem Würfel der Kantenlänge L .



Das ist die einfachste mögliche Vielteilchen-Situation, die man sich vorstellen kann. Unendlich kleine Teilchen, die sich gegenseitig nicht stören, fliegen wild durcheinander und prallen nur gegen die Wände. Als Behälter wählen wir einen Würfel; wir erwarten ja, dass das Verhalten des Gases nicht davon abhängt, ob wir es nun in einem Würfel oder einem Kochtopf unterbringen, aber der Würfel ist eindeutig leichter zu beschreiben. Klassisch stimmt die Annahme auch, dass die äußere Form an sich keine Rolle spielt; quantenmechanisch ist die Aussage so nicht mehr korrekt, aber dazu später.

Zunächst betrachten wir die Hamiltonfunktion:

$$H(\mathbf{x}) = \sum_{n=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_n^2}{2m} + V^W(\mathbf{r}_n) \right]$$

Das Potential V^W ist das Wandpotential und somit:

$$V^W(\mathbf{r}_n) = \begin{cases} \infty, & r_n \notin V \\ 0, & \mathbf{r}_n \in V \end{cases}$$

Logisch: Eindringen in die Wand geht nicht für ein klassisches Teilchen, aber innen wird es durch nichts gestört.

Als nächstes wählen wir ein Ensemble. Erste Idee wäre das mikrokanonische Ensemble, aber das ist ungünstig, da die innere Energie U schlecht steuerbar ist. Es gibt auch kein Messgerät, was anzeigen könnte, wie groß die innere Energie des Systems ist. Gegen das großkanonische Ensemble spricht, dass μ uninteressant ist, weil $dN = 0$ gilt; es werden keine Teilchen erzeugt, und durch die Wand werden auch bestimmt keine Teilchen kommen. Also bleibt das kanonische Ensemble übrig, was wir somit wählen. Gehen wir von großen Teilchenzahlen aus (und das wollen wir im folgenden), so sind die Unterschiede in den Ergebnissen der Thermodynamik gleich Null, was die freie Wahl rechtfertigt. Zunächst berechnen wir die kanonische Zustandssumme:

$$\begin{aligned} Z_k(T, V, N) &= \text{Spur } e^{-\beta H} \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int \prod_{n=1}^N d^3 p_n d^3 r_n e^{-\beta H(\mathbf{x})} \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} * \int \prod_{n=1}^N d^3 p_n e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}} \\ &\quad * \int \prod_{n=1}^N d^3 r_n e^{-\beta \sum_{i=1}^N V^W(\mathbf{r}_i)} \end{aligned}$$

Betrachten wir zunächst das zweite Integral, wo über die räumlichen Koordinaten integriert wird. Wegen $e^{x+y} = e^x e^y$ schreiben wir das Integral zunächst um:

$$\int \prod_{n=1}^N d^3 r_n e^{-\beta \sum_{i=1}^N V^W(\mathbf{r}_i)} = \prod_{n=1}^N \left(\int d^3 r_n e^{-\beta V^W(\mathbf{r}_n)} \right)$$

Das Integral wird zunächst über den gesamten $\mathbb{R}^3$ ausgeführt; da aber $e^{-\beta V^W(\mathbf{r}_n)}$ für alle Orte außerhalb des Kastens Null und für alle Orte innerhalb Eins ist, vereinfacht sich das Integral dramatisch:

$$\begin{aligned} \prod_{n=1}^N \left(\int_{\mathbb{R}^3} d^3 r_n e^{-\beta V^W(\mathbf{r}_n)} \right) &= \prod_{n=1}^N \left(\int_V d^3 r_n \right) \\ &= \prod_{n=1}^N V \\ &= V^N \end{aligned}$$

Das erscheint auch logisch: Der Integrand ist Eins im Inneren des Systems und Null außen. Also muss das Volumen des Systems als Ergebnis herauskommen. Wir hätten also eingangs auch über den Kochtopf integrieren können; dann stünde nun das Volumen des Kochtopfs da.

Nun widmen wir uns dem Integral über die Impulse. Auch hier nutzen wir zunächst aus, dass $e^{x+y} = e^x e^y$ gilt:

$$\int_{\mathbb{R}^3} \prod_{n=1}^N d^3 p_n e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}} = \prod_{n=1}^N \prod_{\alpha=1}^3 \left(\int_{\mathbb{R}} dp_{n,\alpha} e^{-\beta \frac{p_{n,\alpha}^2}{2m}} \right)$$

Dabei steht $\alpha = 1, 2, 3$ für die drei Koordinaten. Nun muss man wissen (oder nachschlagen), dass das Gaußintegral $\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2}$ als Ergebnis $\sqrt{\pi}$ liefert. Mittels Integration durch Substitution sieht man somit, dass $\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ gilt. Also erhalten wir:

$$\begin{aligned} \prod_{n=1}^N \prod_{\alpha=1}^3 \left(\int_{\mathbb{R}} dp_{n,\alpha} e^{-\beta \frac{p_{n,\alpha}^2}{2m}} \right) &= \prod_{n=1}^N \prod_{\alpha=1}^3 \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} \\ &= \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} \end{aligned}$$

Nun setzen wir alles zusammen und erhalten:

$$Z_k(T, V, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} * \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} * V^N$$

Die Stirling-Formel für große N (und $N = 10^{23}$ ist groß) lautet:

$$N! \simeq \frac{N^N}{e^N} \sqrt{2\pi N}$$

Also gilt beinahe exakt:

$$\begin{aligned} Z_k(T, V, N) &\simeq \frac{V^N e^N}{\sqrt{2\pi N} h^{3N} N^N} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \left(\frac{e}{n \lambda_T^3} \right)^N \end{aligned}$$

Dabei ist $n = \frac{N}{V}$ die Teilchendichte und $\lambda_T^3 = \frac{h^3}{\sqrt{2\pi m k_B T}} = \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2}{m k_B T}}$ die sogenannte *thermische de-Broglie-Wellenlänge*.

Bemerkung: Für uns hier hat λ_T erst einmal keine besondere Bedeutung. Wir definieren diese Größe zunächst lediglich, um die Zahl der Konstanten zu reduzieren, und um das Ergebnis hier mit späteren Ergebnissen vergleichen zu können. Wir werden allerdings sehen, dass λ_T eine wichtige Größe ist, wenn wir quantenmechanische Systeme behandeln.

Als nächstes wollen wir $F_k(T, V, N)$ berechnen. Das ist ein übliches Verfahren, wenn man aus einem System thermodynamische Informationen gewinnen will: Zunächst braucht man die Hamiltonfunktion, um die Zustandsumme im gewählten Ensemble zu bestimmen. Aus der Zustandsumme heraus kann man dann das entsprechende thermodynamische Potential errechnen, und die Ableitungen ergeben die thermodynamischen Koeffizienten, die uns Aussagen über das Verhalten des Systems machen. Somit haben wir den Bogen von der fundamentalen Hamiltonfunktion bis zu den makroskopischen Beobachtungen geschlossen.

$$\begin{aligned} F_k(T, V, N) &= -\frac{1}{\beta} \ln Z_k(T, V, N) \\ &= -\frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \left(\frac{e}{n\lambda_T^3} \right)^N \right] \\ &= \frac{1}{\beta} \left[N (\ln(n\lambda_T^3) - 1) + \ln \sqrt{2\pi N} \right] \end{aligned}$$

Nun rechnen wir dies in $f_k(T, V, N)$ im thermodynamischen Limes um, um eine von der Teilchenzahl unabhängige Größe zu erhalten:

$$\begin{aligned} f_k(T, V, N) &= \lim_{N, V \rightarrow \infty, n = \text{const.}} \frac{1}{N} F_k(T, V, N) \\ &= \frac{1}{\beta} (\ln(n\lambda_T^3) - 1) \\ &= k_B T (\ln(n\lambda_T^3) - 1) \end{aligned}$$

Wir haben dabei verwendet, dass $\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln N}{N} = 0$ gilt. Also:

$$f_k(T, V, N) = k_B T (\ln(n\lambda_T^3) - 1)$$

Als nächstes können wir die Entropie in Abhängigkeit von T und $n = \frac{N}{V}$ bestimmen. Damit haben wir bereits einen entscheidenden Vorteil gegenüber der Entropie, die man aus dem mikrokkanonischen Ensemble bekommt: Hier hängt sie nur noch von den messbaren Variablen T, V, N ab und nicht von U, V, N .

Also:

$$\begin{aligned}
 s_k(T, n) &= -\frac{\partial}{\partial T} \Big|_n f_k(T, n) \\
 &= -k_B [\ln(n\lambda_T^3) - 1] - k_B T \frac{1}{n\lambda_T^3} 3n\lambda_T^2 \frac{\partial \lambda_T}{\partial T} \\
 &= -k_B [\ln(n\lambda_T^3) - 1] + k_B T \frac{3}{2\lambda_T} \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B}} \frac{1}{T^{\frac{3}{2}}} \\
 &= -k_B [\ln(n\lambda_T^3) - 1] + k_B T \frac{3}{2\lambda_T} \lambda_T \frac{1}{T} \\
 &= -k_B [\ln(n\lambda_T^3) - 1] + \frac{3}{2} k_B
 \end{aligned}$$

Also:

$$s_k(T, n) = k_B \left[-\ln(n\lambda_T^3) + \frac{5}{2} \right]$$

Nun können wir den ersten thermodynamischen Koeffizienten berechnen. Das ist alles grundlegende Mathematik, nur Differentiation wird benötigt, um vom Potential zu den Koeffizienten zu gelangen.

$$\begin{aligned}
 c_V &= T \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_n \\
 &= -k_B \frac{T}{n\lambda_T^3} 3n\lambda_T^2 \frac{\partial \lambda_T}{\partial T} \\
 &= k_B \frac{T}{n\lambda_T^3} 3n\lambda_T^2 \frac{\lambda_T}{2T} \\
 &= \frac{3}{2} k_B
 \end{aligned}$$

Das ist das uns bereits bekannte, klassische Ergebnis: Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen ist ebenfalls konstant. Das heißt, wenn man doppelt soviel Wärme hineinsteckt, steigt die Temperatur auch doppelt so stark. Diesen Effekt können wir auch anschaulich verstehen: Die einzige Energie, die im System gespeichert ist, ist die kinetische Energie der Teilchen. Hineingesteckte Wärmeenergie geht also vollständig auf die Teilchen über. Da die Temperatur wiederum proportional zur mittleren kinetischen Energie ist, steigt sie im selben Maße wie die kinetische Energie, d.h. proportional zur hineingesteckten Wärmeenergie; Proportionalitätskoeffizient ist c_V .

Eine einfache Überlegung macht aber schon klar, dass das ideale Gas nicht der Weisheit letzter Schluss sein kann: Wie soll denn Wärme, d.h. Energie, auf ein punktförmiges Teilchen übertragen werden, das mit nichts wechselwirkt und an der Wand lediglich reflektiert wird? Die Annahme eines punktförmigen Teilchens

ist sicherlich falsch, (s. a. Teil I, Kapitel 8, van-der-Waals-Gas), aber für große Abstände zwischen den Teilchen und hohe Temperaturen (um andere Wechselwirkungen durch die hohe kinetische Energie mehr oder weniger zu verhindern) ist das ideale Gas sicher eine gute Beschreibungsmöglichkeit.

Zunächst wollen wir aber noch etwas weiterrechnen. Mit der Legendre-Transformation erhält man die kalorische Zustandsgleichung $u_k(T, V, N) = \dots$:

$$\begin{aligned} u_k(T, n) &= f_k(T, n) + T s_k(T, n) \\ &= \frac{3}{2} k_B T \end{aligned}$$

Die Energie eines Teilchens ist also unabhängig von Teilchenzahl oder Volumen im Mittel $\frac{3}{2} k_B T$. Man kann diesen Ausdruck verallgemeinern auf $\frac{f}{2} k_B T$, wobei f die Anzahl der Freiheitsgrade eines Teilchens sind, aber damit würden wir hier zu weit abschweifen. Kurz gesagt sei, dass es beim dreidimensionalen punktförmigen Teilchen drei Freiheitsgrade gibt - einen für jede Raumrichtung. Das sieht man auch sehr schön am Integral der Zustandssumme. Man erhält als Ergebnis λ_T für jeden Freiheitsgrad, d.h. dreifach für die drei Raumrichtungen. Hätte man 9 Dimensionen, so erhielte man pro Teilchen den Faktor λ_T^9 , der beim Ableiten schließlich einen Faktor $\frac{9}{2}$ übrig ließe.

Wir können auch den Druck des Gases bestimmen:

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

Im thermodynamischen Limes erhält man für p_k , also den Druck “pro Teilchen”:

$$\begin{aligned} p_k(T, V, N) &= \lim_{N, V \rightarrow \infty, n = \text{const.}} \frac{1}{N} p(T, V, N) \\ &= \lim_{N, V \rightarrow \infty, n = \text{const.}} \left. \frac{-\partial}{\partial V} \right|_{T, N} \frac{1}{N} F_k(T, V, N) \\ &= - \left. \frac{\partial}{\partial V} \right|_{T, N} f_k(T, n) \\ &= - \frac{1}{N} \left. \frac{\partial}{\partial \left(\frac{1}{n}\right)} \right|_T f_k(T, n) \end{aligned}$$

Der letzte Schritt folgte aus $\frac{1}{n} = \frac{V}{N}$ mit Hilfe der Tatsache, dass N konstant gehalten wird. Zwischenrechnung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \left(\frac{1}{n}\right)} &= \frac{\partial}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial \left(\frac{1}{n}\right)} \\ &= \left(\frac{\partial \left(\frac{1}{n}\right)}{\partial n} \right)^{-1} \frac{\partial}{\partial n} \\ &= -n^2 \frac{\partial}{\partial n} \end{aligned}$$

Also:

$$\begin{aligned}
 p_k(T, V, N) &= \frac{1}{N} n^2 \frac{\partial}{\partial n} \Big|_T f_k(T, n) \\
 &= \frac{1}{N} n^2 \frac{1}{n} k_B T \\
 &= \frac{1}{N} n k_B T
 \end{aligned}$$

Zwar sieht der Druck nun analog zu den Ausdrücken für s_k und u_k aus, aber ein Druck pro Teilchen macht im Gegensatz zu einer Energie pro Teilchen wenig physikalischen Sinn. Daher rechnen wir schnell den Gesamtdruck im thermodynamischen Limes aus:

$$\begin{aligned}
 p(T, V, N) &= N p_k(T, V, N) \\
 &= n k_B T \\
 \Leftrightarrow pV &= N k_B T
 \end{aligned}$$

Das ist das berühmte ideale Gasgesetz.

Bemerkung: $f_k(T, n)$ ist für $T > 0$ nicht singulär, es gibt also keinen Phasenübergang. Allgemein gibt es bei Systemen ohne Wechselwirkung keine Phasenübergänge.

Fassen wir unsere Ergebnisse noch einmal zusammen:

$$f_k(T, V, N) = k_B T (\ln(n \lambda_T^3) - 1)$$

$$s_k(T, n) = k_B \left[-\ln(n \lambda_T^3) + \frac{5}{2} \right]$$

$$u_k = \frac{3}{2} k_B T$$

$$c_V = \frac{3}{2} k_B$$

$$p(T, V, N) = n k_B T$$

Kapitel 16

Quantengase

Wir betrachten nun Systeme, in denen quantenmechanische Wechselwirkungen eine Rolle spielen. Dies ist z.B. für große Dichten der Fall. Dazu wählen wir uns wieder ein ideales Gas, das nun aber einem Prinzip gehorcht, das für die gesamte Quantenmechanik bestimmend ist - dem Pauli-Prinzip. Fermionen dürfen nicht am selben Ort sein; das werden punktförmige Teilchen aber i.a. sowieso nicht sein. Aber auch eine Annäherung wird abstoßende Wirkung haben. Damit haben wir eine Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung eingeführt, und somit werden wir nun auch Effekte wie z.B. Phasenübergänge nicht mehr ausschließen können.

Um die Situation korrekt zu beschreiben, brauchen wir nun den Spin der Teilchen. Auf Teilchen unterschiedlichen Spins wirkt das Pauli-Prinzip nämlich nicht, auf Teilchen mit gleichem Spin schon.

Wir haben zunächst wieder die gleiche Situation wie schon zuvor beim idealen Gas: Wir sperren N Teilchen mit Masse m in einen Würfel der Kantenlänge L ($V = L^3$). Der Hamiltonoperator dieses Systems lautet nun:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_{n=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_n + V^W(\mathbf{r}_n) \right] \\ &=: \sum_{n=1}^N \hat{h}_n\end{aligned}$$

Dabei ist V^W wieder das Wandpotential und $\hat{h}_n$ der Ein-Teilchen-Hamiltonian:

$$\hat{h}_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_n + V^W(\mathbf{r}_n)$$

Es gilt:

$$[\hat{h}_n, \hat{h}_m] = 0$$

Das kann man sich leicht klar machen, wenn man $\hat{h}_n$ auf $\hat{h}_m$ wirken lässt: Die Ableitungen vertauschen und es gibt kein Wechselwirkungspotential, das von mehreren Teilchen abhängt; die Ableitung des Potentials $V^W(\mathbf{r}_n)$ nach $\mathbf{r}_m$ ist Null.

Nun betrachten wir Lösungen der Schrödingergleichung, zunächst für ein Teilchen:

$$\hat{h}_n \Psi_{\mathbf{k},\sigma}(\mathbf{r}, S_3) = \varepsilon_{\mathbf{k},\sigma} \Psi_{\mathbf{k},\sigma}(\mathbf{r}, S_3)$$

Das ist die berühmte Eigenwertgleichung $H\Psi = E\Psi$. Die Indizes müssen allerdings erklärt werden. Ψ ist durch die Randbedingungen eingeschränkt. Es ist bekannt, dass in der Quantenmechanik aufgrund des allgemeinen Wellencharakters die Ränder durchaus eine Rolle spielen. Folglich ist es für das Ergebnis ε nicht mehr egal, ob wir nun unseren Würfel verwenden oder einen Kochtopf; die grundlegenden Eigenschaften allerdings bleiben nach wie vor dieselben. Die Abhängigkeit von den Randbedingungen wird durch den Index $\mathbf{k}$ symbolisiert. Ψ hängt nicht mehr nur von $\mathbf{r}$ ab, sondern auch, wie bereits erwähnt, vom Spin der Teilchen. Da man nicht gleichzeitig alle drei Spinkomponenten messen kann, muss man sich eine Quantisierungsachse für den Spin wählen; da dies in der Theorie stets die 3-Achse ist, wollen wir dies hier auch nicht anders machen; wir messen also entlang der z-Achse. Daher S_3 . Die Größe des Spins entlang der Quantisierungsachse kann natürlich variieren. Allgemein gilt bei einem Teilchen mit Spin S :

$$-S \leq \sigma \leq S$$

Im Spezialfall $S = \frac{1}{2}$ sind für σ nur zwei Werte möglich: $\sigma = \pm \frac{1}{2}$.

Aufgrund der Tatsache, dass alle Teilchen in den Kasten gesperrt sind, gilt:

$$\Psi_{\mathbf{k},\sigma}(\mathbf{r}, S_3) = 0$$

für alle $\mathbf{r}$, die auf dem Kastenrand liegen (bzw. außerhalb des Kastens).

Die Lösung dieses Problems ist uns bekannt; die eingesperrten Wellenfunktionen sind von der Form $A \sin(k_\alpha r_\alpha)$, wobei $k_\alpha = \frac{m_\alpha \pi}{L}$ und α eine der drei Raumkoordinaten x, y, z ist. Da dies für alle drei Raumrichtungen unabhängig gilt, ist lautet die allgemeine Lösung für Ψ innerhalb des Kastens:

$$\Psi_{\mathbf{k},\sigma}(\mathbf{r}, S_3) = \sqrt{\frac{8}{V}} \prod_{\alpha=1}^3 \sin(k_\alpha r_\alpha) \chi_\sigma(S_3)$$

$\sqrt{\frac{8}{V}}$ ist ein Normierungsfaktor (eingesperrte Wellenfunktionen sind normierbar, d.h. $\langle \Psi | \Psi \rangle = \int \Psi^* \Psi = 1$), wie wir gleich nachrechnen werden. Der Term $\chi_\sigma(S_3)$ beschreibt die Spinabhängigkeit von Ψ . Da Spinwellenfunktion und Ortswellenfunktion sich nicht beeinflussen, wird der Term einfach an den Ortsterm heranmultipliziert, wie aus der Quantenmechanik bekannt.

Wir normieren Ψ . Dazu setzen wir bereits voraus, dass wir eine orthonormierte Darstellung des Spins haben, so dass $\langle \chi_\sigma(S_3) | \chi_\sigma(S_3) \rangle = 1$ gilt. Dann müssen wir nur noch das Integral über die Ortskoordinaten auswerten:

$$\begin{aligned} \int_V d^3r \prod_{\alpha=1}^3 \sin^2(k_\alpha r_\alpha) &= \left(\int_0^L dr_1 \sin^2(k_1 r_1) \right)^3 \\ &= \left(\int_0^L dx \sin^2\left(\frac{m_\alpha \pi}{L} x\right) \right)^3 \end{aligned}$$

Den ersten Schritt durften wir machen, weil die drei Raumkoordinaten unabhängig sind; r_1 wurde dann der leichten Übersicht halber in x umbenannt. Wenn wir dieses Integral ausrechnen wollen, empfiehlt sich zunächst eine Substitution: $\frac{m_\alpha \pi}{L} x = x'$. Dann erhält man:

$$\begin{aligned} \left(\int_0^L dx \sin^2\left(\frac{m_\alpha \pi}{L} x\right) \right)^3 &= \left(\frac{L}{m_\alpha \pi} \int_0^{m_\alpha \pi} dx' \sin^2 x' \right)^3 \\ &= \left(\frac{L}{\pi} \int_0^\pi dx' \sin^2 x' \right)^3 \end{aligned}$$

Der letzte Umformungsschritt gilt, weil $\sin^2 x'$ π -periodisch ist, d.h. das Integral über m_α Perioden ist m_α mal das Integral über eine Periode. Das Integral über eine Periode ist aber elementar durch einen kleinen Trick (ganz ohne Formelsammlung!) auszuwerten; da man weiß, dass es völlig egal ist, mit welcher Phasenverschiebung man über eine Periode integriert, weil ohnehin jede Phase genau einmal auftaucht, gilt sofort:

$$\int_0^\pi dx' \sin^2 x' = \int_0^\pi dx' \cos^2 x'$$

Die Summe beider Integrale liefert aber gerade $\int_0^\pi dx' = \pi$, folglich gilt:

$$\int_0^\pi dx' \sin^2 x' = \frac{\pi}{2}$$

Damit folgt also:

$$\begin{aligned} \left(\frac{L}{\pi} \int_0^\pi dx' \sin^2 x' \right)^3 &= \left(\frac{L}{\pi} \frac{\pi}{2} \right)^3 \\ &= \left(\frac{L}{2} \right)^3 \\ &= \frac{V}{8} \end{aligned}$$

Damit haben wir den Normierungsfaktor zu $\sqrt{\frac{8}{V}}$ gefunden, denn dieser wird am Anfang noch quadriert, weil man $\Psi^* \Psi$ bilden muss.

Betrachten wir das Beispiel $S = \frac{1}{2}$, dann wissen wir ferner, dass es zu jeder Ortswellenfunktion zwei Möglichkeiten für die Spinwellenfunktion gibt. Man findet also stets zwei Eigenfunktionen mit jeweils gleichem Ortsanteil: $\Psi_{\mathbf{k}, \frac{1}{2}}(\mathbf{r}, S_3)$ und $\Psi_{\mathbf{k}, -\frac{1}{2}}(\mathbf{r}, S_3)$.

Uns interessiert natürlich die Gesamtlösung. Da wir wissen, dass der Hamiltonian der Einzelteilchen jeweils mit allen anderen Hamiltonians vertauscht, ist die Gesamtenergie die Summe der Einzelenergien der Teilchen:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{\mathbf{k}^{(i)}, \sigma^{(i)}}$$

Dabei ist $\varepsilon_{\mathbf{k}^{(i)}, \sigma^{(i)}}$ gerade jeweils die Ein-Teilchen-Energie:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}^{(i)}, \sigma^{(i)}} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\mathbf{k}^{(i)} \right)^2$$

Ferner ist die Gesamtwellenfunktion das direkte Produkt aller Einzelwellenfunktionen:

$$\Psi_{\mathbf{k}^{(1)}, \sigma^{(1)}, \dots, \mathbf{k}^{(N)}, \sigma^{(N)}}(\mathbf{r}_1, S_{3,1}, \dots, \mathbf{r}_N, S_{3,N}) = \bigotimes_{i=1}^N \Psi_{\mathbf{k}^{(i)}, \sigma^{(i)}}(\mathbf{r}_i, S_{3,i})$$

Das wollen wir nochmals kurz zusammenfassen:

Ein-Teilchen-Wellenfunktion:

$$\Psi_{\mathbf{k}^{(i)}, \sigma^{(i)}}(\mathbf{r}_i, S_{3,i}) = \sqrt{\frac{8}{V}} \prod_{\alpha=1}^3 \sin\left(r_{i,\alpha} \frac{m_{i,\alpha} \pi}{L}\right) \chi_{\sigma^{(i)}}(S_{3,i})$$

Ein-Teilchen-Energie:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}^{(i)}, \sigma^{(i)}} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\mathbf{k}^{(i)} \right)^2$$

N -Teilchen-Wellenfunktion:

$$\Psi_{\mathbf{k}^{(1)}, \sigma^{(1)}, \dots, \mathbf{k}^{(N)}, \sigma^{(N)}}(\mathbf{r}_1, S_{3,1}, \dots, \mathbf{r}_N, S_{3,N}) = \bigotimes_{i=1}^N \Psi_{\mathbf{k}^{(i)}, \sigma^{(i)}}(\mathbf{r}_i, S_{3,i})$$

N -Teilchen-Energie:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{\mathbf{k}^{(i)}, \sigma^{(i)}}$$

Statt die Quantenzahlen $m_i, \sigma^{(i)}$ zu benutzen, ist es für die weiteren Rechnungen allerdings viel bequemer, die Besetzungszahl n_ν einzuführen. Nummeriere also die Ein-Teilchen-Zustände $\Psi_{\mathbf{k},\sigma}$ durch mit $\nu = 1, 2, 3, \dots$

Beispiel: $S = \frac{1}{2}$

m	σ	ν
(1, 1, 1)	$\frac{1}{2}$	1
(1, 1, 1)	$-\frac{1}{2}$	2
(1, 1, 2)	$\frac{1}{2}$	3
(1, 1, 2)	$-\frac{1}{2}$	4
(1, 1, 3)	$\frac{1}{2}$	5
(1, 1, 3)	$-\frac{1}{2}$	6

Die Sortierung der Zustände ist prinzipiell egal.

Die Besetzungszahl n_ν gibt die Anzahl der Teilchen an, die sich im Zustand ν befinden. Es gilt ganz allgemein:

Fermionen: $n_\nu = 0, 1$
Bosonen: $0 \leq n_\nu \leq N$

Beispiel: $S = \frac{1}{2}, N = 4$

1. Teilchen: $\phi_1 = \Psi_{(1,1,1),\frac{1}{2}}$
2. Teilchen: $\phi_2 = \Psi_{(1,1,1),-\frac{1}{2}}$
3. Teilchen: $\phi_3 = \Psi_{(1,1,2),-\frac{1}{2}}$
4. Teilchen: $\phi_4 = \Psi_{(1,1,3),\frac{1}{2}}$

Mit unserer gewählten Nummerierung heiße das also:

$$n_1 = 1, n_2 = 1, n_3 = 0, n_4 = 1, n_5 = 1$$

Ferner ist $n_i = 0$ für alle $i > 5$.

Wozu machen wir das überhaupt? Nun, elementare Teilchen sind ununterscheidbar. Es spielt also keine Rolle für das System, *welches* Teilchen sich in einem bestimmten Zustand befindet, sondern nur *wieviele* Teilchen sich in einem Zustand aufhalten.

Wir können also eine *Besetzungszahlbasis* bilden, die aus den verschiedenen möglichen Wellenfunktionen besteht:

$$|n_1, \dots, n_\nu, \dots\rangle \hat{=} \Psi_{\mathbf{k}^{(1)}, \sigma^{(1)}, \dots, \mathbf{k}^{(N)}, \sigma^{(N)}}$$

Ferner können wir einen *Besetzungszahloperator* einführen, der die Anzahl der Teilchen im Zustand ν angibt:

$$\hat{n}_\nu |n_1, \dots, n_\nu, \dots\rangle = n_\nu |n_1, \dots, n_\nu, \dots\rangle$$

Damit gibt es natürlich auch einen Operator, der die Gesamtzahl der Teilchen angibt:

$$\hat{N} = \sum_{\nu \geq 1} \hat{n}_\nu$$

Logisch: Die Summe über alle Teilchenzahlen der Zustände ergibt die Gesamtzahl an Teilchen, weil jedes Teilchen in genau einem Zustand ist.

Wir fassen alle Eigenschaften zusammen:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{\nu \geq 1} \varepsilon_\nu \hat{n}_\nu \Rightarrow E = \sum_{\nu \geq 1} \varepsilon_\nu n_\nu \\ \hat{N} &= \sum_{\nu \geq 1} \hat{n}_\nu \Rightarrow N = \sum_{\nu \geq 1} n_\nu \\ \langle n'_1, \dots, n'_\nu, \dots | n_1, \dots, n_\nu, \dots \rangle &= \prod_{i \geq 1} \delta_{n'_i, n_i} \\ \sum_{n_1 \geq 0} \dots \sum_{n_\nu \geq 0} \dots |n_1, \dots, n_\nu, \dots\rangle \langle n'_1, \dots, n'_\nu, \dots| &= \mathbb{1} \end{aligned}$$

Die ersten beiden Zeilen sind direkte Folge der bisherigen Definitionen; die Besetzungszahlbasis ist orthonormiert (Zeile 3) und vollständig (Zeile 4).

Mit dieser Besetzungszahldarstellung haben wir eine sehr elegante und vor allem bequeme Charakterisierung der N -Teilchenzustände und -eigenwerte gefunden. Allerdings ist dies nur für identische Teilchen möglich, wie schon oben erwähnt, ansonsten wäre die Charakterisierung nicht eindeutig.

Ensemble-Wahl:

Die logische Idee nach der Berechnung des idealen Gases wäre, erneut das kanonische Ensemble zu verwenden. Also berechnen wir die kanonische Zustandssumme:

$$\begin{aligned} Z_k &= \text{Spur } e^{-\beta \hat{H}} \\ &= \sum_{\alpha} \langle n_1, \dots, n_\nu, \dots | e^{-\beta \hat{H}} | n_1, \dots, n_\nu, \dots \rangle \end{aligned}$$

Dabei läuft α über alle möglichen Zustände. Mit $f(\hat{H})|\Psi\rangle = f(E)|\Psi\rangle$, wie aus der Quantenmechanik bekannt, folgt:

$$\begin{aligned}\sum_{\alpha} \langle n_1, \dots, n_{\nu}, \dots | e^{-\beta \hat{H}} | n_1, \dots, n_{\nu}, \dots \rangle &= \sum_{\alpha} \langle n_1, \dots, n_{\nu}, \dots | e^{-\beta E_{\alpha}} | n_1, \dots, n_{\nu}, \dots \rangle \\ &= \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}}\end{aligned}$$

Im letzten Schritt wurde von der Orthonormiertheit der Besetzungszahlbasis Gebrauch gemacht. Die Summe über alle Zustände wollen wir noch etwas anders schreiben:

$$\sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}} = \sum_{n_1, \dots, n_{\infty} \geq 0, \sum_{\nu} n_{\nu} = N} e^{-\beta \sum_{\nu} n_{\nu} \varepsilon_{\nu}}$$

Wir müssen unterscheiden zwischen Bosonen und Fermionen:

Bosonen:

$$\sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}} = \sum_{n_1, \dots, n_{\infty} = 0, \sum_{\nu} n_{\nu} = N}^{\infty} e^{-\beta \sum_{\nu} n_{\nu} \varepsilon_{\nu}}$$

Fermionen:

$$\sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}} = \sum_{n_1, \dots, n_{\infty} = 0, \sum_{\nu} n_{\nu} = N}^1 e^{-\beta \sum_{\nu} n_{\nu} \varepsilon_{\nu}}$$

Der einzige Unterschied besteht also darin, dass bei Bosonen die Besetzungszahl eines Zustandes auch größer als Eins sein kann. Alle Konfigurationen werden unter der Nebenbedingung $\sum_{\nu} n_{\nu} = N$ durchlaufen. Aufgrund dieser Nebenbedingung sind die auftretenden Summen allerdings nicht einfach auswertbar. Das kanonische Ensemble ist aus rechnerischen Gründen folglich keine gute Wahl. Daher gehen wir zum großkanonischen Ensemble über. Die Rechnung ist ähnlich, allerdings mit einem entscheidenden Unterschied:

$$\begin{aligned}Z_{gk}(T, V, \mu) &= \text{Spur } e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\alpha} \langle n_1, \dots, n_{\nu}, \dots | e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} | n_1, \dots, n_{\nu}, \dots \rangle\end{aligned}$$

Wieder läuft α über alle möglichen Konfigurationen, aber zusätzlich taucht nun noch eine Summe über alle möglichen Teilchenanzahlen N auf. Wir erinnern uns: Im großkanonischen Ensemble war es zulässig, dass die Teilchenzahl fluktuiert. α bezieht sich damit immer auf alle möglichen Konfigurationen mit einer

bestimmten Teilchenzahl N . Analog zu vorher gilt somit:

$$\begin{aligned} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\alpha} \left\langle n_1, \dots, n_{\nu}, \dots \left| e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \right| n_1, \dots, n_{\nu}, \dots \right\rangle &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n_1, \dots, n_{\infty} \geq 0, \sum_{\nu} n_{\nu} = N} e^{-\beta \sum_{\nu} (\varepsilon_{\nu} - \mu) n_{\nu}} \\ &= \sum_{n_1, \dots, n_{\infty} \geq 0} e^{-\beta \sum_{\nu} (\varepsilon_{\nu} - \mu) n_{\nu}} \end{aligned}$$

Die letzte Umformung ist der eigentliche Knüller bei der ganzen Sache: Vorher mussten wir noch darauf achten, dass die Summe aller Besetzungszahlen wieder N ergibt. Das hat sich jetzt erübrigt, weil N selbst von 0 bis ∞ läuft und somit jeder denkbare Zustand möglich ist (und auch genau einmal gezählt wird). Wir können das Ergebnis freilich noch elementar umformen:

$$\begin{aligned} \sum_{n_1, \dots, n_{\infty} \geq 0} e^{-\beta \sum_{\nu} (\varepsilon_{\nu} - \mu) n_{\nu}} &= \sum_{n_1, \dots, n_{\infty} \geq 0} \prod_{\nu=1}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_{\nu} - \mu) n_{\nu}} \\ &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \left[e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu) n_1} e^{-\beta(\varepsilon_2 - \mu) n_2} \dots \right] \\ &= \left[\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu) n_1} \right] \left[\sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_2 - \mu) n_2} \right] \dots \\ &= \prod_{\nu=1}^{\infty} \left[\sum_{n_{\nu}=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_{\nu} - \mu) n_{\nu}} \right] \\ &= \prod_{\nu=1}^{\infty} \left[\sum_{n_{\nu}=0}^{\infty} \left(e^{-\beta(\varepsilon_{\nu} - \mu)} \right)^{n_{\nu}} \right] \end{aligned}$$

Diese Rechnung gilt selbstverständlich nur für Bosonen, da keine Besetzungszahl bei Fermionen größer werden darf als Eins. In den eckigen Klammern sehen wir eine geometrische Reihe. Es gilt: $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$, falls x betragsmäßig kleiner als Eins ist. Und hier sehen wir gleich ein Problem: Die Exponentialfunktion ist stets größer Null, aber kleiner als Eins ist sie nur dann, wenn $\varepsilon_{\nu} - \mu$ für alle verschiedenen ε_{ν} größer als Null ist. Da ε_{ν} selbst größer als Null ist, oder genauer gesagt: $\varepsilon_{\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}_{\nu}^2 > 0$, ist also $\mu \leq 0$ hinreichend dafür, dass die Zustandssumme endlich ist; eine unendliche Zustandssumme (für alle T, V, μ) wäre unphysikalisch, weil die Ableitungen und damit die Potentiale nicht mehr definiert wären. Zugleich ist $\mu \leq 0$ aber auch notwendig, weil die kleinste Energie ε zwar immer noch positiv ist, aber prinzipiell beliebig klein sein kann: ε_1 geht für einen unendlich großen Kasten gegen Null. μ ist aber vom Volumen des Kastens unabhängig, weil es im großkanonischen Ensemble fest vorgegeben ist (wie auch die Temperatur). Da die Vorgänge aber nur im thermodynamischen Limes, d.h. für unendlich große Systeme, richtig sind, darf das von außen vorgegebene μ nicht positiv sein.

Unter der allgemeinen Bedingung für Bosonen, dass $\mu \leq 0$ gilt, können wir nun die Zustandssumme allgemein ausrechnen:

$$\prod_{\nu=1}^{\infty} \left[\sum_{n_{\nu}=0}^{\infty} \left(e^{-\beta(\varepsilon_{\nu}-\mu)} \right)^{n_{\nu}} \right] = \prod_{\nu=1}^{\infty} \left[\frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\nu}-\mu)}} \right]$$

Die Zustandssumme von Fermionen soll natürlich auch nicht unterschlagen werden. Der einzige Unterschied besteht darin, dass die Summen über die Besetzungszahlen nun nicht mehr von 0 bis ∞ laufen, sondern nur noch von 0 bis 1. Das heißt:

$$Z_{gk} = \prod_{\nu=1}^{\infty} \left[\sum_{n_{\nu}=0}^1 \left(e^{-\beta(\varepsilon_{\nu}-\mu)} \right)^{n_{\nu}} \right]$$

Die übrige Rechnung bis dorthin ist völlig analog zu der Rechnung für Bosonen. Natürlich können wir dies direkt auswerten:

$$\prod_{\nu=1}^{\infty} \left[\sum_{n_{\nu}=0}^1 \left(e^{-\beta(\varepsilon_{\nu}-\mu)} \right)^{n_{\nu}} \right] = \prod_{\nu=1}^{\infty} \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\nu}-\mu)} \right]$$

Hier gilt die Einschränkung $\mu \leq 0$ nicht, was allerdings auch nicht zu erwarten war. Wir können die Ergebnisse also zusammenfassen:

Die Zustandssumme für Bosonen ($\mu \leq 0$) lautet:

$$Z_{gk}(T, V, \mu) = \prod_{\nu=1}^{\infty} \left[\frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\nu}-\mu)}} \right]$$

Und für Fermionen (μ beliebig) lautet sie:

$$Z_{gk}(T, V, \mu) = \prod_{\nu=1}^{\infty} \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\nu}-\mu)} \right]$$

Das zur großkanonischen Zustandssumme passende Potential ist das großkanonische Potential. Dies wollen wir nun berechnen:

$$\begin{aligned} \Omega_{gk}(T, V, \mu) &= -\frac{1}{\beta} \ln Z_{gk}(T, V, \mu) \\ &= \mp k_B T \sum_{\nu=1}^{\infty} \ln \left[1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_{\nu}-\mu)} \right] \end{aligned}$$

Dabei wurde von der Regel $\ln(xy) = \ln x + \ln y$ Gebrauch gemacht. Das jeweils obere Vorzeichen gilt für Fermionen, das untere für Bosonen.

Mittlere Besetzungszahldichte: Wir fragen uns nun, wieviele Teilchen im Mittel im Zustand ν' vorliegen.

$$\begin{aligned}\langle \hat{n}_{\nu'} \rangle &= \text{Spur} (\hat{n}_{\nu'} \hat{\rho}_{gk}) \\ &= \frac{1}{Z_{gk}} \text{Spur} (\hat{n}_{\nu'} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})})\end{aligned}$$

Wir wissen bereits durch die Berechnung der Zustandssumme Z_{gk} , dass gilt:

$$\text{Spur} (e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}) = \sum_{n_1, \dots, n_\infty \geq 0} e^{-\beta \sum_\nu (\varepsilon_\nu - \mu) n_\nu}$$

Völlig analog erhält man somit:

$$\text{Spur} (\hat{n}_{\nu'} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}) = \sum_{n_1, \dots, n_\infty \geq 0} n_{\nu'} e^{-\beta \sum_\nu (\varepsilon_\nu - \mu) n_\nu}$$

Dies kann man wie folgt umformen:

$$\begin{aligned}\sum_{n_1, \dots, n_\infty \geq 0} n_{\nu'} e^{-\beta \sum_\nu (\varepsilon_\nu - \mu) n_\nu} &= \sum_{n_1, \dots, n_\infty \geq 0} -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\nu'}} e^{-\beta \sum_\nu (\varepsilon_\nu - \mu) n_\nu} \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\nu'}} \sum_{n_1, \dots, n_\infty \geq 0} e^{-\beta \sum_\nu (\varepsilon_\nu - \mu) n_\nu} \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\nu'}} Z_{gk}\end{aligned}$$

Also sehen wir:

$$\begin{aligned}\frac{1}{Z_{gk}} \text{Spur} (\hat{n}_{\nu'} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}) &= -\frac{1}{\beta Z_{gk}} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\nu'}} Z_{gk} \\ &= \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\nu'}} \left(-\frac{1}{\beta} \ln Z_{gk} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\nu'}} \Omega_{gk}\end{aligned}$$

Ω_{gk} hatten wir aber bereits berechnet. Somit erhält man den Erwartungswert für die Besetzungszahl im Zustand ν' einfach durch Ableiten nach dem entsprechenden Energieeigenwert:

$$\begin{aligned}\langle \hat{n}_{\nu'} \rangle &= \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\nu'} - \mu)} \pm 1} \\ &=: n_\pm(\varepsilon_{\nu'} - \mu)\end{aligned}$$

Für Fermionen gilt das +, für Bosonen das –.

$$n_+(\varepsilon_{\nu'} - \mu) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\nu'} - \mu)} + 1}$$

heißt Fermi-Dirac-Verteilung und gilt nur für Fermionen (μ beliebig).

$$n_-(\varepsilon_{\nu'} - \mu) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\nu'} - \mu)} - 1}$$

heißt Bose-Einstein-Verteilung und gilt nur für Bosonen ($\mu \leq 0$).

Oder anders geschrieben:

$$n_{\pm}(x) = \frac{1}{e^{\beta x} \pm 1}$$

wobei für Bosonen die Einschränkung $x \geq 0$ gilt. Schauen wir uns die so entstehenden Verteilungen an. Bei Fermionen kann x alle reellen Werte annehmen. Somit kann $e^{\beta x}$ alle positiven Werte annehmen. Der Nenner bewegt sich also im Bereich zwischen 1 und ∞ und somit der gesamte Ausdruck im Bereich zwischen 0 und 1. Das ist auch gut so, denn wir wissen ja, dass maximal ein Teilchen einen Zustand besetzen kann. Ein Erwartungswert von z.B. 0,5 gibt folglich an, dass dieser Zustand mit 50% Wahrscheinlichkeit besetzt ist. Es ergibt sich Abb. 16.1. Für Energien unterhalb von μ sind praktisch alle Zustände besetzt ($n_+ \simeq 1$); oberhalb sind praktisch alle Zustände unbesetzt ($n_+ \simeq 0$).

Bei Bosonen ist der Bereich für x auf positive reelle Zahlen beschränkt; folglich kann $e^{\beta x}$ nur Werte zwischen 1 und ∞ annehmen. Damit bewegt sich der Nenner im Wertebereich von 0 bis ∞ und somit kann auch der gesamte Ausdruck alle positiven reellen Werte annehmen. Es sei noch erwähnt, dass die Betrachtung nur im thermodynamischen Limes vollständig korrekt ist und daher auch beliebig hohe Besetzungszahlen möglich sind. Erst dann ist es auch korrekt, aus der Punktfolge eine stetige Funktion zu machen, wie oben geschehen. Für Bosonen ergibt sich Abb. 16.2. Je näher die Energie am Potential μ liegt, umso größer ist die Besetzungszahl.

Sehr interessant ist auch das Verhalten der Verteilungen bei $T \rightarrow 0$, d.h. $\beta \rightarrow \infty$. Für Fermionen bedeutet dies, dass n_+ für $x < 0$ Eins wird und für $x > 0$ Null (für $x = 0$ ist $n_+ = \frac{1}{2}$). Dies zeigt auch Abb. 16.3. Die Zustände bis zur Energie $\varepsilon = \mu$ werden komplett aufgefüllt, darüber sind alle Zustände unbesetzt. Dieses Phänomen kennen wir aus der Festkörperphysik als Fermikante. Die Fermienergie ist somit gleich μ . Das sollte uns auch nicht überraschen, schließlich ist das Elektronengas in einem Festkörper ein Fermionengas.

Für Bosonen zeigt sich ein anderer Effekt: Die Verteilung wird immer schmäler für $T \rightarrow 0$, bis sie schließlich in einem Peak bei $x = 0$ endet (Abb. 16.4). Auch das ist uns nicht unbekannt: Es bildet sich ein Bose-Einstein-Kondensat.

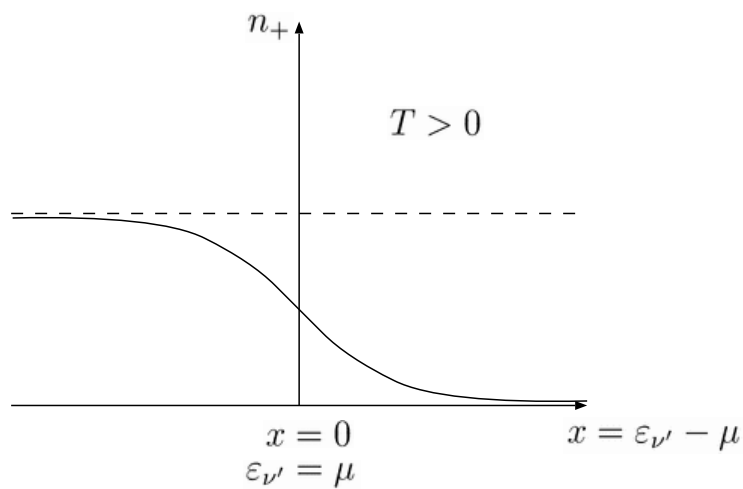


Abbildung 16.1: Fermi-Dirac-Verteilung

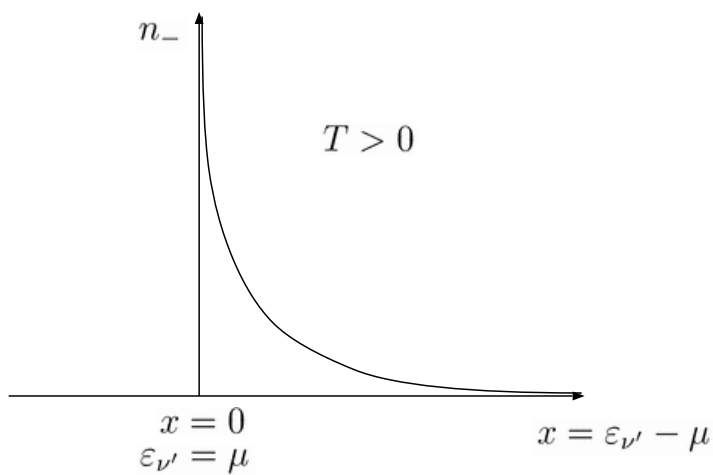
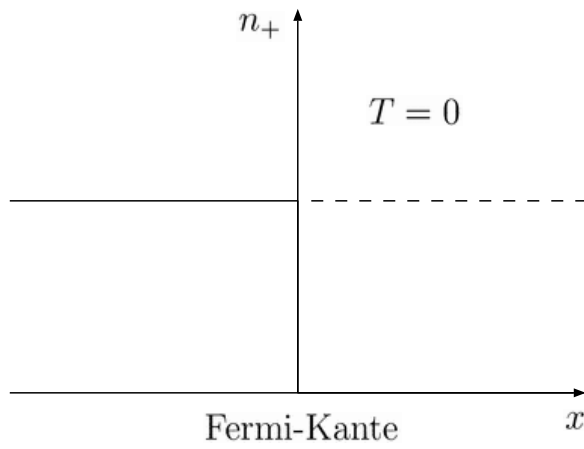
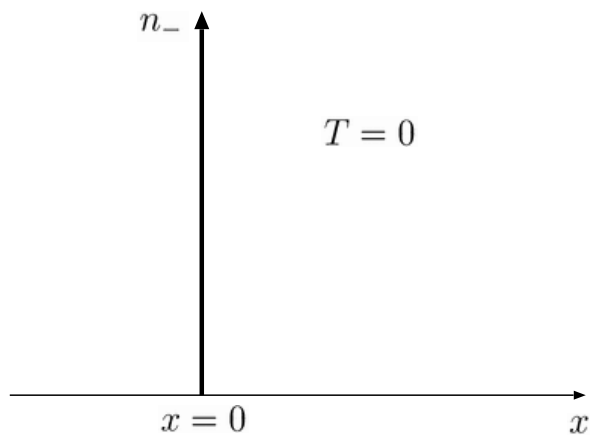


Abbildung 16.2: Bose-Einstein-Verteilung

Abbildung 16.3: Fermi-Dirac-Verteilung für $T = 0$ Abbildung 16.4: Bose-Einstein-Verteilung für $T = 0$

Schauen wir, ob man die Situation für $T = 0$ nicht auch intuitiv verstehen kann. $T = 0$ heißt, dass keinerlei (kinetische) Energie zur Verfügung steht. Angenommen man hat keinerlei weitere Einschränkungen für die Teilchen, was würde man erwarten? Natürlich dass sie alle in das tiefste Energieniveau fallen, denn für höhere Energien müsste man die Teilchen ja kinetisch anregen, aber man hat ja keine Energie zur Verfügung. Also befinden sich alle Teilchen im Grundzustand. Das ist für Bosonen auch der Fall. Für Fermionen ist dies allerdings nicht möglich, denn mehr als ein Teilchen pro Zustand verletzt das Pauli-Prinzip. Also fällt das erste Teilchen in den Grundzustand, das nächste Teilchen in den nächsthöheren Energiezustand usw. (Entartungen nicht ausgeschlossen). Das heißt, die Teilchen füllen die Zustände sukzessive auf bis zur Fermikante, wo alle Teilchen verbraucht sind. Darüber geschieht nun nichts mehr, denn wir haben ja keine Teilchen mehr und auch keine Energie, um einige Teilchen noch weiter anzuheben.

Diese Überlegungen sind nicht mehr exakt, wenn man zu einer realen Temperatur, d.h. $T > 0$, übergeht. Dann haben wir nämlich noch Energie übrig, um Teilchen aus dem Grundzustand (Bosonen) bzw. über die Fermikante (Fermionen) zu heben; die Verteilungen "verschmieren".

Zustandsdichte: Um weitere Aussagen über Quantengase machen zu können, muss Ω_{gk} weiter betrachtet werden. Wir hatten:

$$\Omega_{gk}(T, V, \mu) = \mp k_B T \sum_{\nu=1}^{\infty} \ln \left[1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_{\nu} - \mu)} \right]$$

Das Problem liegt nun in der Auswertung der Summe. Da dieses Problem recht häufig auftritt, fragen wir, wie $\sum_{\nu=1}^{\infty} f(\varepsilon_{\nu})$ für eine allgemeine Funktion f bestimmt werden kann. Dies führt uns direkt zur *Zustandsdichte*. Hierzu überlegen wir uns zunächst, wie $\sum_{\nu=1}^{\infty} f(\varepsilon_{\nu})$ umgeschrieben werden könnte, wenn jede Energie ε_{ν} in der Summation exakt einmal vorkommt, d.h. jede Energie *nicht entartet* ist bzw. jede Energie nur mit genau einem Zustand besetzt ist. In unserem Beispiel liegt allerdings Entartung vor, denn die Besetzungszustände unterscheiden sich auf jeden Fall noch in der Spinquantenzahl, ohne dass dies Einfluss auf die Energie des Zustands hätte, so dass also jeder Zustand mindestens zweifach entartet ist. Ferner machen auch die verschiedenen Raumrichtungen keinen energetischen Unterschied in unserem Kasten, und es gibt zudem völlig unterschiedliche Zustände, die trotzdem die gleiche Energie haben können (z.B. ist $4^2 + 3^2 + 1^2 = 5^2 + 1^2 + 1^2$). Betrachten wir aber zunächst einen allgemeinen, nicht entarteten Fall. Dann können wir schreiben:

$$\begin{aligned} n(\varepsilon) &:= \sum_{\nu=1}^{\infty} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\nu}) \\ \sum_{\nu=1}^{\infty} f(\varepsilon_{\nu}) &= \int_0^{\infty} d\varepsilon n(\varepsilon) f(\varepsilon) \end{aligned}$$

$n(\varepsilon)$ ist die Zustandsdichte: Im Intervall $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$ liegen gerade $n(\varepsilon) d\varepsilon$ Zustände. Also ist $n(\varepsilon)$ die Anzahl der Zustände pro Energie.

Die angegebene Zustandsdichte wird im makroskopischen Bereich ($L \rightarrow \infty$) kontinuierlich, denn dann gilt: $|\varepsilon_\nu - \varepsilon_{\nu-1}| \rightarrow 0$. Im Limes geht also unsere Summe $\sum_{\nu=1}^{\infty} f(\varepsilon_\nu)$ zwingend in das Integral $\int_0^{\infty} d\varepsilon n(\varepsilon) f(\varepsilon)$ über.

Wir können nun durch diesen Übergang die Zustandsdichte unserer Bosonen und Fermionen bestimmen. Anschließend gelingt es uns dann auch, Ω_{gk} durch Integration statt Summation zu bestimmen. Für unseren Fall gilt zunächst:

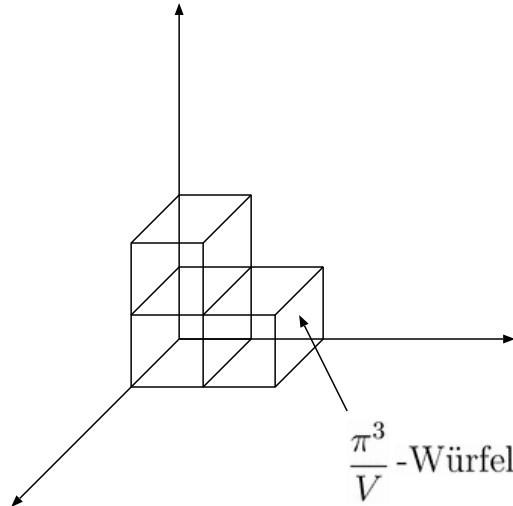
$$\sum_{\nu=1}^{\infty} f(\varepsilon_\nu) = \sum_{\sigma=1}^{2S+1} \sum_{m_1, m_2, m_3 \geq 1} f\left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} \mathbf{m}^2\right)$$

Die erste Summe resultiert aus der Spin-Entartung: Für jede Ortswellenfunktion gibt es noch $2S + 1$ verschiedene Einstellungen für den Spin. Die Energie hängt hingegen nur von den drei m_α ab. Weil unterschiedliche Spins dieselbe Energie liefert, gilt:

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma=1}^{2S+1} \sum_{m_1, m_2, m_3 \geq 1} f\left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} \mathbf{m}^2\right) &= (2S + 1) \sum_{m_1, m_2, m_3 \geq 1} f\left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} \mathbf{m}^2\right) \\ &= \left(\frac{2S+1}{8}\right) \sum_{|\mathbf{m}| \geq 1} f\left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} \mathbf{m}^2\right) \end{aligned}$$

Die letzte Umformung wurde gemacht, um die Summe besser auswerten zu können. Nun wird über alle $|\mathbf{m}| \geq 1$ summiert, d.h. jeder Wert für m_1, m_2, m_3 taucht einmal mit positivem und einmal mit negativem Vorzeichen auf. D.h. es gibt statt einem Vektor nun jeweils $2^3 = 8$ Vektoren, die sich nur in den Vorzeichen der m_α unterscheiden. Daher teilen wir wieder durch 8, um den gemachten Fehler wieder zu korrigieren. Anschaulich gesprochen summieren wir nun über eine Kugel und nicht nur über einen Oktanten, daher müssen wir, wenn wir dasselbe Ergebnis erhalten wollen, wieder durch 8 dividieren.

$$\begin{aligned} \left(\frac{2S+1}{8}\right) \sum_{|\mathbf{m}| \geq 1} f\left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} \mathbf{m}^2\right) &= \left(\frac{2S+1}{8}\right) \sum_{|\mathbf{k}| > 0} f\left(\frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2\right) \\ &= \left(\frac{2S+1}{8}\right) \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \sum_{|\mathbf{k}| > 0} \left(\frac{\pi}{L}\right)^3 f\left(\frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2\right) \\ &= (2S+1) \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{|\mathbf{k}| > 0} \left(\frac{\pi}{L}\right)^3 f\left(\frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2\right) \\ &= (2S+1) \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{|\mathbf{k}| > 0} \left(\frac{\pi}{L}\right)^3 \tilde{f}(\mathbf{k}^2) \end{aligned}$$

Abbildung 16.5: $\frac{\pi^3}{V}$ -Würfel im $\mathbf{k}$ -Raum

Dabei haben wir $\tilde{f}(\mathbf{k}^2) := f\left(\frac{\hbar^2}{2m}\mathbf{k}^2\right)$ definiert.

Betrachten wir also die Summe. Offensichtlich wird jeder $\left(\frac{\pi}{L}\right)^3$ -Würfel mit $\tilde{f}(\mathbf{k}^2)$ multipliziert (Abb. 16.5). Wir lassen nun das Volumen L^3 gegen unendlich gehen. Dann wird die Summe zum Integral:

$$(2S+1) \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{|\mathbf{k}|>0} \left(\frac{\pi}{L}\right)^3 \tilde{f}(\mathbf{k}^2) = (2S+1) \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \tilde{f}(\mathbf{k}^2)$$

Jetzt wird auch klar, wozu wir den Faktor $\left(\frac{\pi}{L}\right)^3$ künstlich eingeführt haben. Denn wenn wir über $\mathbf{k}$ summieren, dann “belegt” jeder Vektor genau diesen Platz im $\mathbf{k}$ -Raum und wird, wie oben gesehen, mit $\tilde{f}(\mathbf{k}^2)$ multipliziert. Eindimensional sieht man das noch leichter: Als Werte für k sind nur alle ganzzahligen Vielfachen von $\frac{\pi}{L}$ möglich, wie wir schon bei der Lösung der Schrödingergleichung gesehen haben. Also “belegt” jeder Wert von k auf der x -Achse eine Länge von $\frac{\pi}{L}$. Analog entstehen im dreidimensionalen $\mathbf{k}$ -Raum keine Strecken, sondern Würfel. Zu jedem der $\mathbf{k}$ -Werte, und damit zu jedem dieser Würfel, gehört dann ein entsprechender $\tilde{f}(\mathbf{k}^2)$ -Wert.

Gehen wir nun zu großen L über, so werden die Würfel beliebig klein. Und wenn wir uns daran erinnern, wie man (dreidimensional) integriert, dann sehen wir, dass dort jedes infinitesimale Volumenelement $dx dy dz$ mit dem entsprechenden Wert $f(\mathbf{x})$ multipliziert wird. Genau dies ist hier aber der Fall: $\left(\frac{\pi}{L}\right)^3$ ist das Volumenelement und $\tilde{f}(\mathbf{k}^2)$ der entsprechende Wert dazu. Somit ist obige Umformung zum Integral korrekt.

Um das Integral besser auszuwerten, schreiben wir es auf Kugelkoordinaten um. Das liegt auch nahe, weil es ja für die Energie eines Zustands ohnehin nur auf den Betrag von $\mathbf{k}$ ankommt; das Problem ist also kugelsymmetrisch. Da für kugelsymmetrische Probleme

$$\int_{\mathbb{R}^d} dx dy dz f(\mathbf{x}) = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 f(r)$$

gilt, können wir also unser Integral schreiben als:

$$\begin{aligned} (2S+1) \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \tilde{f}(\mathbf{k}^2) &= (2S+1) \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk k^2 f\left(\frac{\hbar^2}{2m} k^2\right) \\ &= (2S+1) \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^{\frac{1}{2}} f(\varepsilon) \end{aligned}$$

Wir führten die Substitution $\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$ aus. Damit gilt also:

$$\begin{aligned} (2S+1) \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^{\frac{1}{2}} f(\varepsilon) &= \int_0^\infty d\varepsilon \left[(2S+1) \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \right] f(\varepsilon) \\ &= \int_0^\infty d\varepsilon n(\varepsilon) f(\varepsilon) \end{aligned}$$

Wir haben also erkannt:

$$n(\varepsilon) = (2S+1) \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon}$$

Wir berechnen nun Ω_{gk} mithilfe der Zustandsdichte $n(\varepsilon)$:

$$\begin{aligned} \Omega_{gk}(T, V, \mu) &= \mp k_B T \sum_{\nu \geq 1} \ln \left[1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu)} \right] \\ &= \mp k_B T \int_0^\infty d\varepsilon n(\varepsilon) \ln \left[1 \pm e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} \right] \\ &= - (2S+1) k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}^\pm(z) \end{aligned}$$

Dabei gilt:

$$\begin{aligned} f_{\frac{5}{2}}^\pm(z) &= \pm \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \sqrt{x} \ln [1 \pm z e^{-x}] \\ z(T, \mu) &= e^{\beta\mu} \end{aligned}$$

z nennt man die *Fugazität*.

$$\begin{aligned}\Omega_{gk}(T, V, \mu) &= -(2S+1) k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}^{\pm}(z) \\ f_{\frac{5}{2}}^{\pm}(z) &= \pm \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx \sqrt{x} \ln [1 \pm z e^{-x}] \\ z(T, \mu) &= e^{\beta\mu}\end{aligned}$$

Als nächstes berechnen wir den Druck $p\left(T, n = \frac{\langle \hat{N} \rangle}{V}\right)$. Aus der Euler-Relation wissen wir:

$$\Omega_{gk}(T, V, \mu) = -pV$$

Damit erhält man sofort den Druck in Abhängigkeit von μ :

$$p(T, \mu) = (2S+1) k_B T \frac{1}{\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}^{\pm}(z)$$

Auch n lässt sich leicht bestimmen:

$$\langle \hat{N} \rangle = -\frac{\partial}{\partial \mu} \Big|_{T, V} \Omega_{gk}(T, V, \mu)$$

Die einzige Größe in Ω_{gk} , die μ enthält, ist die Fugazität. Folglich erhält man:

$$\begin{aligned}n &= \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\langle \hat{N} \rangle}{V} \\ &= (2S+1) \frac{1}{\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}^{\pm}(z)\end{aligned}$$

Wobei wir $f_{\frac{5}{2}}^{\pm}(z)$ definiert haben als:

$$f_{\frac{5}{2}}^{\pm}(z) = z \frac{\partial}{\partial z} f_{\frac{5}{2}}^{\pm}(z)$$

Und jetzt können wir prinzipiell den Druck in Abhängigkeit von n bestimmen:

$$n = (2S+1) \frac{1}{\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}^{\pm}(e^{\beta\mu})$$

Das lässt sich nach μ auflösen und in $p(T, \mu)$ einsetzen. Das wollen wir hier aber nicht tun.

Es macht Sinn, einfachere Ausdrücke für $f_{\frac{5}{2}}^{\pm}(z)$ und $f_{\frac{3}{2}}^{\pm}(z)$ zu finden. Dazu führen wir eine Taylorentwicklung des Logarithmusses um $ze^{-x} = 0$ durch. Die Taylorentwicklung von $\ln(1+y)$ um $y = 0$ findet man in einer Formelsammlung (oder man rechnet sie aus):

$$\ln(1+y) = \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j \frac{y^j}{j}$$

Also:

$$\begin{aligned} f_{\frac{5}{2}}^{\pm}(z) &= \pm \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx \sqrt{x} \ln[1 \pm ze^{-x}] \\ &= \pm \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx \sqrt{x} (-1) \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j} (\mp ze^{-x})^j \\ &= \mp \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j} (\mp z)^j \int_0^{\infty} dx \sqrt{x} e^{-jx} \end{aligned}$$

Dieses Integral ist bekannt (auch hier hilft die Formelsammlung weiter):

$$\int_0^{\infty} dx \sqrt{x} e^{-jx} = j^{-\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

Somit können wir die Rechnung fortsetzen:

$$\mp \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j} (\mp z)^j \int_0^{\infty} dx \sqrt{x} e^{-jx} = \mp \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^{\frac{5}{2}}} (\mp z)^j$$

Wegen $f_{\frac{3}{2}}^{\pm}(z) = z \frac{\partial}{\partial z} f_{\frac{5}{2}}^{\pm}(z)$ erhalten wir:

$$\begin{aligned} f_{\frac{5}{2}}^{\pm}(z) &= \mp \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^{\frac{5}{2}}} (\mp z)^j \\ f_{\frac{3}{2}}^{\pm}(z) &= \mp \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^{\frac{3}{2}}} (\mp z)^j \end{aligned}$$

Damit ist auch die Bezeichnung logisch.

Wir wollen nun einige Grenzfälle betrachten. Zunächst schauen wir uns den klassischen Grenzfall hoher Temperaturen und kleiner Dichten an. Hohe Temperatur bedeutet $z \ll 1$. Also können wir in der Taylorentwicklung von $f_{\frac{5}{2}}^{\pm}(z)$

die höheren Ordnungen weglassen:

$$\begin{aligned}
 p(T, \mu) &= (2S+1) k_B T \frac{1}{\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}^{\pm}(z) \\
 &= (2S+1) k_B T \frac{1}{\lambda_T^3} \left[z \mp \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} z^2 + O(z^3) \right] \\
 n &= (2S+1) \frac{1}{\lambda_T^3} f_{\frac{3}{2}}^{\pm}(z) \\
 &= (2S+1) \frac{1}{\lambda_T^3} \left[z \mp \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} z^2 + O(z^3) \right]
 \end{aligned}$$

Terme der Ordnung drei und höher werden im folgenden also vernachlässigt. Zunächst lösen wir n nach z auf und betrachten o.B.d.A. nur den Fall mit positivem Vorzeichen:

$$\begin{aligned}
 \frac{\lambda_T^3}{2S+1} n &= z + \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} z^2 \\
 \Rightarrow \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} z^2 + z - \frac{\lambda_T^3}{2S+1} n &= 0
 \end{aligned}$$

Die zwei Lösungen dieser quadratischen Gleichung sind bekannt:

$$z_{1,2} = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + \frac{2^{\frac{1}{2}} \lambda_T^3}{2S+1} n}}{2^{-\frac{1}{2}}}$$

Wir wissen, dass z größer als Null sein muss, weil eine Exponentialfunktion niemals negativ sein kann. Folglich kommt nur die Lösung in Betracht, bei der vor der Wurzel ein $+$ steht:

$$z = \frac{-1 + \sqrt{1 + \frac{2^{\frac{1}{2}} \lambda_T^3}{2S+1} n}}{2^{-\frac{1}{2}}}$$

Für unsere Anfangsbedingungen (kleines n , großes T) ist $\lambda_T^3 n$ sehr klein darum kann man die Wurzel mit $\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{1}{2}x$ nähern:

$$\begin{aligned}
 z &= \frac{-1 + \left[1 + 2^{-\frac{1}{2}} \frac{\lambda_T^3}{2S+1} n \right]}{2^{-\frac{1}{2}}} \\
 &= \frac{\lambda_T^3}{2S+1} n
 \end{aligned}$$

Dies setzen wir nun ein:

$$\begin{aligned}
 p &= (2S+1) k_B T \frac{1}{\lambda_T^3} \left[z + \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} z^2 \right] \\
 &= (2S+1) k_B T \frac{1}{\lambda_T^3} \left[\frac{\lambda_T^3}{2S+1} n + \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} \frac{\lambda_T^6}{(2S+1)^2} n^2 \right] \\
 &= k_B T \left[n + \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} \frac{\lambda_T^3}{2S+1} n^2 \right]
 \end{aligned}$$

Wir sehen also:

$$\begin{aligned}
 \frac{p}{k_B T n} &= 1 + \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} \frac{\lambda_T^3 n}{2S+1} \\
 \Rightarrow \frac{pv}{k_B T} &= 1 + \frac{\lambda_T^3 n}{2^{\frac{5}{2}} (2S+1)} + \mathcal{O}\left((\lambda_T^3 n)^2\right)
 \end{aligned}$$

Als Endergebnis haben wir also im klassischen Grenzfall erhalten:

$$\frac{pv}{k_B T} = 1 + \frac{\lambda_T^3 n}{2^{\frac{5}{2}} (2S+1)} + \mathcal{O}\left((\lambda_T^3 n)^2\right)$$

Der zweite Term der rechten Seite ist der führende Term der *Quantenkorrektur* zum idealen Gasgesetz. Wir sehen: Für $T \rightarrow \infty$ und $n \rightarrow 0$ erhalten wir wieder das ideale Gasgesetz, wie wir es erwarten. Hier an dieser Stelle können wir auch der thermischen de-Broglie-Wellenlänge eine anschauliche Bedeutung geben. Wie wir sehen, hängt die Qualität der Näherung entscheidend von dem Produkt aus der de-Broglie-Wellenlänge und $n^{\frac{1}{3}}$ ab. Weil n die Teilchenzahl-dichte in drei Dimensionen angibt, und die Teilchen halbwegs gleich verteilt sind (was beim Gas in unserem Kasten anzunehmen ist), dann ist $n^{-\frac{1}{3}}$ der mittlere Teilchenabstand. Solange folglich $\lambda_T^3 n$ viel kleiner als Eins ist, ist die thermische de-Broglie-Wellenlänge wesentlich kleiner als der mittlere Teilchenabstand und daher die Bedingung für quantenmechanische Wechselwirkungen nicht gegeben. Der Wellencharakter wird von den anderen, weit entfernten Teilchen gar nicht wahrgenommen: Das Gas verhält sich klassisch.

Denselben Effekt beobachtet man auch bei anderen Wechselwirkungen: Große Teilchenabstände und hohe Temperaturen behindern auch Wechselwirkungen wie z.B. Coulomb-Abstoßung oder van-der-Waals-Wechselwirkung. Daher können selbst eindeutig nicht-ideale Gase wie z.B. Methan (CH_4) oder Kohlendioxid (CO_2) schon bei Raumtemperatur und Normaldruck in relativ guter Näherung klassisch beschrieben werden.

BEMERKUNG: VIRALREIHE

Die rechte Seite der Gasgleichung $\frac{pv}{k_B T} = \sum_{\nu=0}^{\infty} B_{\nu}(T) n^{\nu}$ heißt *Virialreihe* und $B_{\nu}(T)$ sind die *Virialkoeffizienten*. Hier ist $B_0(T) = 1$ und $B_1(T) = \frac{\lambda_T^3}{2^{\frac{5}{2}}(2S+1)}$.

BEMERKUNG:

Da $\frac{\lambda_T^3 n}{2^{\frac{3}{2}}(2S+1)}$ größer als Null ist, wird für feste Dichte n , d.h. $v = \frac{1}{n} = \frac{V}{N}$ fest, und feste Temperatur T der Druck für das Fermigas (positives Vorzeichen, wurde gerade berechnet) gegenüber dem idealen Gas erhöht und für das Bosegas (analoge Rechnung liefert das umgekehrte Vorzeichen in der ersten Korrektur) erniedrigt. Um dies einzusehen, schauen wir uns die Eigenschaften von Fermionen und Bosonen an. Obwohl wir dies hier nicht explizit ausgeführt haben (dafür ist die Quantenmechanik zuständig), wissen wir, dass Fermionen eine antisymmetrische und Bosonen eine symmetrische Wellenfunktion haben. Damit ist klar, dass sich keine zwei Fermionen am selben Platz aufhalten können, denn dann würden sich beide Wellenfunktionen auslöschen; die Teilchen würden aufhören, zu existieren. Daher muss eine Annäherung verhindert werden, d.h. es gibt eine abstoßende Wechselwirkung zwischen den Fermionen, so dass sie effektiv auseinandergedrückt werden. Der Druck steigt also. Umgekehrt haben Bosonen kein Problem damit, sich an einem Ort zu befinden. Mehr noch, es ist sogar günstig für sie, denn dann löschen sie sich nicht teilweise aus. Folglich ist es schwierig, zusammengeklumpte Bosonen auseinander zu bringen, der Druck sinkt also.

Jetzt könnte man sich wundern, weil erst einmal in der gesamten Rechnung auf den ersten Blick nirgendwo symmetrische oder antisymmetrische Zustände verwendet wurden. Aber als wir die Besetzungszahlbasis als gegeben hinnahmen, da haben wir uns die Konstruktion gespart und orthonormierte Zustände einfach angenommen. Dies geht aber nur, wenn man die ursprünglichen Zustände zunächst symmetrisiert/antisymmetrisiert. Damit ist diese Eigenschaft also durchaus in die Rechnung eingeflossen.

Quantenbereich: Fermi-Gas Ziel ist es wieder, die thermische Zustandsgleichung zu bestimmen. Es ist hierzu wieder die Auswertung von $f_{\frac{3}{2}}^+(z)$ (Druck p der Fermionen) und $f_{\frac{5}{2}}^+(z)$ (Dichte n der Fermionen) notwendig. Wir betrachten hier den umgekehrten Grenzfall $n \rightarrow \infty$ und $T \rightarrow 0$, d.h. $\lambda_T^3 n \gg 1$. Wir wissen aber, dass gilt: $\lambda_T^3 n = (2S+1) f_{\frac{3}{2}}^+(z)$. Somit ist $f_{\frac{3}{2}}^+(z)$ viel größer als Eins und damit auch z selbst. Die Entwicklung nach kleinen z wie im klassischen Grenzfall ist mithin hier nicht möglich. Die $f_{\frac{5}{2}}^+(z)$ - bzw. $f_{\frac{3}{2}}^+(z)$ -Integrale müssen daher ausgerechnet werden. Für große z stößt man dabei auf Divergenzen:

$$\begin{aligned} f_{\frac{5}{2}}^+(z) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \sqrt{x} \ln [1 + ze^{-x}] \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left\{ \left[\frac{2}{3} x^{\frac{3}{2}} \ln (1 + ze^{-x}) \right]_0^\infty + \frac{2}{3} \int_0^\infty dx x^{\frac{3}{2}} \frac{ze^{-x}}{1 + ze^{-x}} \right\} \end{aligned}$$

Um das Integral zu lösen, wurde partiell integriert. Betrachten wir den ersten Summanden. Setzen wir Null ein, so ist der Term offensichtlich Null. Lassen wir stattdessen x gegen unendlich gehen, so ist auf den ersten Blick nicht klar,

welches Ergebnis der Term liefert. Dies wird aber offensichtlich, wenn man den Logarithmus entwickelt: $\ln(1 + ze^{-x}) = ze^{-x} - \frac{1}{2}z^2e^{-2x} + \dots$ Multiplikation mit einem Polynom ändert also nichts daran, dass dieser Term gegen Null geht, denn e^{-x} geht schneller gegen Null als jedes Polynom gegen unendlich, wie man leicht aus der Reihenentwicklung der e -Funktion sieht. Also gilt:

$$\begin{aligned} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left\{ \left[\frac{2}{3} x^{\frac{3}{2}} \ln(1 + ze^{-x}) \right]_0^\infty + \frac{2}{3} \int_0^\infty dx x^{\frac{3}{2}} \frac{ze^{-x}}{1 + ze^{-x}} \right\} &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{2}{3} \int_0^\infty dx x^{\frac{3}{2}} \frac{ze^{-x}}{1 + ze^{-x}} \right\} \\ &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left\{ \int_0^\infty dx x^{\frac{3}{2}} \frac{1}{1 + \frac{e^x}{z}} \right\} \end{aligned}$$

Für unseren Fall $z \rightarrow \infty$ divergiert aber das Integral, denn $\int_0^\infty dx x^{\frac{3}{2}}$ wird unendlich groß. Ähnliches gilt auch für $f_{\frac{3}{2}}^+(z)$:

$$\begin{aligned} f_{\frac{3}{2}}^+(z) &= z \frac{d}{dz} f_{\frac{5}{2}}^+(z) \\ &= z \frac{d}{dz} \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \sqrt{x} \ln(1 + ze^{-x}) \right] \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} z \int_0^\infty dx \sqrt{x} \frac{d}{dz} (\ln(1 + ze^{-x})) \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} z \int_0^\infty dx \sqrt{x} \frac{e^{-x}}{1 + ze^{-x}} \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \sqrt{x} \frac{ze^{-x}}{1 + ze^{-x}} \end{aligned}$$

Dies sieht äußerst ähnlich zu dem vorher berechneten Integral aus. Auch hier divergiert das Integral für $z \rightarrow \infty$, denn $\int_0^\infty dx \sqrt{x}$ wird ebenfalls unendlich groß.

Auf diese Weise ist es uns also nicht möglich, die zur p, n -Berechnung nötigen Integrale auszuwerten. Wir müssen die Integrale genauer studieren.

Integralanalyse: Sei $\chi(x)$ eine glatte Funktion von höchstens polynomielllem Wachstum (wie es die x^α -Potenzen in $f_{\frac{5}{2}}^+(z)$ bzw. $f_{\frac{3}{2}}^+(z)$ sind). Nun betrachten wir folgendes allgemeine Integral:

$$I(t) = \int_0^\infty dx \chi(x) \frac{1}{e^{x-t} + 1}$$

Der Integrand hat exakt die Form, die in $f_{\frac{5}{2}}^+(z)$ bzw. $f_{\frac{3}{2}}^+(z)$ auftritt, denn es gilt: $z = e^{\beta\mu}$. Zunächst substituieren wir $y = x - t$:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dx \chi(x) \frac{1}{e^{x-t} + 1} &= \int_{-t}^\infty dy \chi(y+t) \frac{1}{e^y + 1} \\ &= \left[\Psi(t+y) \frac{1}{e^y + 1} \right]_{-t}^\infty + \int_{-t}^\infty dy \Psi(y+t) \frac{e^y}{(e^y + 1)^2} \end{aligned}$$

Hier wurde einmal partiell integriert; $\Psi(t+y) = \int_0^{t+y} dx \chi(x)$ ist die Stammfunktion von χ . Zur Auswertung des ersten Summanden verwenden wir, dass χ und damit auch Ψ nur polynomiell wächst. Setzt man die untere Grenze ($y = -t$) ein, so sieht man anhand der Definition von Ψ sofort, dass $\Psi(0) = 0$ gilt. Für $y = \infty$ wissen wir aber, dass $\frac{1}{e^y}$ (für große y spielt die zusätzlich addierte Eins keine Rolle mehr) schneller gegen Null geht als jedes Polynom gegen unendlich. Folglich ergibt sich auch Null, und wir erhalten:

$$I(t) = \int_{-t}^{\infty} dy \Psi(y+t) \frac{e^y}{(e^y+1)^2}$$

Dieses Integral interessiert uns nur für sehr große t , denn dieses ist mit sehr großen z gleichbedeutend ($t = \beta\mu$). In diesem Fall geht die untere Grenze des Integrals gegen $-\infty$. Bleibt noch die Frage, wie sich $\Psi(y+t)$ für große t verhält. Hierzu betrachten wir zunächst den Bereich, wo y klein gegen t ist. Wir wissen ganz allgemein, dass $\Psi(y+t)$ ein Polynom ist. Schaut man sich unsere Funktionen an, die für χ in Frage kommen, nämlich $x^{\frac{3}{2}}$ und $x^{\frac{1}{2}}$, so sehen wir, dass sie (und damit auch die Stammfunktion) bis auf eine multiplikative Konstante von der Form x^α sind. In unserem Fall:

$$\begin{aligned} \Psi(y+t) &= \frac{1}{\alpha} (y+t)^\alpha \\ &= \frac{t^\alpha}{\alpha} \left(1 + \frac{y}{t}\right)^\alpha \end{aligned}$$

Wir betrachten aber nur den Fall, dass y klein gegen t ist. Das heißt, dass $\frac{y}{t}$ sehr nahe bei Null liegt. Damit können wir eine Taylorentwicklung von Ψ durchführen:

$$\begin{aligned} \Psi(y+t) &= \frac{t^\alpha}{\alpha} \left[1 + \alpha \frac{y}{t} + \frac{1}{2} \alpha (\alpha-1) \left(\frac{y}{t}\right)^2 + \mathcal{O}\left(\left(\frac{y}{t}\right)^3\right) \right] \\ &= \frac{t^\alpha}{\alpha} + y t^{\alpha-1} + \frac{1}{2} (\alpha-1) y^2 t^{\alpha-2} + \dots \\ &= \Psi(t) + \chi(t) y + \frac{1}{2} \chi'(t) y^2 + \dots \end{aligned}$$

Diese Taylorentwicklung gilt natürlich nicht mehr, wenn wir in Bereiche kommen, wo y nicht mehr klein gegen t ist. Aber da wir t gegen unendlich gehen lassen, muss dafür auch y gegen unendlich gehen. Dann schaltet sich aber der zweite Term ein, der im Integral steht: $\frac{e^y}{(e^y+1)^2}$ ist für sehr große y von der Form e^{-y} , und dies geht, wie wir schon mehrfach erwähnt haben, schneller gegen Null als jedes Polynom, also auch unser $\Psi(y+t)$. Also ist die Annahme, y sei klein gegen t , gerechtfertigt, denn die Bereiche, wo dies nicht so ist, tragen (im Limes $t \rightarrow \infty$) nichts zum Integral bei.

Wir setzen nun das getaylorte Ψ in das ursprüngliche Integral ein und lassen

die untere Grenze gegen unendlich laufen:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dy \Psi(y+t) \frac{e^y}{(e^y+1)^2} &= \int_{-\infty}^{\infty} dy \left[\Psi(t) + \chi(t)y + \frac{1}{2}\chi'(t)y^2 + \dots \right] \frac{e^y}{(e^y+1)^2} \\ &= \Psi(t) \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{e^y}{(e^y+1)^2} + \chi(t) \int_{-\infty}^{\infty} dy y \frac{e^y}{(e^y+1)^2} \\ &\quad + \frac{1}{2}\chi'(t) \int_{-\infty}^{\infty} dy y^2 \frac{e^y}{(e^y+1)^2} + \dots \end{aligned}$$

Die einzelnen Integrale kann man nun leicht auswerten. Das erste Integral liefert Eins; dies sieht man sofort, wenn man sich erinnert, dass wir $\frac{-1}{e^y+1}$ abgeleitet haben und dadurch auf $\frac{e^y}{(e^y+1)^2}$ kamen. Beim zweiten und dritten Integral schlägt man am besten in der Formelsammlung nach und erhält als Endergebnis:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dy \Psi(y+t) \frac{e^y}{(e^y+1)^2} = \Psi(t) * 1 + \chi(t) * 0 + \frac{1}{2}\chi'(t) \frac{\pi^2}{3}$$

Also gilt für $t \rightarrow \infty$:

$$I(t) = \int_0^t \chi(x) dx + \frac{\pi^2}{6} \chi'(t)$$

Nun schauen wir uns konkret unsere zwei Fälle an. Zunächst betrachten wir $f_{\frac{5}{2}}^+$.

Dann ist $\chi(x) = x^{\frac{3}{2}}$, und mit $t = \beta\mu \rightarrow \infty$ folgt:

$$\begin{aligned} f_{\frac{5}{2}}^+(z) &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} x^{\frac{3}{2}} \frac{1}{e^{x-\beta\mu} + 1} \\ &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left\{ \left(\int_0^{\beta\mu} dx x^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{\pi^2}{6} \frac{3}{2} \sqrt{\beta\mu} \right\} \\ &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left\{ \left[\frac{2}{5} x^{\frac{5}{2}} \right]_0^{\beta\mu} + \frac{\pi^2}{4} \sqrt{\beta\mu} \right\} \\ &= \frac{8}{15\sqrt{\pi}} (\beta\mu)^{\frac{5}{2}} + \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{3} (\beta\mu)^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

Jetzt betrachten wir $f_{\frac{3}{2}}^+$. Hier ist $\chi(x) = x^{\frac{1}{2}}$, und wir erhalten:

$$\begin{aligned}
 f_{\frac{3}{2}}^+(z) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \sqrt{x} \frac{1}{e^{x-\beta\mu} + 1} \\
 &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left\{ \left(\int_0^{\beta\mu} dx x^{\frac{1}{2}} \right) + \frac{\pi^2}{6} \frac{1}{2} (\beta\mu)^{-\frac{1}{2}} \right\} \\
 &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{2}{3} (\beta\mu)^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi^2}{12} (\beta\mu)^{-\frac{1}{2}} \right\} \\
 &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\beta\mu)^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{6} (\beta\mu)^{-\frac{1}{2}}
 \end{aligned}$$

Wie wir sehen, divergieren diese Größen natürlich immer noch für $t \rightarrow \infty$, denn am generellen Verhalten hat sich durch unsere Näherung nichts geändert (das wäre auch dramatisch, dann hätten wir nämlich sicherlich einen Fehler gemacht). Aber wir haben nun eine Beschreibungsmöglichkeit für große t .

Berechnung des Drucks:

$$\begin{aligned}
 p &= \frac{1}{\beta} \frac{(2S+1)}{\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}^+(z) \\
 &= \frac{1}{\beta} \frac{(2S+1)}{\sqrt{\frac{2\pi\hbar^2\beta}{m}}^3} \left[\frac{8}{15\sqrt{\pi}} (\beta\mu)^{\frac{5}{2}} + \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{3} (\beta\mu)^{\frac{1}{2}} \right] \\
 &= \frac{(2S+1)}{\sqrt{\frac{\hbar^2}{m}}^3} \left[\frac{\sqrt{8}}{15\pi^2} \mu^{\frac{5}{2}} + \frac{1}{3\sqrt{8}} \beta^{-2} \mu^{\frac{1}{2}} \right]
 \end{aligned}$$

Berechnung der Teilchenzahldichte:

$$\begin{aligned}
 n &= \frac{(2S+1)}{\lambda_T^3} f_{\frac{3}{2}}^+(z) \\
 &= \frac{(2S+1)}{\sqrt{\frac{2\pi\hbar^2\beta}{m}}^3} \left[\frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\beta\mu)^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{6} (\beta\mu)^{-\frac{1}{2}} \right] \\
 &= \frac{(2S+1)}{\sqrt{\frac{\hbar^2}{m}}^3} \left[\frac{\sqrt{2}}{3\pi^2} \mu^{\frac{3}{2}} + \frac{1}{6\sqrt{8}} \beta^{-2} \mu^{-\frac{1}{2}} \right]
 \end{aligned}$$

Zusammengefasst ergibt sich mit $\hbar = 2\pi\hbar$ und etwas Umformen:

$$\begin{aligned}
p &= (2S+1) \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{8\pi}{15} \mu^{\frac{5}{2}} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{1}{\beta\mu} \right)^2 + \mathcal{O} \left(\left(\frac{1}{\beta\mu} \right)^4 \right) \right] \\
n &= (2S+1) \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{4\pi}{3} \mu^{\frac{3}{2}} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{1}{\beta\mu} \right)^2 + \mathcal{O} \left(\left(\frac{1}{\beta\mu} \right)^4 \right) \right]
\end{aligned}$$

BEMERKUNG:

p und n sind Potenzreihen in $\left(\frac{1}{\beta\mu} \right)$. Bei kleinen Temperaturen, d.h. $T \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{1}{\beta\mu} \rightarrow 0$ können Korrekturen höherer Ordnung vernachlässigt werden.

Wir werden nun wie im klassischen Fall die thermische Zustandsgleichung bestimmen. Wir gehen dazu von unseren eben gemachten Ergebnissen aus und vernachlässigen die Korrekturen höherer Ordnung. Die Temperatur soll klein und die Dichte hoch sein, damit unsere Näherungen entsprechend gut sind. n soll nun nach $\mu(T, n)$ aufgelöst werden. Dazu:

$$n^{\frac{2}{3}} = \left(\frac{4\pi}{3} (2S+1) \right)^{\frac{2}{3}} \frac{2m}{h^2} \mu \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{1}{\beta\mu} \right)^2 \right]^{\frac{2}{3}}$$

Nun gilt für kleine x folgende Näherung: $(1+x)^m \simeq 1+mx$. Folglich können wir schreiben:

$$\begin{aligned}
n^{\frac{2}{3}} &\simeq \left(\frac{4\pi}{3} (2S+1) \right)^{\frac{2}{3}} \frac{2m}{h^2} \mu \left(1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{1}{\beta\mu} \right)^2 \right) \\
&= \left(\frac{4\pi}{3} (2S+1) \right)^{\frac{2}{3}} \frac{2m}{h^2} \left(\mu + \frac{\pi^2}{12} \frac{1}{\beta^2 \mu} \right)
\end{aligned}$$

Wir sehen hier schon, dass es zu einer quadratischen Gleichung kommt, wenn wir mit μ durchmultiplizieren. Dazu nehmen wir an, dass $\mu \neq 0$ ist. Dies haben wir auch im Grunde schon die ganze Zeit angenommen, ansonsten würde $\frac{1}{\beta\mu}$ ja divergieren. $\mu = 0$ macht auch im großkanonischen Ensemble keinen Sinn, weil dort $\mu \neq 0$ vorausgesetzt wird. Wir sehen somit:

$$\begin{aligned}
0 &= \mu^2 - \mu n^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{4\pi(2S+1)} \right)^{\frac{2}{3}} + \frac{\pi^2}{12} \frac{1}{\beta^2} \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{4\pi(2S+1)} \right)^{\frac{2}{3}} \\
&= \mu^2 - \mu n^{\frac{2}{3}} \alpha + \frac{\pi^2}{12} \frac{1}{\beta^2} \alpha
\end{aligned}$$

Wir haben $\alpha = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{4\pi(2S+1)} \right)^{\frac{2}{3}}$ definiert. Für μ erhalten wir also:

$$\mu_{1,2} = \frac{n^{\frac{2}{3}} \alpha}{2} \pm \sqrt{\frac{n^{\frac{4}{3}} \alpha^2}{4} - \frac{\pi^2}{12} \frac{1}{\beta^2} \alpha}$$

Weil $\beta\mu \gg 1$ gilt, muss μ positiv sein. Daher ist das Vorzeichen ein $+$.

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{n^{\frac{2}{3}}\alpha}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{\alpha}{\beta^2} \frac{4}{n^{\frac{4}{3}}\alpha^2}} \right) \\ &= \frac{n^{\frac{2}{3}}\alpha}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{\pi^2}{3\beta^2\alpha n^{\frac{4}{3}}}} \right) \\ &= \frac{n^{\frac{2}{3}}\alpha}{2} \left(2 - \frac{\pi^2}{6\beta^2\alpha n^{\frac{4}{3}}} \right)\end{aligned}$$

Beim letzten Schritt wurde die Taylorentwicklung von $\sqrt{1+x}$ benutzt: $\sqrt{1+x} \simeq 1 - \frac{1}{2}x$ für kleine x . Und für große n und β ist der zweite Summand unter der Wurzel sicherlich sehr klein.

Nun könnte man $\mu(T, n)$ in $p(\mu)$ einsetzen. Wir gehen aber einen anderen Weg und führen die Fermienergie ein. $\mu(T, n)$, ausgedrückt über die Fermienergie ε_F , erlaubt es, die n -Abhängigkeit der Zustandsgleichung $p(T, n)$ über ε_F auszudrücken. Dies führt letztendlich zu einer wesentlich übersichtlicheren Form der thermischen Zustandsgleichung.

Einführung der Fermienergie: Unser Ziel ist es nun, $\mu(T, n)$ nicht aus der $n(\mu, T)$ -Gleichung zu bestimmen, sondern eine neue Beziehung zwischen μ und n zu finden, die dann als $\mu(T, n)$ in $p(\mu, T)$ eingesetzt wird. So erhält man die thermische Zustandsgleichung.

Wir wissen, dass die mittleren Besetzungszahlen durch

$$\langle \hat{n}_\nu \rangle_{gk} = n_+(\varepsilon_\nu - \mu(T, n))$$

gegeben sind. Hierin steckt $\mu(T, n)$. Ist es nun möglich, diese $n_+(\varepsilon_\nu - \mu(T, n))$ mit n zu verbinden? Falls ja, so wäre eine neue Relation zwischen n und μ gefunden und die so gefundene Relation könnte in die p -Gleichung eingesetzt werden. Eine solche Relation gibt es aber, denn die Teilchenzahl des Systems ist durch N gegeben und es gilt:

$$\begin{aligned}n &= \frac{N}{V} \\ &= \frac{\langle \hat{N} \rangle_{gk}}{V} \\ &= \frac{\sum_{\nu \geq 1} \langle \hat{n}_\nu \rangle_{gk}}{V} \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\nu \geq 1} n_+(\varepsilon_\nu - \mu(T, n))\end{aligned}$$

Die Funktionen n_+ wurden zuvor mittels der Zustandsdichte $n(\varepsilon)$ in ein Energie-Integral umgeschrieben. Also:

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{V} \sum_{\nu \geq 1} n_+(\varepsilon_\nu - \mu(T, n)) \\ &= \frac{1}{V} \int_0^\infty d\varepsilon n(\varepsilon) n_+(\varepsilon - \mu(T, n)) \end{aligned}$$

Zur Erinnerung: $n(\varepsilon)$ beschreibt die Zahl der Zustände im Energieintervall $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$, $n_+(\varepsilon_\nu - \mu(T, n))$ die Zahl der Teilchen pro Zustand. Damit gibt der Integrand die Zahl der Teilchen im infinitesimalen Energieintervall $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$ an; über alle Energien integriert erhält man folglich, wieder N , womit die Gleichung korrekt ist.

Aus dieser Gleichung wäre prinzipiell $\mu(T, n)$ bestimmbar. Doch offenbart die Integralgleichung größere Schwierigkeiten. Was haben wir also gewonnen? Die Idee ist, $\mu(T, n)$ in T um $T = 0$ zu entwickeln, da wir uns für den Quantenbereich mit kleinen Temperaturen interessieren. Sodann ist eine Näherungslösung für $\mu(T, n)$ möglich.

Es gilt nun zunächst:

$$\lim_{T \rightarrow 0} n_+(\varepsilon - \mu(T, n)) = \begin{cases} 1, & \varepsilon \leq \mu(T, n) \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}$$

Dies hatten wir bei der Analyse des Fermigasess gesehen: Unterhalb der durch $\varepsilon = \mu(T, n)$ vorgegebenen Energie sind für $T = 0$ alle Zustände besetzt (und zwar genau mit einem Teilchen, weil es sich um Fermionen handelt), oberhalb sind alle Zustände unbesetzt. Somit gilt im Limes des absoluten Nullpunktes:

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{V} \int_0^\infty d\varepsilon n(\varepsilon) n_+(\varepsilon - \mu) \\ &= \frac{1}{V} \int_0^{\mu(T=0, n)} d\varepsilon n(\varepsilon) * 1 \\ &= \frac{1}{V} \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon n(\varepsilon) \end{aligned}$$

wobei $\varepsilon_F = \mu(T = 0, n)$ die Fermienergie ist. Wir wollen diese nun bestimmen. Hierzu ist lediglich $n = \frac{1}{V} \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon n(\varepsilon)$ nach ε_F aufzulösen. Dazu setzen wir die vorher errechnete Zustandsdichte ein:

$$n(\varepsilon) = (2S + 1) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{(k_B T)^{\frac{3}{2}}} \frac{V}{\lambda_T}$$

Somit erhält man:

$$\begin{aligned} n &= (2S + 1) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{V}{(k_B T)^{\frac{3}{2}} \lambda_T} \int_0^{\varepsilon_F} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \\ &= (2S + 1) \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{V}{(k_B T)^{\frac{3}{2}} \lambda_T} \varepsilon_F^{\frac{3}{2}} \end{aligned}$$

Damit haben wir das Endergebnis:

$$\begin{aligned}\varepsilon_F(n) &= \left(\frac{3}{4\pi(2S+1)} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2m} n^{\frac{2}{3}} \\ &= \mu(T=0, n)\end{aligned}$$

Hier können wir das n einsetzen, das wir schon berechnet haben:

$$\begin{aligned}\varepsilon_F(n) &= \left(\frac{3}{4\pi(2S+1)} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2m} \left[(2S+1) \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{4\pi}{3} \mu^{\frac{3}{2}} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{1}{\beta\mu} \right)^2 \right] \right]^{\frac{2}{3}} \\ &= \mu \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{1}{\beta\mu} \right)^2 \right]^{\frac{2}{3}}\end{aligned}$$

Höhere Ordnungen wurden wieder vernachlässigt. Wir können auch hier wieder nähern und erhalten schließlich:

$$\varepsilon_F = \mu(T, n) \left[1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{1}{\beta\mu(T, n)} \right)^2 \right]$$

Wir lösen diese Gleichung nach $\mu(T, n)$ auf:

$$0 = \mu^2 - \varepsilon_F \mu + \frac{\pi^2}{12\beta^2}$$

Die Lösungen sind bekannt:

$$\mu_{1,2} = \frac{\varepsilon_F}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_F^2}{4} - \frac{\pi^2}{12\beta^2}}$$

Wir beschränken uns direkt auf das positive Vorzeichen, denn wir wissen, dass $\mu(T=0) = \varepsilon_F$ gelten muss; daher muss das Vorzeichen positiv sein. Auch diese Wurzel wird wieder genähert und man erhält schließlich:

$$\mu(T, n) = \varepsilon_F(n) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F(n)} \right)^2 \right]$$

Nun endlich kann eine übersichtliche Form der thermischen Zustandsgleichung gewonnen werden. Wir setzen die Näherung für $\mu(T, n)$ in die anfängliche p -

Gleichung ein:

$$p = (2S+1) \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{8\pi}{15} \mu^{\frac{5}{2}} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{1}{\beta\mu} \right)^2 + \mathcal{O} \left(\left(\frac{1}{\beta\mu} \right)^4 \right) \right]$$

Wir sehen:

$$\begin{aligned} \mu^{\frac{5}{2}} &= \varepsilon_F^{\frac{5}{2}}(n) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F(n)} \right)^2 \right]^{\frac{5}{2}} \\ &\simeq \varepsilon_F^{\frac{5}{2}}(n) \left[1 - \frac{5\pi^2}{24} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F(n)} \right)^2 \right] \end{aligned}$$

Und:

$$\begin{aligned} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 &= (k_B T)^2 \mu^{-2} \\ &\simeq (k_B T)^2 \varepsilon_F^{-2} \left[1 + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F(n)} \right)^2 \right] \end{aligned}$$

Dies eingesetzt, erhalten wir für p :

$$\begin{aligned} p &= (2S+1) \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{8\pi}{15} \varepsilon_F^{\frac{5}{2}} \left\{ 1 - \frac{5\pi^2}{24} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F(n)} \right)^2 \right\} \\ &\quad * \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left\{ (k_B T)^2 \varepsilon_F^{-2} \left[1 + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F(n)} \right)^2 \right] \right\} \right] \end{aligned}$$

Das sieht erst einmal ziemlich erschreckend aus. Wir lassen nun alle Terme der Ordnung $\mathcal{O} \left(\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F(n)} \right)^4 \right)$ über Bord fallen. Das müssen wir ohnehin, da wir bisher auch nur Terme bis zur zweiten Ordnung betrachtet haben. Dann bleibt allerdings nicht mehr soviel übrig:

$$\begin{aligned} p &= (2S+1) \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{8\pi}{15} \varepsilon_F^{\frac{5}{2}} \left[1 + \left(\frac{5\pi^2}{8} - \frac{5\pi^2}{24} \right) \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \\ &= \frac{2}{5} \varepsilon_F n \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \end{aligned}$$

Bei der letzten Umformung wurde von der Beziehung $n = (2S+1) \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{4\pi}{3} \varepsilon_F^{\frac{3}{2}}$

Gebrauch gemacht, die wir etwas weiter oben in der Form $\varepsilon_F(n) = \left(\frac{3}{4\pi(2S+1)} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2m} n^{\frac{2}{3}}$ hergeleitet hatten. Also gilt für das Fermigas bei kleinen Temperaturen:

$$p(T, n) = \frac{2}{5} \varepsilon_F n \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]$$

Bemerkung: Es zeigt sich, dass $\mu(T, n)$ als Reihe der Art

$$\mu(T, n) = \frac{2}{5} \varepsilon_F(n) \sum_{i \geq 0} b_i(T) \frac{2}{5} \varepsilon_F^{-i}(n)$$

geschrieben werden kann.

Interpretation: Wir wollen nun die gefundene thermische Zustandsgleichung diskutieren. Hierzu betrachten wir das p, v -Diagramm. Es geht uns hierbei nur um das qualitative Verhalten. Wir wissen:

$$\varepsilon_F \propto n^{\frac{2}{3}}$$

Daher gilt:

$$p \propto n^{\frac{5}{3}} \left[1 + \text{const.} * \left(\frac{k_B T}{n^{\frac{2}{3}}} \right)^2 \right]$$

Wegen $n = \frac{1}{v}$ folgt automatisch:

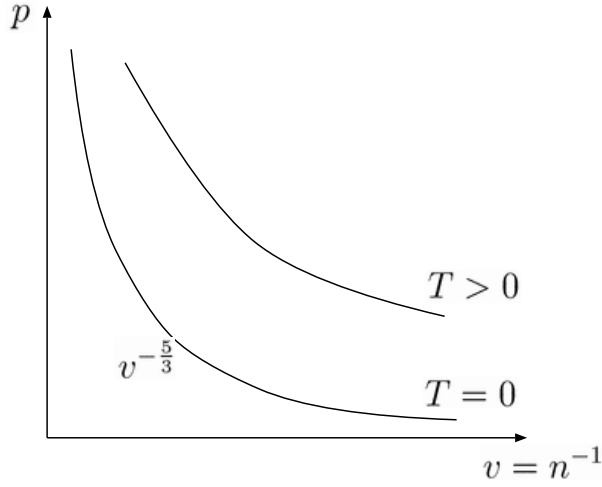
$$p \propto v^{-\frac{5}{3}} \left[1 + \text{const.} * v^{\frac{4}{3}} (k_B T)^2 \right]$$

Das p, v -Diagramm sieht also qualitativ so aus wie in Abb. 16.6.

Fazit: Auffällig ist der bei $T = 0$ endliche Nullpunktsdruck $p(T = 0, n) \propto n^{\frac{5}{3}}$. Er ist auf das Pauliprinzip zurückzuführen. Da es kein Gebiet mit konstantem p gibt, existiert kein Phasenübergang, im Gegensatz z.B. zum van-der-Waals-Gas.

C_V -Bestimmung: Aus der Euler-Relation folgt:

$$\Omega_{gk}(T, V, \mu) = -p(T, V, \mu) V$$

Abbildung 16.6: p, v -Diagramm für ein Fermigas

Damit kann c_V berechnet werden:

$$\begin{aligned}
 C_V(T, V, \mu) &= T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{V, \mu}(T, V, \mu) \\
 &= -T \frac{\partial^2 \Omega_{gk}}{\partial T^2} \Big|_{V, \mu}(T, V, \mu) \\
 &= TV \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \Big|_{V, \mu}(T, V, \mu) \\
 &= TV \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left\{ (2S+1) \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{8\pi}{15} \mu^{\frac{5}{2}} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] \right\} \\
 &= TV (2S+1) \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{8\pi}{15} \mu^{\frac{5}{2}} \frac{5\pi^2}{8} 2 \left(\frac{k_B}{\mu} \right)^2
 \end{aligned}$$

Also:

$$C_V = TV (2S+1) \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2\pi^3}{3} \sqrt{\mu} k_B^2$$

Nun können wir auch $c_V(T, n) = \frac{C_V}{N}(T, V, \mu)$ berechnen. Zugleich schreiben wir μ mit der bereits gefundenen Beziehung zu ε_F um:

$$c_V \simeq T \frac{V}{N} (2S+1) \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2\pi^3}{3} k_B^2 \sqrt{\varepsilon_F} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

Wir wissen, dass $\frac{V}{N} = n^{-1}$ ist. Die Beziehung $n = (2S+1) \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{4\pi}{3} \varepsilon_F^{\frac{3}{2}}$ ver-

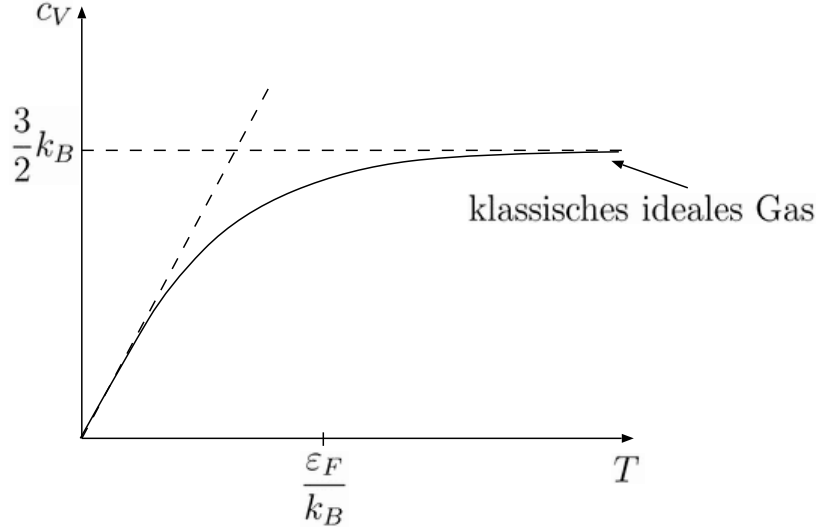


Abbildung 16.7: Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität (schematisch)

wendend erhalten wir:

$$c_V = k_B \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

Fazit: Für kleine Temperaturen, d.h. $\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \ll 1$ gilt:

$$c_V(T, n) \propto T$$

Siehe auch Abb. 16.7. Für große Temperaturen geht das System allmählich in den klassischen Zustand über, d.h. $c_V = \text{const.}$

Bemerkung: Im Sommerfeldmodell werden die Leitungselektronen im Metall als freies Gas beschrieben. Da $\varepsilon_F \approx 1 \text{ eV} \simeq 10^4 K$ (für typische Dichten) sehr groß ist, ist c_V von Metallen bei Raumtemperatur linear in T , denn es gilt: $\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \ll 1$. Eine Erklärung hierfür liefert das Pauli-Prinzip, denn bei niedrigen Temperaturen können nur wenige Elektronen nahe der Fermikante in höhere Energieniveaus wechseln (Abb. 16.8: Nur die obersten Elektronen sind in der Lage, in höhere Energiezustände zu springen). Wärmekapazität beschreibt aber

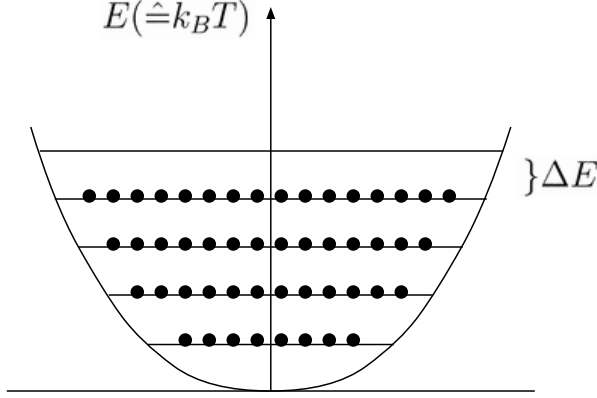


Abbildung 16.8: Besetzung bei niedrigen Temperaturen

die Fähigkeit des Körpers, Wärme aufzunehmen. Wenn kaum Elektronen in der Lage sind, in höhere Energieniveaus zu wechseln, ist es mit der Wärmekapazität nicht weit her. Aber bei steigenden Temperaturen sind immer mehr Elektronen in der Lage, Wärme aufzunehmen, folglich steigt die Wärmekapazität pro Teilchen. Für große T ist damit zu rechnen, dass alle Elektronen Energie aufnehmen können. Es gibt keine Hindernisse mehr, und wir bewegen uns wieder im klassischen Fall des Äquipartitionstheorems, das ja eine konstante Wärmekapazität erwarten lässt.

16.1 Quantenfall: Bose-Gas

Wir betrachten ein System aus N nicht miteinander wechselwirkenden Bosonen (ganzzahliger Spin) im Volumen V . Durch die Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen ist die Berechnung der Zustandssumme schwierig, was wir bereits beim Fermigas gemerkt haben. Schon im klassischen Fall haben wir eine Korrektur gegenüber dem idealen Gas erhalten, die einer Wechselwirkung ähnelt und beim Bose-Gas zu einem Phasenübergang (Bose-Einstein-Kondensat) führt.

Unser bisheriges Vorgehen zur Aufstellung der thermischen Zustandsgleichung für Quantengase sieht so aus: Wir haben (in voller Allgemeinheit aus dem im großkanonischen Ensemble bestimmten Ω_{gk}) berechnet:

$$p(T, \mu) = (2S + 1) \frac{k_B T}{\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}^{\pm}(z)$$

$$n(T, \mu) = (2S + 1) \frac{1}{\lambda_T^3} f_{\frac{3}{2}}^{\pm}(z)$$

Dabei galt + für Fermionen und – für Bosonen. Aus $p(T, \mu)$ und $n(T, \mu)$ musste dann durch Elimination von μ die thermische Zustandsgleichung gewonnen werden. Dies ist jedoch nur in Grenzfällen möglich; diese waren:

- klassischer Grenzfall: T groß, $\lambda_T^3 n \ll 1$, also $z \ll 1$
- Quantenfall Fermigas: T klein, $\lambda_T^3 n \gg 1$, $\Rightarrow \frac{1}{|\beta\mu|} \ll 1$, prinzipiell keine Einschränkungen für μ
- Quantenfall Bosegas: T klein, $\lambda_T^3 n \gg 1$, $\Rightarrow \frac{1}{|\beta\mu|} \ll 1$, $\mu \leq 0$, wobei $\mu = 0$ nur als Grenzfall realisierbar ist

Es zeigte sich bisher, dass sich im klassischen Fall eine Reihenentwicklung von $f_{\frac{5}{2}}^{\pm}$ bzw. $f_{\frac{3}{2}}^{\pm}$ wegen $z \ll 1$ anbot. Sodann erhielten wir eine thermische Zustandsgleichung für Fermionen und Bosonen im klassischen Grenzfall, in der sich schon das grundsätzlich verschiedene Verhalten beider Arten andeutete.

Bei der Betrachtung des Quantenfalls für Fermionen war $z \ll 1$ nicht mehr gegeben, so dass $f_{\frac{5}{2}}^{\pm}$ bzw. $f_{\frac{3}{2}}^{\pm}$ über die Integrale bestimmt werden mussten. Hierbei verwendeten wir die Integralapproximation zur Auffindung der thermischen Zustandsgleichung. Bei Bosonen tritt nun ein neues Problem auf, das das Aufstellen der thermischen Zustandsgleichung erschwert. Denn $f_{\frac{5}{2}}^{\pm}$ bzw. $f_{\frac{3}{2}}^{\pm}$ zeigen ein unphysikalisches Verhalten für $z \rightarrow 0$. Dies liegt an der Bose-Einstein-Verteilung, die statt der Fermi-Dirac-Verteilung zu verwenden ist. Das Problem ist also genau folgendes:

Wir haben $\Omega_{gk} = \mp k_B T \sum_{\nu \geq 1} \ln [1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_{\nu} - \mu)}]$, welches aus Z_{gk} gewonnen wurde, über ein Energie-Integral unter Einführung der Zustandsdichte $n(\varepsilon)$ ausgedrückt.

$$\Omega_{gk} = -(2S+1) k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}^{\pm}(z)$$

Hieraus wurden dann n und p abgeleitet.

$$\begin{aligned} p(T, \mu) &= (2S+1) \frac{k_B T}{\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}^{\pm}(z) \\ n(T, \mu) &= (2S+1) \frac{1}{\lambda_T^3} f_{\frac{3}{2}}^{\pm}(z) \end{aligned}$$

Die zentrale Idee war das Umschreiben der $\sum_{\nu}$ -Summe in das $\int_0^{\infty} d\varepsilon n(\varepsilon)$ -Integral für Ω_{gk} . Hier kommt es im Bose-Fall aber zu Problemen, denn:

Zunächst ist auch die Zustandsdichte $n(\varepsilon)$ gegeben durch:

$$\begin{aligned} n(\varepsilon) &= (2S+1) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\lambda_T^3} \beta^{\frac{3}{2}} V \sqrt{\varepsilon} \\ &\propto \sqrt{\varepsilon} \end{aligned}$$

Grund für die Gleichheit ist letztendlich die Spin-Unabhängigkeit der *Dispersionsrelation* $\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2$, egal ob es sich um Fermionen oder Bosonen handelt. Das heißt, in $\int_0^\infty d\varepsilon n(\varepsilon)$ wird der Grundzustand mit $\varepsilon = 0$ (da $k_\alpha = \frac{\pi}{L} m_\alpha \rightarrow 0$ für $L \rightarrow \infty$ ist, geht somit auch $\varepsilon(\mathbf{k})$ im Limes gegen Null) nicht berücksichtigt, da $n(0) d\varepsilon = 0$.

Bemerkung: Eine Grundzustandsenergie von exakt Null erreicht man durch Modifikation der Randbedingungen zu $\frac{\partial \Psi}{\partial x} \big|_{x=0,L} = 0$. Dies ist nur ein Rechen-trick, der die Grundzustands-Energie auf Null zieht. Wir erinnern uns: Die Randbedingungen hatten wir eingeführt, um konkret rechnen zu können. Korrekte Ergebnisse in unserem Großkanonischen Ensemble erhalten wir aber nur im thermodynamischen Limes, also insbesondere $V \rightarrow \infty$. In diesem Limes aber müssen die Effekte der Ränder verschwinden. Es gilt dann:

$$k_\alpha = \frac{\pi}{L} m_\alpha, \quad m_\alpha \geq 0$$

und folglich ist $\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 = 0$ möglich. Dass nun auch $k = 0$ erlaubt ist, sieht man durch folgende Überlegung: Die Randbedingungen $\Psi = 0$ an den Kastenenden führt dazu, dass man einen Sinus als Lösung annimmt. Die Randbedingungen $\frac{\partial \Psi}{\partial x} = 0$ lassen folglich für Ψ auf einen Cosinus schließen. Die Lösung $k = 0$ führt bei einem Sinus zu $\Psi = 0$, was wir allerdings grundsätzlich ausschließen (die Nullfunktion ist keine Lösung). $\cos 0$ liefert aber Eins, insofern ist $\Psi \neq 0$, was wir als Lösung zulassen. Ab jetzt wollen wir also mit den neuen Randbedingungen rechnen.

Problem bei Bosonen ist nun, dass der Grundzustand nach der Bose-Einstein-Verteilung extrem stark bevölkert sein kann. Das gab es bei Fermionen nicht: Der Grundzustand war nur endlich oft besetzt (abhängig vom Spin S); bei der extrem großen Zahl N der Teilchen spielt es faktisch keine Rolle, den Grundzustand unberücksichtigt zu lassen. Bei Bosonen müssen wir den Grundzustand aber berücksichtigen; tut man dies nicht, kommt es zu großen Fehlern!

Wir betrachten das soeben gesagte nun quantitativ. Wie wir gesehen haben, gilt im Falle vom Bosonen $\mu \leq 0$, d.h. $0 < z \leq 1$. Problematisch im Hinblick auf den vom Energie-Integral "vergessenen" Grundzustand ist nun gerade der Fall $\mu \rightarrow 0$. Denn gerade dann wird der Grundzustand extrem stark bevölkert. Wir sollten also für $\mu \rightarrow 0$, d.h. für $z \rightarrow 1$ schon rechnerische Probleme beispielsweise in $n(T, z)$, $p(T, z)$ und $T(n, z)$ sehen.

n -Betrachtung:

$$n(T, z) = \frac{2S+1}{\lambda_T^3} f_{\frac{3}{2}}^-(z)$$

Es gilt:

$$\begin{aligned} n_C(T, z=1) &= \frac{2S+1}{\lambda_T^3} f_{\frac{3}{2}}^-(1) \\ &= \text{const.} * T^{\frac{3}{2}} \end{aligned}$$

Denn wir betrachten $f_{\frac{3}{2}}^-(z)$ nochmals genau:

$$f_{\frac{3}{2}}^-(z) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^{\frac{3}{2}}} z^j$$

An der Stelle $z=1$ folgt:

$$f_{\frac{3}{2}}^-(1) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^{\frac{3}{2}}}$$

Wir wissen aber aus der Mathematik, dass diese Art von Summe konvergiert, wenn der Exponent größer als Eins ist. Dies kann man auch leicht am ähnlichen Integral $\int_1^{\infty} dx \frac{1}{x^\alpha}$ sehen: Für $\alpha > 1$ bleibt das Integral endlich. Diese Art der Summe hat auch einen Namen: Riemansche Zeta-Funktion (hier: $\zeta(\frac{3}{2})$).

Nun bilden wir:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} n(T, z) \big|_{z=1} &= \frac{(2S+1)}{\lambda_T^3} \frac{d}{dz} f_{\frac{3}{2}}^-(z) \big|_{z=1} \\ &= \frac{(2S+1)}{\lambda_T^3} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^{\frac{1}{2}}} z^{j-1} \big|_{z=1} \\ &= \frac{(2S+1)}{\lambda_T^3} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^{\frac{1}{2}}} \end{aligned}$$

Und *diese* Summe ($\zeta(\frac{1}{2})$) konvergiert nun *nicht* mehr. Das heißt, die Ableitung nach z im Punkt $z=1$ ist unendlich. Es ist folglich nicht möglich, n_C zu überschreiten.

Fazit: Es gibt eine kritische Dichte n_C , die die Obergrenze für $n(T, z)$ darstellt, da:

$$\begin{aligned} n(T, z) &= \frac{2S+1}{\lambda_T^3} f_{\frac{3}{2}}^-(z) \\ &\leq \frac{2S+1}{\lambda_T^3} f_{\frac{3}{2}}^-(1) \\ &= n_C(T) \end{aligned}$$

Denn wie man leicht sieht, wächst $f_{\frac{3}{2}}^-(z)$ streng monoton in z .

T-Betrachtung:

$$T(n, z) = \frac{h^2}{(2S+1)^{\frac{2}{3}} 2\pi m k_B} n^{\frac{2}{3}} \left(f_{\frac{3}{2}}^-(z)\right)^{-\frac{2}{3}}$$

Diese Formel erhält man durch Umstellen der obigen Beziehung zwischen n und $f_{\frac{3}{2}}^-(z)$. Es gilt:

$$\begin{aligned} T_C(n) &= T(n, z=1) \\ &= \frac{h^2}{(2S+1)^{\frac{2}{3}} 2\pi m k_B} n^{\frac{2}{3}} \left(\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\right)^{-\frac{2}{3}} \\ &= \text{const.} * n^{\frac{2}{3}} \end{aligned}$$

Wir bilden wieder die Ableitung und ahnen schon, was passiert:

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dz}\bigg|_{z=1} &= \frac{h^2}{(2S+1)^{\frac{2}{3}} 2\pi m k_B} n^{\frac{2}{3}} \frac{d}{dz} \left(f_{\frac{3}{2}}^-(z)\right)^{-\frac{2}{3}} \bigg|_{z=1} \\ &= \frac{h^2}{(2S+1)^{\frac{2}{3}} 2\pi m k_B} n^{\frac{2}{3}} \left(-\frac{2}{3}\right) \left(f_{\frac{3}{2}}^-(z)\right)^{-\frac{5}{3}} \frac{d}{dz} \left(f_{\frac{3}{2}}^-(z)\right) \bigg|_{z=1} \end{aligned}$$

Genau diese letzte Ableitung hatten wir aber eben schon berechnet und gesehen, dass $\frac{d}{dz} \left(f_{\frac{3}{2}}^-(z)\right) \big|_{z=1}$ als Ergebnis $\zeta\left(\frac{1}{2}\right)$, d.h. unendlich, hat. Da der Rest der Gleichung nur aus Konstanten (ungleich Null) besteht, divergiert folglich die Ableitung von T nach z an der Stelle $z=1$. Zu beachten ist allerdings, dass die Ableitung negativ ist! Wie man leicht sieht, fällt T mit z streng monoton, denn diesmal steht $f_{\frac{3}{2}}^-(z)$ im Nenner.

Fazit: Es gibt, wie bei der Dichte, auch eine kritische Temperatur, die allerdings die Untergrenze für $T(n, z)$ darstellt.

p-Betrachtung:

$$p(T, z) = k_B T \frac{(2S+1)}{\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}^-(z)$$

Diese Formel ist inzwischen hinlänglich bekannt. Es gilt:

$$\begin{aligned} p_C(T) &= p_C(T, z=1) \\ &= k_B T \frac{2S+1}{\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}^-(1) \\ &= \text{const.} * T^{\frac{5}{2}} \end{aligned}$$

Dass es sich bei $f_{\frac{5}{2}}^-(1)$ um $\zeta\left(\frac{5}{2}\right)$ handelt, sieht man sofort durch Betrachtung von $f_{\frac{5}{2}}^-(z)$. Natürlich konvergiert diese Summe erst recht. Aber wir sehen auch, dass wir wohl diesmal keine Divergenz in der Ableitung beobachten werden, denn dort wird $\zeta\left(\frac{3}{2}\right)$ auftauchen, und das konvergiert...

$$\begin{aligned}\frac{dp}{dz}\bigg|_{z=1} &= k_B T \frac{2S+1}{\lambda_T^3} \frac{d}{dz} f_{\frac{5}{2}}^-(z) \bigg|_{z=1} \\ &= k_B T \frac{2S+1}{\lambda_T^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \\ &= \text{const.} * T^{\frac{5}{2}}\end{aligned}$$

Fazit: Es gibt zwar einen kritischen Druck, der die Obergrenze für den Druck darstellt, denn wie wir wissen, dürfen wir $z = 1$ nicht überschreiten. Wir sehen allerdings keine Unstetigkeit in $p = p_C$.

Großes Fazit: Da n, p, T aber beliebig von außen vorgegeben werden können, ist dieses Ergebnis unphysikalisch. Das Vorgehen war also FALSCH.

Lösung des Problems: Wir müssen nun offensichtlich das Problem der Integral-Berechnung lösen, um auch den Fall $\mu \rightarrow 0$ korrekt beschreiben zu können. Dazu werfen wir zunächst einen Blick auf die Ω_{gk} -Reihe als Wurzel allen Übels.

$$0 = \varepsilon_0 \leq \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \varepsilon_3 \leq \dots$$

$$\Omega_{gk}(T, V, \mu) = k_B T \sum_{\nu \geq 0} \ln[1 - e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu)}]$$

Die Energien ε_i und das Potential Ω_{gk} haben sich durch die neue Eichung (veränderte Randbedingungen) verändert. Wir spalten nun aus dieser Reihe den im Integral problematischen Grundzustandsenergie-Term ab. Also:

$$\begin{aligned}\Omega_{gk}(T, V, \mu) &= k_B T (2S+1) \ln[1 - e^{-\beta(\varepsilon_0 - \mu)}] \\ &\quad + k_B T \sum_{\nu \geq 2S+2} \ln[1 - e^{-\beta(\varepsilon_\nu - \mu)}]\end{aligned}$$

Der erste Term ist nun neu und enthält nur die problematischen Grundzustandsterme. Da der Grundzustand aufgrund der verschiedenen möglichen Spins $(2S+1)$ -fach entartet ist, taucht dieser Faktor im Term wieder auf. Die Summe im zweiten Term läuft nun über alle anderen Zustände außer den Zuständen mit der Grundzustandsenergie $\varepsilon_0 = 0$. Unter der Berücksichtigung, dass $e^{\beta\mu} = z$ gilt, kann man den ersten Term auch schreiben als $k_B T (2S+1) \ln[1 - z]$. Insgesamt erhält man:

$$\Omega_{gk}(T, V, \mu) = k_B T \left((2S+1) \ln[1 - z] + \int_0^\infty d\varepsilon n(\varepsilon) \ln[1 - ze^{-\beta\varepsilon}] \right)$$

Damit folgen wie früher die p - und n -Gleichung durch Ableitung des großkanonischen Potentials:

$$\begin{aligned} p &= -\frac{1}{V} \Omega_{gk} \\ n &= -\frac{1}{V} \frac{\partial \Omega_{gk}}{\partial \mu} \Big|_{T,V} \end{aligned}$$

Also:

$$p = (2S+1) \frac{k_B T}{\lambda_T^3} \left\{ -\frac{\lambda_T^3}{V} \ln[1-z] + f_{\frac{5}{2}}^-(z) \right\}$$

Und:

$$\begin{aligned} n &= -\frac{1}{V} \frac{\partial \Omega_{gk}}{\partial \mu} \Big|_{T,V} \\ &= -\frac{1}{V} \frac{\partial \Omega_{gk}}{\partial z} \Big|_{T,V} * \frac{\partial z}{\partial \mu} \Big|_{T,V} \\ &= -\frac{1}{V} \beta z * \frac{\partial \Omega_{gk}}{\partial z} \Big|_{T,V} \\ &= \frac{(2S+1)}{\lambda_T^3} \left[\frac{1}{V} \frac{\lambda_T^3 z}{1-z} + f_{\frac{3}{2}}^-(z) \right] \end{aligned}$$

Zusammengefasst:

$$\begin{aligned} p &= (2S+1) \frac{k_B T}{\lambda_T^3} \left\{ -\frac{\lambda_T^3}{V} \ln[1-z] + f_{\frac{5}{2}}^-(z) \right\} \\ n &= \frac{(2S+1)}{\lambda_T^3} \left[\frac{1}{V} \frac{\lambda_T^3 z}{1-z} + f_{\frac{3}{2}}^-(z) \right] \end{aligned}$$

Wir erkennen, dass es im Vergleich zum Ergebnis ohne gesonderte Grundzustandsbetrachtung Zusatzterme gibt. Wir wollen nun die Bedeutung des Zusatzterms in n diskutieren:

$$\begin{aligned} n &= \frac{2S+1}{V} \frac{z}{1-z} + \frac{2S+1}{\lambda_T^3} f_{\frac{3}{2}}^-(z) \\ &= n_0 + n_{gas} \end{aligned}$$

Es liegt der Verdacht nahe, dass eine physikalische Besonderheit, z.B. ein Phasenübergang, auftritt. Wir wollen uns nun dem Bosegas Schritt für Schritt nähern und den Phasenübergang bzw. die thermische Zustandsgleichung diskutieren. Ausgangspunkt sind dabei die folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{p}{k_B T} &= -\frac{2S+1}{V} \ln(1-z) + \frac{2S+1}{\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}^-(z) \\ n &= \frac{2S+1}{V} \frac{z}{1-z} + \frac{2S+1}{\lambda_T^3} f_{\frac{3}{2}}^-(z) \end{aligned}$$

Wie schon erwähnt, stellt die Kombination beider Gleichungen (z eliminieren) die thermische Zustandsgleichung dar. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass der klassische Grenzfall $z \ll 1$ (d.h. hohe Temperatur) sowohl bei der Betrachtung des Fermigases als auch bei der Betrachtung des Bose-Gases in dem Resultat münden würde, was wir ganz am Anfang unter "klassischer Grenzfall" bestimmt haben. Wir interessieren uns hier jedoch nicht mehr für den klassischen Grenzfall, sondern für den Quantenfall (hohe Dichten, tiefe Temperaturen, $n\lambda_T^3 \gg 1$). Wie wir wissen, gilt für Bosonen $-\infty < \mu < 0$, was $0 < z < 1$ impliziert. Offensichtlich ist der interessante Quantenfall gerade für $z \rightarrow 1$ besonders relevant, da dann $T \rightarrow 0$ gilt. Nun stehen wir beim Aufstellen der thermischen Zustandsgleichung vor dem Problem, dass eben jener Fall nicht mehr so einfach wie der Fall $z \ll 1$ behandelt werden kann (die p - bzw. n -Gleichungen lassen sich nicht so einfach nach z auflösen). Wir werden letztendlich die n -Gleichung graphisch nach $z(n, T)$ auflösen. Hierbei spielt $f_{\frac{3}{2}}^-(z)$ eine entscheidende Rolle. Es gilt zunächst:

$$f_{\frac{5}{2}}^-(1) = \zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 1,342$$

$$f_{\frac{3}{2}}^-(1) = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2,612$$

$$f_{\frac{1}{2}}^-(1) = \zeta\left(\frac{1}{2}\right) \rightarrow \infty$$

Allgemein gilt zusätzlich (wie man leicht nachrechnet):

$$f_{\alpha-1}^-(z) = z \frac{d}{dz} f_{\alpha}^-(z)$$

Die Riemannsche Zeta-Funktion $\zeta(\alpha) = \sum_1^{\infty} \frac{1}{n^{\alpha}}$ ist uns ja bereits bekannt.

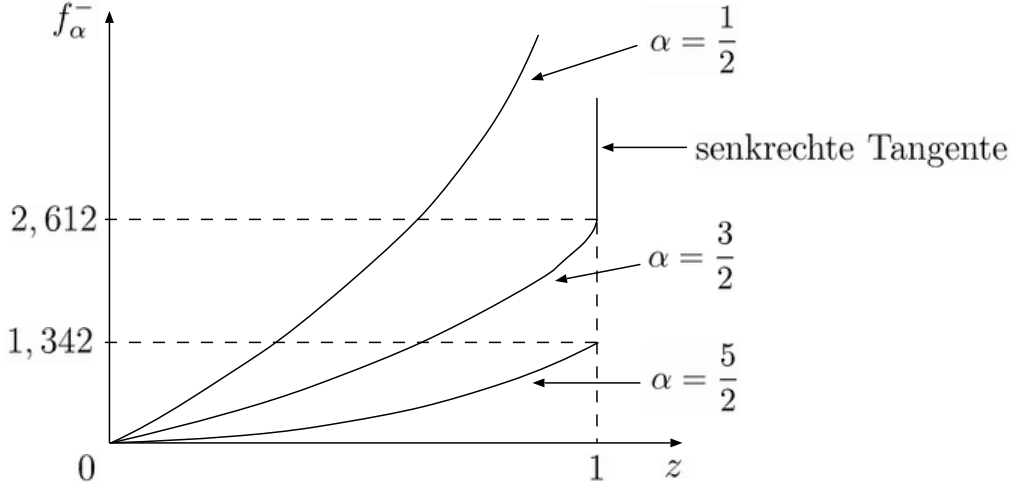
Wie $f_{\alpha}^-(z)$ allgemein aussieht, entnehmen wir Abb. 16.9. Die senkrechte Tangente bei $\alpha = \frac{3}{2}$ im Punkt $z = 1$ ergibt sich wegen der Divergenz der Ableitung (d.h. von $f_{\frac{1}{2}}^-(z)$) für $z = 1$ (denn $f_{\frac{1}{2}}^-(z) = z \frac{d}{dz} f_{\frac{3}{2}}^-(z)$). Somit haben wir ein Bild des Verlaufs der Funktionen, die die Abhängigkeit von z in $p(T, z)$ und $n(T, z)$ letztendlich bestimmen. Dies ist ein erster Schritt in Richtung graphischer Auflösung.

Wir sahen bei der ersten Betrachtung des Bosegases, dass eine Fallunterscheidung notwendig war. Wie und wo zeigt sich diese nun bei unserer neuen Betrachtung? Wir schreiben die n -Gleichung in bekannter Weise um:

$$n = n_0 + \frac{2S+1}{\lambda_T^3} f_{\frac{3}{2}}^-(z)$$

Also:

$$n_0 = n - \frac{2S+1}{\lambda_T^3} f_{\frac{3}{2}}^-(z) \quad (16.1)$$

Abbildung 16.9: $f_{\alpha}^{-}(z)$ für verschiedene α

Hierbei gibt - wie wir wissen - n_0 die Teilchendichte des $(2S + 1)$ -fach entarteten, tiefsten Ein-Teilchen-Energieniveaus $\varepsilon(\mathbf{k}) = 0$ an. Für $T \rightarrow 0$ geht n gegen n_0 , denn bei $T = 0$ wird nur der Grundzustand von den Bosonen bevölkert. Das Interessante ist nun, dass wir eine makroskopische Besetzung des Grundzustands schon für deutlich höhere Temperaturen erhalten. Unterhalb einer kritischen Temperatur bildet sich ein Bose-Einstein-Kondensat. Wie sieht man dies nun genau ein? Die $f_{\frac{3}{2}}^{-}(z)$ -Funktion auf der rechten Seite von (16.1) ist wegen der Einschränkung $0 < z < 1$ auf $[0; 2,612]$ beschränkt. Da n und T prinzipiell jedoch beliebig gewählt werden können, ist es sicher möglich, $T, n > 0$ zu finden, so dass

$$\begin{aligned} n &> \frac{2S+1}{\lambda_T^3} f_{\frac{3}{2}}^{-}(1) \\ \Rightarrow n_0 &> 0 \end{aligned}$$

gilt. Man kann also Dichte und Temperatur so wählen, dass der Grundzustand makroskopisch besetzt ist, ohne die Forderung $T \rightarrow 0$ zu stellen.

Man beachte, dass es nichts Besonderes ist, dass für $T \rightarrow 0$ alle Bosonen in den Grundzustand gehen. Klar, wenn keine Energie mehr vorhanden ist, müssen alle Teilchen so "tief" wie möglich liegen, d.h. im Grundzustand. Und da bei Bosonen keine Einschränkungen vorliegen, werden sich auch alle Teilchen im Grundzustand befinden. Das Besondere ist vielmehr, dass schon sehr viele Bosonen auch für $T > 0$ schon in den Grundzustand übergehen. Laut Bose-Einstein-Bevölkerung ist auch der Grundzustand für $T > 0$ leicht bevölkert.

Dies impliziert aber $n_0 \approx 0$, da $n_0 = \frac{N_0}{V}$ ist, wobei N_0 die Zahl der Teilchen im Grundzustand ist, und V gegen unendlich geht. Es bedarf also schon enorm vieler Bosonen im Grundzustand, um eine makroskopische Dichte $n_0 > 0$ zu erreichen. Dies geschieht im Fall der Bose-Einstein-Kondensation letztendlich aufgrund der Beschränktheit der $f_{\frac{3}{2}}^-$ -Funktion, wie bereits gesehen.

Kurzum: Der Übergang in das Kondensationsgebiet beginnt gerade dann, wenn die Ungleichung gerade noch eine Gleichung ist, d.h. wenn n_0 gerade noch Null ist, also bei $n = \frac{2S+1}{\lambda_T^3} f_{\frac{3}{2}}^-(1)$ bzw. $n\lambda_T^3 = (2S+1) f_{\frac{3}{2}}^-(1)$. Wir können nun n und T variieren, um diese Bedingung zu erfüllen.

- Bei fester Teilchenzahl (und festem Volumen), d.h. festem n , ergibt sich so eine kritische Temperatur $T_C(n)$:

$$T_C(n) = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left(\frac{n}{(2S+1) f_{\frac{3}{2}}^-(1)} \right)^{\frac{2}{3}}$$

- Bei fester Temperatur T ist die kritische Dichte:

$$n_C(T) = (2S+1) \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} f_{\frac{3}{2}}^-(1)$$

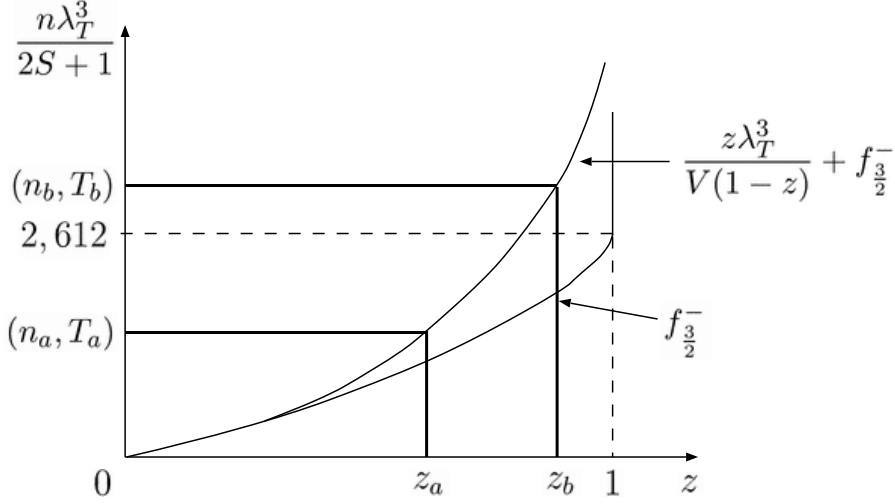
Wegen $f_{\frac{3}{2}}^-(1) = 2,612$ können wir kritische Temperatur und kritischen Druck schreiben als:

$T_C(n) = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left(\frac{n}{(2S+1) * 2,612} \right)^{\frac{2}{3}}$ $n_C(T) = (2S+1) \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} * 2,612$

Kondensation setzt dann ein, wenn

- bei festem n : $T < T_C(n)$
- bei festem T : $n > n_C(T)$

wird. Dann wird $n_0 > 0$ und es liegt ein Bose-Einstein-Kondensat vor. Da n umgekehrt proportional zur dritten Potenz des mittleren Teilchenabstandes ist, zeigt sich, dass Kondensation dann einsetzt, wenn die thermische de-Broglie-Wellenlänge in die Größenordnung des mittleren Teilchenabstandes kommt.

Abbildung 16.10: Graphische Lösung für $z(T, n)$

Wir wollen nun das Verhalten beim Übergang zum Kondensat genauer betrachten. Hierzu interessiert uns das Verhalten von $\frac{n_0}{n}$ in Abhängigkeit der Temperatur T bei festem n . Wir kennen die Beziehungen

$$\begin{aligned} n_0 &= n - \frac{2S+1}{\lambda_T^3} f_{\frac{3}{2}}^-(z) \\ n &= \frac{2S+1}{V} \frac{z}{1-z} + \frac{2S+1}{\lambda_T^3} f_{\frac{3}{2}}^-(z) \end{aligned}$$

Aus der zweiten Gleichung leiten wir nun $z(T, n)$ ab, um $z(T, n)$ dann in die erste Gleichung einzusetzen. Die zweite Gleichung kann allerdings nur graphisch nach $z(T, n)$ aufgelöst werden. Wir formen sie zunächst um:

$$\frac{n\lambda_T^3}{2S+1} = \frac{z\lambda_T^3}{V(1-z)} + f_{\frac{3}{2}}^-(z)$$

Graphische Auflösung bedeutet, den Schnittpunkt zwischen $\frac{n\lambda_T^3}{2S+1}$ und $\frac{z\lambda_T^3}{V(1-z)} + f_{\frac{3}{2}}^-(z)$ für vorgegebenes n, T zu finden.

Zum besseren Verständnis ist Abb. 16.10 da. Für zwei verschiedene Wertepaare von n, T sind zwei verschiedene Lösungen gezeichnet. Was der besseren Übersicht wegen nicht eingezeichnet wurde ist die Tatsache, dass sich selbstverständlich auch die Kurve $\frac{z\lambda_T^3}{V(1-z)} + f_{\frac{3}{2}}^-(z)$ für die verschiedenen Wertepaare ändert.

Man kann also auf diese Weise für beliebige n und T das zugehörige $z(T, n)$ bestimmen. Die Lösung z_b liegt im Kondensationsgebiet, denn $\left(\frac{n\lambda_T^3}{2S+1}\right)_b > 2,612$ ist erfüllt. Damit ist automatisch $n_0 > 0$. Wir bestimmen nun $z(T, n)$ im uns interessierenden thermodynamischen Limes. Denn wie wir sehen, steckt in der Formel $\frac{z\lambda_T^3}{V(1-z)} + f_{\frac{3}{2}}^-(z)$ offensichtlich ein freies V . Das Ergebnis setzen wir dann in die n_0 -Gleichung ein (wobei wir n festhalten, da uns nur die T -Abhängigkeit interessiert). Falls $V \rightarrow \infty$, so sieht man zunächst, dass $\frac{z\lambda_T^3}{V(1-z)} + f_{\frac{3}{2}}^-(z)$ gegen $f_{\frac{3}{2}}^-(z)$ läuft. Das bedeutet, dass der Schnittpunkt im Kondensationsgebiet gegen $z = 1$ läuft. Also kurz: $V \rightarrow \infty \Rightarrow z \rightarrow 1$.

Dies offenbart ein Problem. Seien n_b, T_b im Kondensationsgebiet, d.h. $\left(\frac{n\lambda_T^3}{2S+1}\right)_b > 2,612$. Dann ist $z_b = z(T_b, n_b)$ gerade der Schnittpunkt von $\left(\frac{n\lambda_T^3}{2S+1}\right)_b$ und $\frac{z\lambda_T^3}{V(1-z)} + f_{\frac{3}{2}}^-(z)$. Führen wir nun den thermodynamischen Limes durch ($V \rightarrow \infty$, $n = \text{const.}$), so haben wir gesehen, dass z_b , das bei der Limesbildung konstant bleibt, weil es nur von T und n abhängt, gegen Eins geht. Was ist nun aber mit $\frac{z\lambda_T^3}{V(1-z)} + f_{\frac{3}{2}}^-(z)$, welches im Schnittpunkt mit $\left(\frac{n\lambda_T^3}{2S+1}\right)_b$ übereinstimmen soll? Oder noch genauer: Kann der Schnittpunkt im thermodynamischen Limes überhaupt existieren?

Die Frage klärt sich mit dem Verhalten von $\frac{z}{V(1-z)}$ im Falle $V \rightarrow \infty$, $z \rightarrow 1$. Wir müssen an dieser Stelle annehmen, dass $\frac{z}{V(1-z)}$ endlich bleibt und somit der Schnittpunkt weiter existiert. D.h. es muss

$$1 - z \propto \frac{1}{V}$$

gelten! Falls wir hingegen n und T so wählen, dass wir nicht im Kondensationsgebiet liegen, so gibt es keine Probleme, denn der Schnittpunkt zwischen $\frac{n\lambda_T^3}{2S+1}$ und $\frac{z\lambda_T^3}{V(1-z)} + f_{\frac{3}{2}}^-(z)$ liegt dann ohnehin bei $z < 1$, und das bleibt auch im thermodynamischen Limes so.

Die Lösungen (Schnittpunkte) $z(T, n)$ stellen sich im thermodynamischen Limes also folgendermaßen dar:

- Nicht-Kondensatbereich: $z(T, n)$ ist Schnittpunkt, d.h. Lösung von

$$\begin{aligned} \left(\frac{n\lambda_T^3}{2S+1}\right)_{NK} &= \frac{(2S+1)z}{V(1-z)} + f_{\frac{3}{2}}^-(z) \\ &\rightarrow f_{\frac{3}{2}}^-(z) \end{aligned}$$

Denn hier ist z echt kleiner als Eins.

- Kondensat-Bereich: $z(T, n)$ ist Schnittpunkt, d.h. Lösung von

$$\left(\frac{n\lambda_T^3}{2S+1} \right)_K = \frac{(2S+1)z}{V(1-z)} + f_{\frac{3}{2}}^-(z)$$

Im Limes bleibt $z = 1$ als Lösung.

Allgemein:

$$z = \begin{cases} \text{Lösung von } \frac{n\lambda_T^3}{2S+1} = f_{\frac{3}{2}}^-(z), & \text{falls } \frac{n\lambda_T^3}{2S+1} < f_{\frac{3}{2}}^-(1) \\ 1, & \text{falls } \frac{n\lambda_T^3}{2S+1} > f_{\frac{3}{2}}^-(1) \end{cases}$$

Im ersten Fall bleibt das Gas gasförmig, im zweiten Fall wird es kondensieren.

Nun können wir $n_0(T, n = \text{const.})$ angeben:

$$n_0 = n - \frac{2S+1}{\lambda_T^3} f_{\frac{3}{2}}^-(z)$$

Da n konstant ist, folgt bezüglich T :

$$T > T_C(n) \Rightarrow \frac{n\lambda_T^3}{2S+1} < f_{\frac{3}{2}}^-(1)$$

Hier erfüllt z die Bedingung $\frac{n\lambda_T^3}{2S+1} = f_{\frac{3}{2}}^-(z)$, d.h. $n_0 = n - n = 0$. Es ist kein Kondensat vorhanden.

$$T < T_C(n) \Rightarrow \frac{n\lambda_T^3}{2S+1} > f_{\frac{3}{2}}^-(1)$$

Hier ist $z = 1$. Also folgt für n_0 :

$$\begin{aligned} n_0 &= n - \frac{2S+1}{\lambda_T^3} f_{\frac{3}{2}}^-(1) \\ &= n - \frac{2S+1}{\lambda_T^3} * 2,612 \end{aligned}$$

Wegen $\frac{n\lambda_T^3}{2S+1} > f_{\frac{3}{2}}^-(1)$ ist $n_0 > 0$. Es liegt ein Kondensat vor.

Wir wissen: Im Limes ist $\frac{n_0(T)}{n} = 0$ für $T > T_C$. Für den Fall $T < T_C$ können wir schreiben:

$$\begin{aligned} \frac{n_0(T)}{n} &= 1 - \frac{2S+1}{n\lambda_T^3} f_{\frac{3}{2}}^-(1) \\ &= 1 - \frac{\lambda_{T_C}^3}{\lambda_T^3} \\ &= 1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^{\frac{3}{2}} \end{aligned}$$

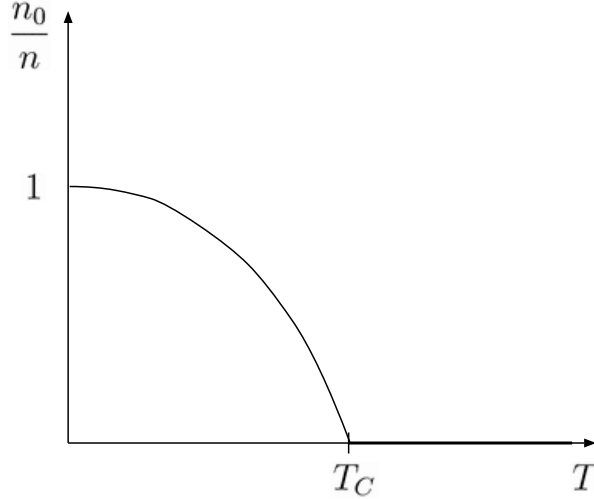


Abbildung 16.11: $\frac{n_0(T)}{n}$ in Abhängigkeit von T

Abb. 16.11 zeigt den Verlauf von $\frac{n_0(T)}{n}$ in Abhängigkeit von T . Dieses Verhalten erinnert an einen Phasenübergang, der auftritt, obwohl keine Wechselwirkung vorhanden ist. Für $T < T_C$ liegt ein Phasengemisch vor, wobei die zweite Phase neben dem Gas ein Kondensat ist. Das System geht bei $T = 0$ vollständig in den Kondensatzustand über.

Thermische Zustandsgleichung: Wir wollen nun endlich die eigentliche thermische Zustandsgleichung des Bosegases bestimmen. Aufgrund des Phasenübergangs werden wir zwei verschiedene analytische Ausdrücke für die thermische Zustandsgleichung je nach Phase erhalten (Dies gilt im übrigen auch ganz allgemein für thermische Potentiale).

Ausgangspunkt ist die Druckgleichung, die wir für die thermische Zustandsgleichung benötigen:

$$\frac{p}{k_B T} = -\frac{2S+1}{V} \ln(1-z) + \frac{2S+1}{\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}^-(z)$$

Wir interessieren uns abermals natürlich nur für den thermodynamischen Limes. Was geschieht dann mit $\frac{p}{k_B T}$? Hierzu beachten wir, dass im Nicht-Kondensat-Bereich z kleiner als Eins ist und somit der erste Term im Limes verschwindet, während im Kondensatbereich $z \rightarrow 1$ gilt, aber $(1-z)$ proportional zu $\frac{1}{V}$ ist.

Somit gilt hier:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \ln(1-z) &\propto \frac{1}{V} \ln\left(\frac{1}{V}\right) \\ &= -\frac{\ln V}{V} \\ &\rightarrow 0 \end{aligned}$$

Also erhalten wir im Limes:

$$\frac{p}{k_B T} = \begin{cases} \frac{2S+1}{\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}^-(z(n, T)), & \text{falls } n < n_C(T) \\ \frac{2S+1}{\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}^-(1), & \text{falls } n > n_C(T) \end{cases}$$

Im Kondensationsgebiet ist der Druck von n unabhängig. Wir haben damit jetzt für beide Phasen, also das gesamte System, die Zustandsgleichung bestimmt. Es stellt sich nun noch die Frage, wie die Phasenkurve aussieht. Wir müssen uns dazu die kritische Gleichung anschauen:

$$\begin{aligned} p_C(T) &= k_B T \frac{2S+1}{\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}^-(1) \\ n_C(T) &= \frac{2S+1}{\lambda_T^3} f_{\frac{3}{2}}^-(1) \end{aligned}$$

Wir lösen $n_C(T)$ nach T auf. Zur Erinnerung: $\lambda_T = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}$.

$$\begin{aligned} n_C &= (2S+1) \left(\sqrt{\frac{2\pi m k_B T}{h^2}} \right)^3 f_{\frac{3}{2}}^-(1) \\ &= (2S+1) \left(\sqrt{\frac{2\pi m k_B}{h^2}} \right)^3 T^{\frac{3}{2}} f_{\frac{3}{2}}^-(1) \end{aligned}$$

Es folgt:

$$T = \left(\frac{n_C}{(2S+1) f_{\frac{3}{2}}^-(1)} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2\pi m k_B}$$

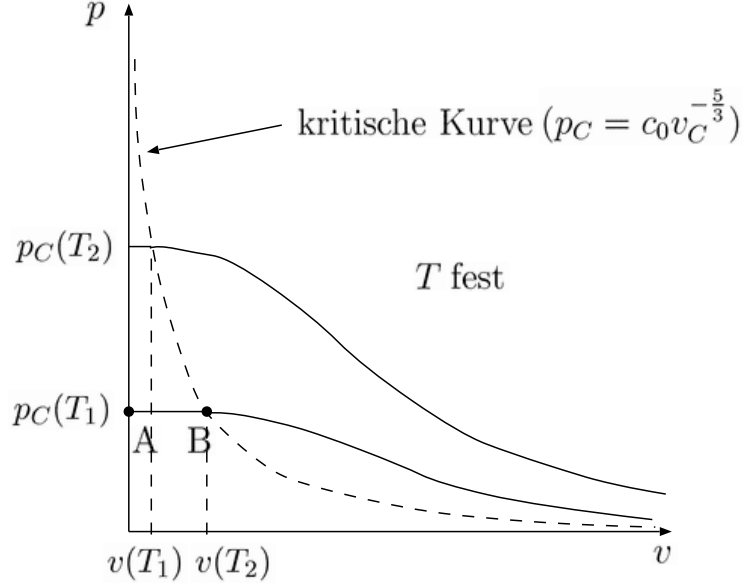


Abbildung 16.12: Kritische Kurve des Bosegases

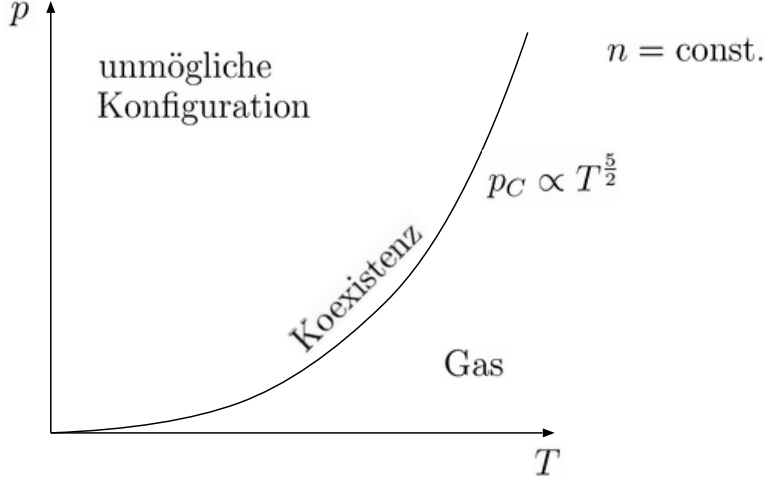
Nun setzen wir dies ein in die Gleichung für den Druck:

$$\begin{aligned}
 p_C(T) &= k_B T^{\frac{5}{2}} (2S+1) \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} f_{\frac{5}{2}}^-(1) \\
 &= k_B \left(\frac{n_C}{(2S+1) f_{\frac{3}{2}}^-(1)} \right)^{\frac{5}{3}} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B} \right) (2S+1) f_{\frac{5}{2}}^-(1) \\
 &= n_C^{\frac{5}{3}} \frac{1}{(2S+1)^{\frac{2}{3}}} \left(\frac{1}{f_{\frac{3}{2}}^-(1)} \right)^{\frac{5}{3}} f_{\frac{5}{2}}^-(1) \left(\frac{h^2}{2\pi m} \right) \\
 &= c_0 * n_C^{\frac{5}{3}}
 \end{aligned}$$

In c_0 stecken nur Konstanten, so dass es Sinn macht, hier der Übersichtlichkeit halber eine neue Konstante einzuführen. Wir erhalten also eine Phasengrenzkurve:

$$\begin{aligned}
 p_C &= c_0 * n_C^{\frac{5}{3}} \\
 &= c_0 * v_C^{-\frac{5}{3}}
 \end{aligned}$$

Die Phasengrenzkurve ist in Abb. 16.12 gezeigt. Ferner sieht man den Verlauf des Drucks in Abhängigkeit des Volumens, das einem Teilchen zur Verfügung

Abbildung 16.13: p, T -Diagramm des Bosegases

steht (inverse Teilchendichte bzw. spezifisches Volumen). Gut ist auch sichtbar, dass der Druck im Kondensat-Bereich konstant bleibt. Was das bedeutet, kann man sich in etwa vorstellen: Verkleinert man normalerweise das Volumen, so nimmt der Druck zu. Hier geschieht dies nicht, d.h. die Teilchen werden in den Grundzustand “gedrückt”, der Außendruck bleibt konstant.

Im Zwei-Phasen-Gebiet zwischen A und B liegt ein Gemisch aus einer gasförmigen Phase der Zusammensetzung B und einem Kondensat der Zusammensetzung A vor. An den Punkten A und B liegen reine Phasen vor. Das Kondensat besitzt die Dichte ∞ bzw. das spezifische Volumen $v = 0$. Das Gas hat im Übergangsbereich die Dichte n_C . Im Bereich $\frac{1}{n_C} < \frac{1}{n}$ liegt nur Gas vor. Da z nach der Lösung in der Gas-Phase mit kleiner werdender Teilchendichte n bei fester Temperatur monoton abnimmt und somit auch $f_{\frac{5}{2}}^-(z)$, fällt der Druck stetig mit wachsendem spezifischen Volumen v .

Schauen wir uns auch noch das p, T -Diagramm an. Darin wird die Trennlinie zwischen Gas und Kondensat gegeben durch:

$$p_C(T) = c_1 * T^{\frac{5}{2}}$$

$$c_1 = k_B^{\frac{5}{2}} (2S+1) \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} f_{\frac{5}{2}}^-(1)$$

Weiter ist an der gefundenen p -Gleichung zu sehen, dass zu gegebenem T immer $p \leq p_C(T)$ gilt (was wir auch schon im p, v -Diagramm sahen). Wir erhalten also Abb. 16.13.

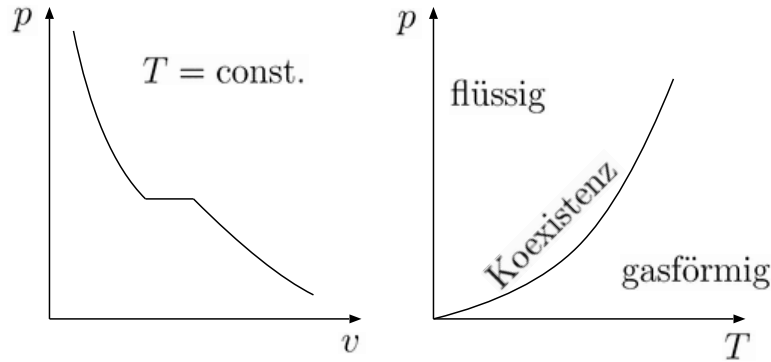


Abbildung 16.14: Verhalten des van-der-Waals-Gases

Bemerkungen:

- Es gibt kein Koexistenzgebiet mehr, sondern nur noch eine Koexistenzkurve.
- Oberhalb dieser Kurve existiert keine Phase, da $p(T) \leq p_C(T)$ ist.
- Die Koexistenzkurve sieht der des gasförmig-flüssig-Übergangs von Wasser zwar ähnlich, hat aber keinen kritischen Punkt.
- Im p, v -Diagramm verlaufen die Isothermen für $v \leq v_C$ komplett im Koexistenzgebiet, im Gegensatz z.B. zum van-der-Waals-Gas, wo das Koexistenzgebiet Gas-Flüssigkeit natürlich auch wieder verlassen wird. Bis zur (theoretischen) Kompression auf einen Punkt bleibt hier allerdings der Druck konstant, das Koexistenzgebiet wird nicht verlassen.

Aus der Tatsache, dass im p, v -Diagramm Isothermen für $v \leq v_C$ konstant sind, kann man direkt folgern, dass es im p, T -Diagramm lediglich eine Koexistenzkurve gibt. Das sieht man ein, wenn man im p, T -Diagramm bei einer Temperatur untersucht, welche Drücke auftreten. Für das Gas existieren alle Drücke p mit $p < p_C$, für das Kondensat gibt es aber nur den Druck p_C , auch wenn v zwischen 0 und v_C variiert wird. Wir erinnern uns an das van-der-Waals-Gas (Abb. 16.14). Leitet man aus dem p, v -Diagramm das p, T -Diagramm ab, so sieht man, dass auch Drücke größer als p_C vorkommen. Es gibt also offensichtlich ein Gebiet, wo nur die reine, flüssige Phase existiert.

Bestimmung von c_V : Wie bei allen bisher betrachteten Systemen wollen wir auch hier die spezifische Wärmekapazität (bei konstantem Druck) bestimmen.

Wir wissen:

$$\begin{aligned} c_V(T, V, N) &= \frac{T}{N} \frac{\partial S(T, V, N)}{\partial T} \Big|_{V, N} \\ &= T \frac{\partial}{\partial T} s(T, V, N) \Big|_{V, N} \end{aligned}$$

Weiter können wir S durch Ω_{gk} ausdrücken:

$$\begin{aligned} S(T, V, \mu) &= - \frac{\partial \Omega_{gk}(T, V, \mu)}{\partial T} \Big|_{V, \mu} \\ &= V \frac{\partial p(T, V, \mu)}{\partial T} \Big|_{V, \mu} \end{aligned}$$

Dabei wurde von der Euler-Relation $\Omega_{gk} = -pV$ Gebrauch gemacht. Wir bilden nun den thermodynamischen Limes von $s(T, V, \mu)$:

$$\begin{aligned} s(T, V, \mu) &= \lim_{N, V \rightarrow \infty, n = \text{const.}} \frac{1}{N} S(T, V, \mu) \\ &= \lim_{N, V \rightarrow \infty, n = \text{const.}} \frac{V}{N} \frac{\partial p(T, V, \mu)}{\partial T} \Big|_{V, \mu} \\ &= \lim_{N, V \rightarrow \infty, n = \text{const.}} \frac{1}{n} \frac{\partial p(T, \mu(T, n))}{\partial T} \Big|_{v = \frac{V}{N}, \mu} \end{aligned}$$

Ist $z(T, n)$ bekannt, so ist auch $\mu(T, n)$ bekannt, da $z = e^{\beta\mu}$ ist. Der thermodynamische Limes wird erst nach der Ableitung gebildet. Deshalb gilt für den Druck noch:

$$p = - (2S + 1) \frac{k_B T}{V} \ln(1 - z) + (2S + 1) \frac{k_B T}{\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}^-(z)$$

Berechnen wir nun $\frac{\partial p}{\partial T}$ (Achtung: z hängt auch noch von T ab!) und setzen das Ergebnis in die Gleichung für $s(T, n)$ ein, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} s(T, n) &= \lim_{N, V \rightarrow \infty, n = \text{const.}} - (2S + 1) \frac{k_B}{Vn} \left[\ln(1 - z) + \frac{z \ln z}{1 - z} \right] \\ &\quad + k_B \frac{2S + 1}{n \lambda_T^3} \left[\frac{5}{2} f_{\frac{5}{2}}^-(z) - f_{\frac{3}{2}}^-(z) \ln z \right] \end{aligned}$$

Dazu sollte noch einiges gesagt werden:

- Man sieht mit $f_{\frac{3}{2}}^-(z) = z \frac{\partial}{\partial z} f_{\frac{5}{2}}^-(z)$ nach etwas Rechnen ein, dass gilt:
 $T \frac{\partial}{\partial T} f_{\frac{5}{2}}^-(z) = -f_{\frac{3}{2}}^-(z) \ln z$.
- Wie man leicht nachrechnet, ist $\frac{\partial}{\partial T} T \lambda_T^{-3} = \frac{5}{2 \lambda_T^3}$.
- $T \frac{\partial}{\partial T} \ln(1 - z) = T \frac{\partial z}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial}{\partial z} \ln(1 - z) = \frac{z \ln z}{1 - z}$

Im Limes müssen wir $T > T_C$ und $T < T_C$ unterscheiden. Im Falle $T > T_C$ ist $z < 1$. Das heißt, $\ln(1 - z)$ ist endlich, ebenso wie $\frac{1}{1-z}$, und es folgt:

$$s(T, n) = k_B \frac{2S+1}{n\lambda_T^3} \left[\frac{5}{2} f_{\frac{5}{2}}^-(z) - f_{\frac{3}{2}}^-(z) \ln z \right]$$

Im Falle $T < T_C$ ist $z = 1$. Wir erinnern uns: Für $z \rightarrow 1$ geht $1 - z$ gegen Null wie $\frac{1}{V}$, d.h. $(1 - z) \propto \frac{1}{V}$. Außerdem geht $\ln z$ gegen Null. Somit fällt der erste Term erneut weg, und wir erhalten:

$$s(T, n) = \frac{5}{2} k_B \frac{2S+1}{n\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}^-(1)$$

Nun kann c_V für beide Fälle bestimmt werden.

$$c_V = T \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_n$$

Für $T > T_C$ gilt:

$$c_V = T \frac{\partial}{\partial T} \Big|_n \left\{ k_B \frac{2S+1}{n\lambda_T^3} \left[\frac{5}{2} f_{\frac{5}{2}}^-(z) - f_{\frac{3}{2}}^-(z) \ln z \right] \right\}$$

Oberhalb der kritischen Temperatur ist $n = \frac{2S+1}{\lambda_T^3} f_{\frac{3}{2}}^-(z)$ wegen $n_0 = 0$. Also können wir c_V umschreiben:

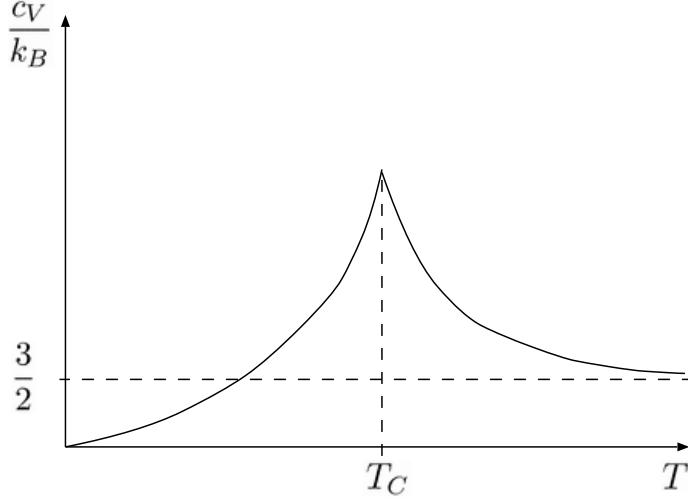
$$c_V = T \frac{\partial}{\partial T} \Big|_n \left\{ k_B \frac{2S+1}{n\lambda_T^3} * \frac{5}{2} f_{\frac{5}{2}}^-(z) - k_B \ln z \right\}$$

Wie man leicht nachrechnet, ist $T \frac{\partial}{\partial T} \lambda_T^{-3} = \frac{3}{2\lambda_T^3}$ sowie $T \frac{\partial}{\partial T} \ln z = -\ln z$. Wir erhalten also;

$$\begin{aligned} c_V &= k_B \left\{ \frac{2S+1}{n\lambda_T^3} * \frac{15}{4} f_{\frac{5}{2}}^-(z) - \frac{2S+1}{n\lambda_T^3} * \frac{5}{2} f_{\frac{3}{2}}^-(z) \ln z + \ln z \right\} \\ &= k_B \left\{ \frac{2S+1}{n\lambda_T^3} * \frac{15}{4} f_{\frac{5}{2}}^-(z) - \frac{5}{2} \ln z + \ln z \right\} \\ &= k_B \left\{ \frac{2S+1}{n\lambda_T^3} * \frac{15}{4} f_{\frac{5}{2}}^-(z) - \frac{3}{2} \ln z \right\} \end{aligned}$$

Der andere Fall ist $T < T_C$. Hier gilt:

$$\begin{aligned} c_V &= T \frac{\partial}{\partial T} \Big|_n \left[\frac{5}{2} k_B \frac{2S+1}{n\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}^-(1) \right] \\ &= \frac{15}{4} k_B \frac{2S+1}{n\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}^-(1) \end{aligned}$$

Abbildung 16.15: c_V -Verlauf des Bosegases

Zusammengefasst:

$$c_V = k_B \left\{ \frac{2S+1}{n\lambda_T^3} * \frac{15}{4} f_{\frac{5}{2}}^-(z) - \frac{3}{2} \ln z \right\} \text{ für } T > T_C$$

$$c_V = \frac{15}{4} k_B \frac{2S+1}{n\lambda_T^3} f_{\frac{5}{2}}^-(1) \text{ für } T < T_C$$

Da $\ln z$ gegen Null geht, wenn z gegen Eins geht, ist c_V also stetig beim Grenzübergang. Wir wollen nun die T -Abhängigkeit von c_V betrachten. Schauen wir uns zunächst den Bereich kleinerer Temperaturen an. Wie man sofort sieht, handelt es sich hier um eine $T^{\frac{3}{2}}$ -Kurve. Im Bereich größerer Temperaturen ist das Verhalten nicht so klar. Wir wissen aber aus früheren Betrachtungen, dass sich auch das Bosegas bei hohen Temperaturen dem klassischen Grenzfall von $\frac{3}{2}$ annähern wird. Das ungefähre Temperaturverhalten zeigt Abb. 16.15.

Bemerkungen:

- Aufgrund der Form von $c_V(T)$, die dem griechischen Buchstaben Λ ähnelt, nennt man T_C auch Λ -Punkt. Diese Kurve wurde experimentell für den He^4 -Übergang flüssig-suprafluid mit $T_\Lambda = 2,18\text{K}$ bestätigt. (He^4 zeigt bosonisches Verhalten, denn die Summe aller Spins ist ganzzahlig.) Ohne Wechselwirkung wäre $T_C(n) = 3,14\text{K}$. Bei He^4 tritt folglich keine ideale

Bose-Einstein-Kondensation auf, allerdings sind He^4 -Moleküle sicher auch keine idealen Bosonen wie in unserer Rechnung.

- Die c_V -Kurve kann man sich folgendermaßen erklären: Im Grundzustand sind die Atome vollkommen geordnet, die Entropie ist also Null. Mit dem zuvor gefundenen Zusammenhang zwischen $\frac{n_0}{n}$ und T lässt sich so erklären, warum $c_V(T=0) = 0$ ist. Denn für sehr kleine T ist $\frac{n_0}{n}$ immer noch praktisch Eins, so dass also sowohl die Entropie wie auch deren Änderung gerade Null ist. Damit ist c_V am absoluten Nullpunkt auch Null (s.a. Abb. 16.11).

Kapitel 17

Magnetismus

Wir verlassen nun die Beschreibung von Gasen und untersuchen als nächstes ein magnetisches System mit klassischen Methoden. Wir denken uns dabei einen Körper zusammengesetzt aus ausrichtbaren Elementarmagneten (“Spins”), deren Richtung (“Drehimpuls”) allgemein durch $\mathbf{S}$ gegeben sei. Die spinabhängige Hamilton-Funktion ist dann gegeben durch:

$$H(\mathbf{S}_1, \dots, \mathbf{S}_N) = -\frac{1}{2} \sum_{i,j, i \neq j} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - \mathbf{h} \sum_i \mathbf{S}_i$$
$$\text{mit } \mathbf{h} = \frac{1}{\hbar} g \mu_B \mathbf{B}_0$$

In J_{ij} stecken die Austauschintegrale, die letztendlich eine Art Kopplungskonstante der Spins darstellen. Der zweite Summand beschreibt gerade die Zeeman-Verschiebung. Es gibt nun drei Möglichkeiten, die Spinprodukte $\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j$ zu berechnen. Dazu:

$$\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j = \alpha S_{i,x} S_{j,x} + \beta S_{i,y} S_{j,y} + \gamma S_{i,z} S_{j,z}$$

- (i) Heisenberg-Modell: $\alpha = \beta = \gamma = 1$
- (ii) X-Y-Modell: $\alpha = \beta = 1, \gamma = 0$
- (iii) Ising-Modell: $\alpha = \beta = 0, \gamma = 1$

Wir betrachten im folgenden nur skalare Spins. *Ising* und *Lorenz* (1925) haben das folgende Modell zur Beschreibung des Ferromagnetismus vorgeschlagen:

Gegeben sei ein periodisches Gitter mit Gitterplätzen, deren Positionen durch $\mathbf{R}_n = a * (n_1, \dots, n_d)^T$ gegeben sind, wobei $1 \leq n_i \leq N$. Es handelt sich folglich

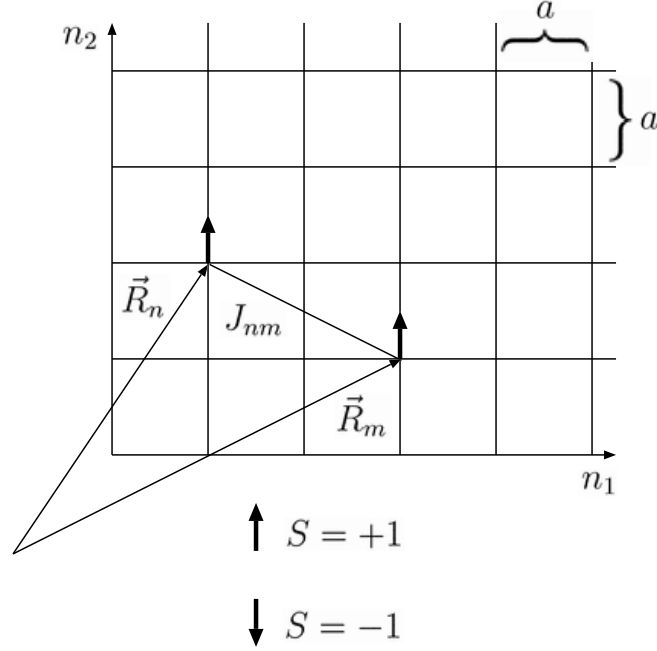


Abbildung 17.1: Illustration des Ising-Modells

um ein hyperkubisches Gitter mit Dimension d und Gitterkonstante a . An jedem Gitterplatz befindet sich ein skalarer Spin S_n , der nur die Werte $+1$ oder -1 annimmt. Der Wechselwirkungshamiltonian ist nun:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{n=m=1, n \neq m}^N J_{nm} S_n S_m - h \sum_{n=1}^N S_n$$

mit $h = g\mu_B B$

Dabei ist J_{nm} die Wechselwirkungskonstante zwischen den Spins an Gitterplatz m und n ; der zweite Term beschreibt wieder die Zeeman-Wechselwirkung mit einem äußeren Magnetfeld $\mathbf{B} = (0, 0, B)$. Der Faktor $\frac{1}{2}$ tritt auf, weil in der Summe sowohl J_{mn} als auch J_{nm} vorkommen und völlig identisch sind. Zur Veranschaulichung ist für $d = 2$ das Gitter gezeigt (Abb. 17.1).

17.1 Eindimensionales Ising-Modell mit reiner Nächste-Nachbar-Wechselwirkung

Wir wollen im Ising-Modell den Fall reiner Nächste-Nachbar-Wechselwirkung betrachten. Das heißt, J_{nm} ist J , wenn es sich bei m und n um zwei direkte Nachbarn handelt (d.h. die Verbindungslinie zwischen den beiden ist eine Gitterlinie, die keinen weiteren Gitterpunkt enthält), und Null, falls nicht. Wir betrachten nur den eindimensionalen Fall. Dann gilt:

$$J_{nm} = \begin{cases} J, & \text{falls } m = n \pm 1 \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}$$

Für die Hamiltonfunktion folgt dann:

$$H = -J \sum_{n=1}^N S_n S_{n+1} - h \sum_{n=1}^N S_n$$

Dabei mögen periodische Randbedingung, d.h. $S_{N+n} = S_n$ für alle n . Wir wollen nun eine erste einfache Analyse dieser Hamiltonfunktion durchführen.

Grundzustand für $B = 0$:

1.Fall: Ferromagnetische Wechselwirkung, $J > 0$. Der Grundzustand minimiert H , also gibt es folgende möglichen Grundzustandskonfigurationen:

↑↑↑↑↑↑

oder

↓↓↓↓↓↓

Der ferromagnetische Grundzustand ist also zweifach entartet. (Beachte: wegen $B = 0$ ist der zweite Term stets Null!)

2.Fall: Antiferromagnetische Wechselwirkung, $J < 0$. Der Grundzustand lautet dann

↑↓↑↓↑↓

oder

↓↑↓↑↓↑

Der antiferromagnetische Zustand ist also ebenfalls zweifach entartet.

Als nächstes wollen wir die thermodynamischen Eigenschaften des Systems untersuchen. Dazu gehen wir ins kanonische Ensemble. Wir müssen uns kurz überlegen, wie die Zustandssumme $Z_k = \text{Spur}(e^{-\beta H})$ in diesem Modell zu bestimmen ist. Wir müssen bei der Spurbildung über alle durch H gegebenen Energien summieren. Diese hängen aber nur von der Spin-Konfiguration $\{S_1, \dots, S_N\}$

ab. Das heißt, die Spur muss wie im quantenmechanischen Fall auch über alle möglichen Spin-Konfigurationen berechnet werden. Weiter gibt es zwischen den thermodynamischen Größen unseres Magneten und dem vormals betrachteten Gas folgende Analogien: T, μ und S finden wir auch im Magneten wieder, aber es macht wenig Sinn, einen Druck für den Magneten mit festen Gitterpunkten zu definieren. Stattdessen ist die Magnetisierung eine messbare Größe, so dass wir nun statt p hier M betrachten. Analog verschwindet V aus der Betrachtung und B nimmt die Stelle ein; wir können das Volumen des Kristalls nicht mehr verändern, wohl aber das äußere Magnetfeld. Da wir einen starren Kristall betrachten, gibt es keine Volumenarbeit $-pdV$ mehr, dafür aber Magnetisierungsarbeit $-MdB$. Wie man sieht, hängt H (und damit Z_k) nun nicht mehr von zwei extensiven und einer intensiven Größe ab (T, V, N), sondern von zwei intensiven und einer extensiven Größe (T, B, N). Somit erhalten wir für ein System mit den Spin-Werten $\pm\frac{1}{2}$:

$$\begin{aligned} Z_k(T, B, N) &= \text{Spur}(e^{-\beta H}) \\ &= \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} e^{-\beta H(S_1, \dots, S_N)} \end{aligned}$$

Zur Berechnung:

$$H(S_1, \dots, S_N) = \sum_{n=1}^N H_0(S_n, S_{n+1})$$

mit

$$H_0(S_n, S_{n+1}) := -JS_n S_{n+1} - \frac{h}{2}(S_n + S_{n+1})$$

Zum besseren Verständnis sollte man sich ins Gedächtnis rufen, dass $S_{N+1} = S_1$ gilt. Dann ist auch klar, warum im zweiten Term der Faktor $\frac{1}{2}$ notwendig ist: Man summiert ja im Endeffekt doppelt über alle S_n . Ohne die periodischen Randbedingungen hätten wir das nicht so umschreiben können. Auf der anderen Seite sieht man, dass man auf diese Weise nur an den Rändern einen Fehler macht, der für genügend große N zu vernachlässigen ist. Damit:

$$\begin{aligned} Z_k(T, B, N) &= \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} e^{-\beta \sum_{n=1}^N H_0(S_n, S_{n+1})} \\ &= \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} \prod_{n=1}^N e^{-\beta H_0(S_n, S_{n+1})} \end{aligned}$$

Die Zustandssumme lässt sich nun mit der Transfermatrixmethode berechnen. Wir definieren die Transfermatrix $\underline{T}$ durch:

$$\begin{aligned} (\underline{T})_{S, S'} &:= e^{-\beta H_0(S, S')} \\ S, S' &= \pm\frac{1}{2} \end{aligned}$$

$\underline{T}$ hat somit vier verschiedene Einträge, weil für S bzw. S' nur jeweils die Werte $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ möglich sind. Damit folgt:

$$\begin{aligned} Z_k(T, B, N) &= \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} e^{-\beta H_0(S_1, S_2)} \dots e^{-\beta H_0(S_{N-1}, S_N)} e^{-\beta H_0(S_N, S_1)} \\ &= \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \left[\sum_{S_2=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} T_{S_1, S_2} \dots T_{S_{N-1}, S_N} T_{S_N, S_1} \right] \\ &= \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \left[\sum_{S_2=\pm\frac{1}{2}} T_{S_1, S_2} \dots \left(\sum_{S_{N-1}=\pm\frac{1}{2}} T_{S_{N-2}, S_{N-1}} \left(\sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} T_{S_{N-1}, S_N} T_{S_N, S_1} \right) \right) \right] \end{aligned}$$

Bis hierhin haben wir nur die Klammern geschickt umgesetzt. Was haben wir erreicht? Nun, dazu schauen wir uns einmal die letzte Klammer an:

$$\sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} T_{S_{N-1}, S_N} T_{S_N, S_1}$$

Wir erinnern uns daran, wie die Matrixmultiplikation allgemein definiert ist. Wenn $A = BC$ ist, dann gilt (in Komponentenschreibweise):

$$A_{xz} = \sum_y B_{xy} C_{yz}$$

Wir erkennen also, dass es sich bei obigem Term um nichts anderes als eine Matrixmultiplikation handelt. Also folgt:

$$\sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} T_{S_{N-1}, S_N} T_{S_N, S_1} = (\underline{\underline{TT}})_{S_{N-1}, S_1}$$

Dies können wir wieder einsetzen:

$$Z_k(T, B, N) = \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \left[\sum_{S_2=\pm\frac{1}{2}} T_{S_1, S_2} \dots \left(\sum_{S_{N-1}=\pm\frac{1}{2}} T_{S_{N-2}, S_{N-1}} (\underline{\underline{TT}})_{S_{N-1}, S_1} \right) \right]$$

Und wieder steht dort das Produkt zweier Matrizen. Wir können also schreiben:

$$\begin{aligned} \sum_{S_{N-1}=\pm\frac{1}{2}} T_{S_{N-2}, S_{N-1}} (\underline{\underline{TT}})_{S_{N-1}, S_1} &= (\underline{\underline{T}} (\underline{\underline{TT}}))_{S_{N-2}, S_1} \\ &= (\underline{\underline{T^3}})_{S_{N-2}, S_1} \end{aligned}$$

Der letzte Umformungsschritt ist möglich, weil die Matrixmultiplikation assoziativ ist. Dieses Schema können wir nun immer weiter fortsetzen. Wir setzen den eben erhaltenen Term wieder in die Ausgangsformel ein, dort trifft er wieder auf ein T , man erhält $\underline{\underline{T^4}}$ usw. Dies wiederholt sich so oft, bis man auf die Summe

$\sum_{S_2=\pm\frac{1}{2}}$ trifft. Wir zählen kurz nach: Bei S_{N-2}, S_1 war die Potenz bereits 3, d.h. bei S_2, S_1 wird sie $N-1$ lauten:

$$\begin{aligned} Z_k(T, B, N) &= \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \left[\sum_{S_2=\pm\frac{1}{2}} T_{S_1, S_2} (\underline{T}^{N-1})_{S_2, S_1} \right] \\ &= \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} (\underline{T}^N)_{S_1, S_1} \end{aligned}$$

Den letzten Ausdruck kennen wir aber: Es handelt sich um die Spur der in den Klammern stehenden Matrix! Also:

$$Z_k(T, B, N) = \text{Spur}(\underline{T}^N)$$

Diese Spur muss nun berechnet werden, denn sonst nützt uns das Ergebnis, so elegant es auch aussieht, wenig. Dazu muss zunächst $\underline{T}^N$ bestimmt werden. Zunächst berechnen wir dafür $\underline{T}$. Die vier Matrixelemente erhalten wir, indem wir für S und S' jeweils $\pm\frac{1}{2}$ einsetzen. Links oben sei $S = S' = +\frac{1}{2}$. Dann erhalten wir:

$$\begin{aligned} \underline{T} &= \begin{pmatrix} e^{-\beta H_0(+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2})} & e^{-\beta H_0(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})} \\ e^{-\beta H_0(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})} & e^{-\beta H_0(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} e^{\beta\frac{J}{4} + \beta\frac{h}{2}} & e^{-\beta\frac{J}{4}} \\ e^{-\beta\frac{J}{4}} & e^{\beta\frac{J}{4} - \beta\frac{h}{2}} \end{pmatrix} \\ &= e^{\beta\frac{J}{4}} \begin{pmatrix} e^{\beta\frac{h}{2}} & e^{-\beta\frac{J}{2}} \\ e^{-\beta\frac{J}{2}} & e^{-\beta\frac{h}{2}} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Dies ist von der Form $\underline{T} = c * A$, wobei c ein konstanter Faktor ist. Seien λ'_1 und λ'_2 die Eigenwerte von A , dann sind $c\lambda'_1 = \lambda_1$ und $c\lambda'_2 = \lambda_2$ die Eigenwerte von $\underline{T}$. (Das sieht man leicht: Aus $A\mathbf{x} = \mathbf{ex}$ folgt $cA\mathbf{x} = c\mathbf{ex}$.) Die Eigenwerte der Matrix lassen sich leicht berechnen; sie sind die Lösungen des charakteristischen Polynoms

$$(e^{\beta\frac{h}{2}} - \lambda') (e^{-\beta\frac{h}{2}} - \lambda') - e^{-\beta J} = 0$$

Man erhält also:

$$\begin{aligned} \lambda'_{1,2} &= \frac{e^{-\beta\frac{h}{2}} + e^{\beta\frac{h}{2}}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{e^{-\beta\frac{h}{2}} + e^{\beta\frac{h}{2}}}{2}\right)^2 + e^{-\beta J} - 1} \\ &= \cosh\left(\beta\frac{h}{2}\right) \pm \sqrt{\cosh^2\left(\beta\frac{h}{2}\right) + e^{-\beta J} - 1} \end{aligned}$$

Die Eigenwerte von $\underline{T}$ sind somit dieselben, nur noch mit $e^{\beta\frac{J}{4}}$ multipliziert. Ferner sehen wir: Wenn $J > 0$, dann sind beide Eigenwerte positiv (weil $e^{-\beta J} - 1$

kleiner als Null ist), ansonsten ist einer der beiden Eigenwerte negativ. Alle Eigenwerte sind reell, denn $\cosh^2(\beta \frac{h}{2})$ wird nie kleiner als Eins, weil $\cosh x$ selbst nie kleiner als Eins wird. Der Satz, dass eine reelle, symmetrische Matrix reelle Eigenwerte hat, gilt allerdings auch allgemein.

Bleiben wir zunächst bei etwas allgemeineren Aussagen, um unsere Formeln weiter zu vereinfachen. Wir können unsere Matrix $\underline{\underline{T}}$ diagonalisieren:

$$\begin{aligned}\underline{\underline{M}}^{-1}\underline{\underline{T}}\underline{\underline{M}} &= \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} \\ &= \underline{\underline{\Lambda}}\end{aligned}$$

bzw.

$$\underline{\underline{M}}\underline{\underline{\Lambda}}\underline{\underline{M}}^{-1} = \underline{\underline{T}}$$

Somit:

$$\begin{aligned}Z_k(T, B, N) &= \text{Spur}(\underline{\underline{T}}^N) \\ &= \text{Spur}((\underline{\underline{M}}\underline{\underline{\Lambda}}\underline{\underline{M}}^{-1})^N) \\ &= \text{Spur}(\underline{\underline{M}}\underline{\underline{\Lambda}}^N\underline{\underline{M}}^{-1})\end{aligned}$$

Logisch: Schreibt man $(\underline{\underline{M}}\underline{\underline{\Lambda}}\underline{\underline{M}}^{-1})^N$ aus, so sieht man, dass immer ein $\underline{\underline{M}}$ auf ein $\underline{\underline{M}}^{-1}$ folgt und sich gegenseitig aufhebt. Ferner darf man in der Spur zyklisch vertauschen ($\text{Spur}(ABC) = \text{Spur}(BCA) = \text{Spur}(CAB)$, hier nicht bewiesen), so dass man erhält:

$$\begin{aligned}Z_k(T, B, N) &= \text{Spur}(\underline{\underline{\Lambda}}^N \underline{\underline{M}}^{-1} \underline{\underline{M}}) \\ &= \text{Spur}(\underline{\underline{\Lambda}}^N) \\ &= \text{Spur}\left(\begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}^N\right)\end{aligned}$$

Diagonalmatrizen sind aber immer sehr praktisch. Wie man sofort einsieht, gilt:

$$\begin{pmatrix} a & 0 \\ 0 & b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c & 0 \\ 0 & d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} ac & 0 \\ 0 & bd \end{pmatrix}$$

Also:

$$\begin{aligned}Z_k(T, B, N) &= \text{Spur} \begin{pmatrix} \lambda_1^N & 0 \\ 0 & \lambda_2^N \end{pmatrix} \\ &= \lambda_1^N + \lambda_2^N\end{aligned}$$

Wir halten also fest:

$$Z_k(T, B, N) = \lambda_1^N + \lambda_2^N$$

Wir können an dieser Stelle zwar λ_1 bzw. λ_2 einsetzen, aber das Ergebnis würde äußerst unübersichtlich werden. Daher wollen wir dies zunächst nicht tun. Stattdessen berechnen wir nun die freie Energie (wir befinden uns ja im kanonischen Ensemble):

$$\begin{aligned}
 F_k(T, B, N) &= -\frac{1}{\beta} \ln Z_k(T, B, N) \\
 &= -\frac{1}{\beta} \ln (\lambda_1^N + \lambda_2^N) \\
 &= -\frac{1}{\beta} \ln \left[\lambda_1^N \left(1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N \right) \right] \\
 &= -\frac{1}{\beta} N \ln \lambda_1 - \frac{1}{\beta} \ln \left[1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N \right]
 \end{aligned}$$

Wir können dies nun geschickt vereinfachen. Wie man leicht sieht, sind die beiden Eigenwerte für $J > 0$ bzw. $J < 0$ verschieden. Für $J > 0$ sind beide Eigenwerte positiv, d.h. wir können o.B.d.A. $\lambda_1 > \lambda_2$ setzen. Für $J < 0$ sind die Eigenwerte sicher auch betragsmäßig verschieden, so dass o.B.d.A. $|\lambda_1| > |\lambda_2|$ und auch $\lambda_1 > \lambda_2$ gilt. In beiden Fällen geht somit für sehr große

N , was hier sicherlich vorliegt, $\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N$ gegen Null. Der zweite Term verschwindet also; die freie Energie wird (im Limes $N \rightarrow \infty$) komplett durch den größeren der beiden Eigenwerte bestimmt.

$$F(T, B, N) = -\frac{1}{\beta} N \ln \lambda_1(T, B)$$

Bemerkung: Für den Fall, dass beide Eigenwerte gleich sind, erhält man

$$F(T, B, N) = -\frac{1}{\beta} N \ln \lambda_1 - \frac{1}{\beta} \ln 2$$

Allerdings muss dazu der Term $\sqrt{\cosh^2(\beta \frac{h}{2}) + e^{-\beta J} - 1}$ gleich Null sein. Dies ist aber nur möglich, wenn $J \rightarrow \infty$ gilt und zugleich $h = 0$, d.h. $B = 0$ gilt. Dann sind beide Eigenwerte gleich Eins, und die Zustandssumme lautet $Z_k = 2$. Das war auch zu erwarten: Bei unendlich starker Kopplung ohne Beeinflussung durch ein äußeres Feld sind genau zwei Zustände möglich: Entweder sind alle Spins positiv oder alle negativ.

Für den Fall $J = 0$ und $B = 0$ erhält man die Eigenwerte $\lambda_1 = 2$ und $\lambda_2 = 0$, d.h. die Zustandssumme lautet $Z_k = 2^N$. Auch dies ist keine Überraschung: Ohne irgendeine Wechselwirkung sind alle beliebigen Einstellungen möglich, d.h. zwei pro Gitterpunkt oder insgesamt 2^N .

Da wir nun wissen, dass nur der größere beider Eigenwerte eine Rolle spielt, wollen wir diesen nochmals explizit angeben. Es handelt sich hierbei um den Term mit positivem Vorzeichen vor der Wurzel, d.h.

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= e^{\beta \frac{J}{4}} \left[\cosh \left(\beta \frac{h}{2} \right) + \sqrt{\cosh^2 \left(\beta \frac{h}{2} \right) + e^{-\beta J} - 1} \right] \\ &= e^{\beta \frac{J}{4}} \cosh \left(\beta \frac{h}{2} \right) + \sqrt{e^{\beta \frac{J}{2}} \sinh^2 \left(\beta \frac{h}{2} \right) + e^{-\beta \frac{J}{2}}}\end{aligned}$$

wegen $\cosh^2 x - \sinh^2 x = 1$. Damit ist $F(T, B, N)$ bestimmt, und wir können wichtige Größen wie Magnetisierung, Nullfeldsuszeptibilität, spezifische Wärme usw. ableiten.

$$F(T, B, N) = -\frac{1}{\beta} N \ln \left[e^{\beta \frac{J}{4}} \cosh \left(\beta \frac{h}{2} \right) + \sqrt{e^{\beta \frac{J}{2}} \sinh^2 \left(\beta \frac{h}{2} \right) + e^{-\beta \frac{J}{2}}} \right]$$

Magnetisierung: Als erstes wollen wir nun die Magnetisierung, die ein Maß für die Ausrichtung der Spins im System ist, berechnen. M ist die Magnetisierung und $m = \frac{M}{N}$ die Magnetisierung pro Teilchen, die in Einheiten von $g\mu_B$ angegeben wird. Wir berechnen m im thermodynamischen Limes ($N \rightarrow \infty$, Gitterkonstante a konstant):

$$\begin{aligned}m &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \langle S_n \rangle \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \text{Spur}(S_n \rho_k)\end{aligned}$$

So war allgemein der Erwartungswert definiert. Wir erinnern uns:

$$\rho_k = \frac{1}{Z_k} e^{-\beta H}$$

Also folgt:

$$\begin{aligned}m &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \text{Spur} \left(S_n \frac{1}{Z_k} e^{-\beta H} \right) \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N Z_k} \text{Spur} \left[\sum_{n=1}^N \left(S_n e^{-\beta \sum_{l=1}^N H_0(S_l, S_{l+1})} \right) \right]\end{aligned}$$

Summe und Spur darf man vertauschen, wie man anhand der Additionsregeln für Matrizen sofort sieht.

$$m = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N Z_k} \text{Spur} \left[\sum_{n=1}^N \left(S_n e^{\beta \sum_{l=1}^N (J S_l S_{l+1} + \frac{h}{2} (S_l + S_{l+1}))} \right) \right]$$

Wegen der periodischen Randbedingungen ist $\sum_{l=1}^N \frac{h}{2} S_l = \sum_{l=1}^N \frac{h}{2} S_{l+1}$, d.h. es gilt:

$$m = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{NZ_k} \text{Spur} \left[\sum_{n=1}^N \left(S_n e^{\beta \sum_{l=1}^N (JS_l S_{l+1} + h S_l)} \right) \right]$$

Da in $e^{\beta \sum_{l=1}^N JS_l S_{l+1} + h S_l}$ keine n -Abhängigkeit vorkommt, gilt:

$$m = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{NZ_k} \text{Spur} \left[\left(\sum_{n=1}^N S_n \right) e^{\beta J \sum_{l=1}^N (S_l S_{l+1})} e^{\beta h \sum_{l=1}^N (S_l)} \right]$$

Das können wir umschreiben durch Ableiten nach h (wobei T konstant bleibt):

$$\begin{aligned} m &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{NZ_k} \text{Spur} \left[\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h} \left\{ e^{\beta J \sum_{l=1}^N (S_l S_{l+1})} e^{\beta h \sum_{l=1}^N (S_l)} \right\} \right] \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{NZ_k} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h} \text{Spur} \left[e^{\beta J \sum_{l=1}^N (S_l S_{l+1})} e^{\beta h \sum_{l=1}^N (S_l)} \right] \end{aligned}$$

Auch Ableitung und Spurbildung vertauschen.

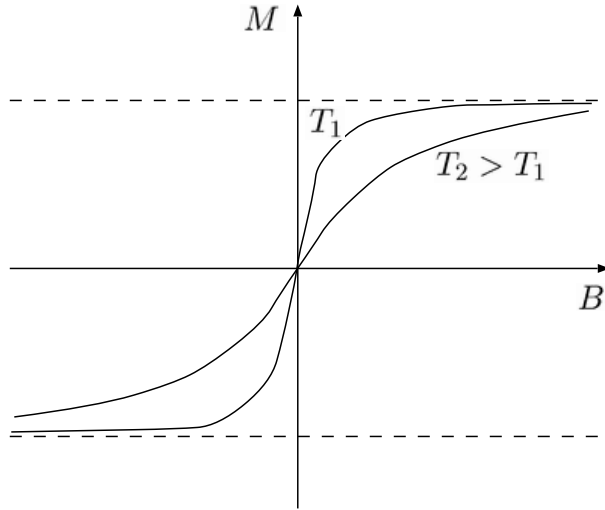
$$\begin{aligned} m &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{NZ_k} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h} \text{Spur} [e^{-\beta H}] \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{NZ_k} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h} Z_k \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N\beta} \frac{\partial}{\partial h} \ln(Z_k) \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N\beta} \frac{\partial}{\partial h} (-\beta F(T, B, N)) \end{aligned}$$

h hängt nicht von T ab. Also erhalten wir schließlich:

$$\begin{aligned} m &= -\frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial h} F(T, B, N) \\ &= -\frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial h} \left(-\frac{1}{\beta} N \ln \lambda_1 \right) \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h} (\ln \lambda_1) \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{1}{\lambda_1} \frac{\partial \lambda_1}{\partial h} \end{aligned}$$

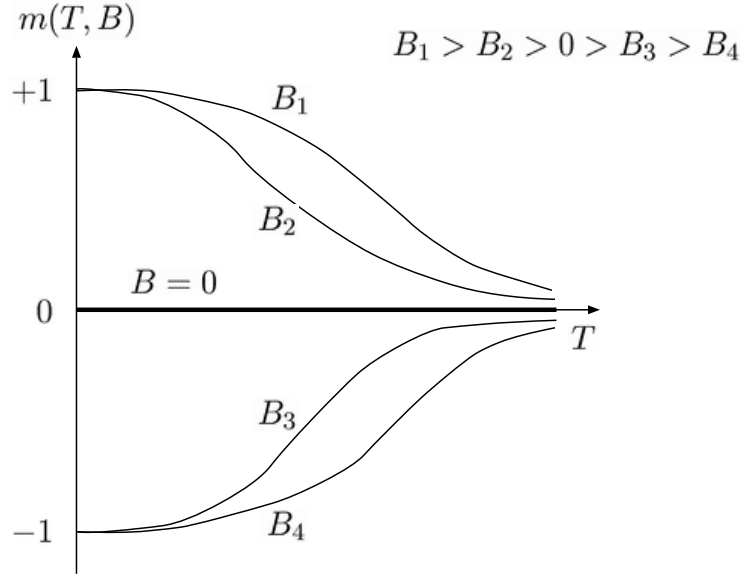
Dies muss man nun ausrechnen, was etwas länglich ist, aber nicht schwierig.
Man erhält schließlich:

$$m = \frac{\sinh\left(\beta \frac{h}{2}\right) e^{\beta \frac{J}{2}}}{2\sqrt{1 + \left(\sinh\left(\beta \frac{h}{2}\right) e^{\beta \frac{J}{2}}\right)^2}}$$

Abbildung 17.2: $M(B)$ -Kurve des Paramagneten

Bemerkung: Für endliche Temperaturen ($T > 0$) verschwindet das magnetische Moment (die Magnetisierung) beim Abschalten des Feldes ($B = 0$), denn der $\sinh x$ ist für $x = 0$ ebenfalls Null. Da bei $B = 0$ keine Magnetisierung vorliegt, handelt es sich um einen *Paramagneten*. Es gibt bei endlichen Temperaturen also keinen Phasenübergang vom Para- zum Ferro- oder Antiferromagneten. Trägt man $M = Nm(T, B)$ gegen B auf, so erhält man Abb. 17.2. Man sieht anhand der Formel für m , dass m gegen die Grenzwerte $\pm \frac{1}{2}$ geht. Denn die Gleichung ist von der Art $\frac{x}{2\sqrt{1+x^2}}$; geht aber x betragsmäßig gegen unendlich, kann man die Eins unter der Wurzel vernachlässigen und erhält je nach Vorzeichen $+\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$. (Dass die Kurve streng monoton ist, kann durch Bilden der Ableitung nachgewiesen werden, darauf wollen wir hier aber verzichten.) Das Ergebnis war allerdings zu erwarten, schließlich ist die maximal mögliche Magnetisierung die Ausrichtung aller Spins in eine Richtung, d.h. alle Spins tragen zur Magnetisierung denselben Wert bei.

Trägt man die T -Abhängigkeit für ferromagnetische Kopplung ($J > 0$) auf, so ergibt sich Abb. 17.3. Das Ergebnis ist durchaus interessant. Für große T geht für beliebige Felder die Magnetisierung gegen Null. Das erscheint auch logisch: die thermische Bewegung zerstört die Ausrichtung der Spins nach dem äußeren Feld. Wenn die Teilchen stark thermisch angeregt sind, wird sie ein verhältnismäßig schwaches äußeres Magnetfeld wenig kümmern. Für T gegen Null richtet sich die Magnetisierung nach der Richtung des äußeren Magnetfeldes. Dies ist der umgekehrte Effekt: Ist (praktisch) keine thermische Energie vorhanden, werden die Spins von dem einzigen beeinflusst, was da ist: dem Magnetfeld. Und richten sich damit alle entlang des Magnetfeldes aus. Eine Sonderstellung nimmt $B =$

Abbildung 17.3: $m(T)$ -Kurve des Paramagneten

0 ein, denn hier ist ja keine Vorzugsrichtung auszumachen. Die Spins werden sich also rein zufällig anordnen, und bei einer großen Zahl ist nicht mit einer nennenswerten Nettomagnetisierung (pro Teilchen) zu rechnen.

Zu beachten ist auch, dass die beiden Limites $B \rightarrow \pm 0$ und $T \rightarrow 0$ *nicht* vertauschen! Lässt man zunächst die Temperatur gegen Null gehen, so “friert” die Magnetisierung ein. Eine Erniedrigung des Betrags des B -Feldes bewirkt nun nichts mehr, weil die Grundausrichtung der Spins erhalten bleibt. Selbst bei $B = 0$ gibt es für die Spins keinen Grund, sich irgendwie anders auszurichten, der Grenzwert bleibt $m = \pm \frac{1}{2}$. Lässt man hingegen zunächst B gegen Null gehen, so geht auch die Magnetisierung gegen Null, weil die thermische Bewegung alle spontanen Ausrichtungen zerstört. Lässt man dann T gegen Null gehen, so ist keine Magnetisierung mehr da, die einfrieren könnte, der Grenzwert bleibt Null.

Isotherme Nullfeldsuszeptibilität $\chi_T(T, B = 0)$: Wir stellen uns nun die Frage, wie sich die Magnetisierung beim Einschalten eines äußeren Feldes ändert. Die isotherme Nullfeldsuszeptibilität ist definiert als

$$\chi_T(T, B = 0) = \left. \frac{\partial m(T, B)}{\partial B} \right|_T(T, B = 0)$$

Sie gibt an, wie sich die Magnetisierung (pro Teilchen) in Abhängigkeit von der Änderung des Magnetfelds verhält, wobei wir hier nur $B = 0$ betrachten, d.h. aus dem Nullfeld heraus. Die Temperatur bleibt dabei konstant. Wir berechnen dies, wobei wir bedenken, dass $\frac{\partial}{\partial B} = \frac{\partial h}{\partial B} \frac{\partial}{\partial h} = g\mu_B \frac{\partial}{\partial h}$ ist. Nach etwas Rechnerei (nach dem Ableiten sofort $B = 0$ einsetzen hilft beträchtlich!) erhält man dann:

$$\chi_T(T, B = 0) = \frac{g\mu_B}{4k_B T} e^{\beta \frac{J}{2}}$$

Zu beachten ist, dass ein Faktor $g\mu_B$ noch fehlt, den wir weggelassen hatten, damit m einheitenlos wurde. Wir sehen sofort, dass $\chi_T(T, B = 0)$ für $T \rightarrow 0$ (und ferromagnetische Kopplung) divergiert. Das ist genau das Phänomen, was wir bereits zuvor beobachtet haben: Schaltet man bei $T = 0$ das Magnetfeld an, führt dies sofort zu einer maximalen Magnetisierung, was zur Divergenz von $\chi_T(T \rightarrow 0, B = 0)$ führt. Für hohe Temperaturen wird das System immer unempfindlicher gegenüber Magnetfeld-Änderungen, folgerichtig geht $\chi_T(T, B = 0)$ für große T gegen Null.

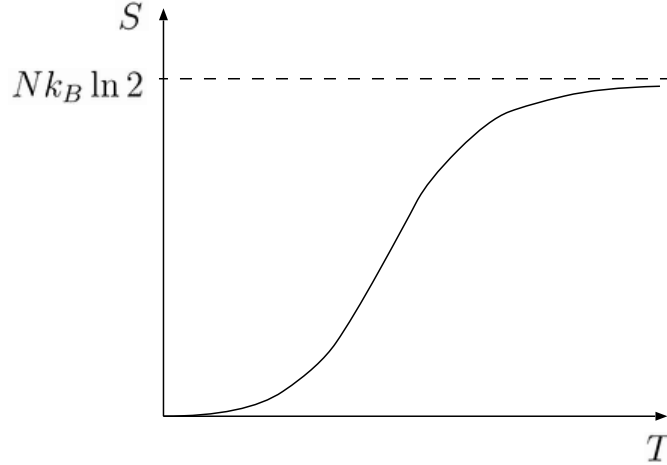
Entropie: Wir betrachten nur die Entropie für das Nullfeld.

$$\begin{aligned} S(B = 0) &= -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{B=0} \\ &= -\frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial F(B = 0)}{\partial \beta} \end{aligned}$$

Dies erleichtert uns die Aufgabe ganz gewaltig. Weil wir nach T ableiten und B somit ohnehin festhalten, können wir B (und daher auch h) auch gleich auf Null setzen und dann ableiten. Also:

$$\begin{aligned} S(B = 0) &= \frac{1}{k_B T^2} * (-N) \frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ \frac{1}{\beta} \ln \left[e^{\beta \frac{J}{4}} \left(1 + e^{-\beta \frac{J}{2}} \right) \right] \right\} \\ &= -N k_B \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ \frac{1}{\beta} \ln \left[e^{\beta \frac{J}{4}} + e^{-\beta \frac{J}{4}} \right] \right\} \\ &= -N k_B \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ \frac{1}{\beta} \ln \left[2 \cosh \left(\beta \frac{J}{4} \right) \right] \right\} \\ &= -N k_B \beta^2 \left\{ -\frac{1}{\beta^2} \ln \left[2 \cosh \left(\beta \frac{J}{4} \right) \right] + \frac{1}{\beta} \frac{2 \sinh \left(\beta \frac{J}{4} \right) \frac{J}{4}}{2 \cosh \left(\beta \frac{J}{4} \right)} \right\} \\ &= N k_B \left[\ln \left(2 \cosh \left(\beta \frac{J}{4} \right) \right) - \frac{\beta J}{4} \tanh \left(\beta \frac{J}{4} \right) \right] \end{aligned}$$

Für $T \rightarrow 0$, d.h. $\beta \rightarrow \infty$ kann man $2 \cosh \left(\beta \frac{J}{4} \right)$ ersetzen durch $e^{\beta \frac{J}{4}}$ und $\tanh \left(\beta \frac{J}{4} \right)$ durch Eins. Wie man nun leicht sieht, geht die Entropie gegen Null, falls T gegen Null geht. Beruhigend, denn genau dies sollte die Entropie tun. Auch ist das Ergebnis wieder streng monoton steigend in T (einfach das soeben

Abbildung 17.4: $S(T)$ im Nullfeld

erhaltene Ergebnis nochmals nach T ableiten, die Ableitung ist stets größer als Null). Dies muss auch so sein, schließlich handelt es sich hier um die Entropie, die bei steigender Temperatur sicher nicht abnehmen wird. Folglich wird der Grenzwert für $T \rightarrow \infty$, d.h. $\beta \rightarrow 0$ erreicht. Weil $\tanh 0 = 0$ und $\cosh 0 = 1$ gilt, ist der Maximalwert der Entropie offensichtlich

$$\begin{aligned} S_{max}(B=0) &= Nk_B \ln 2 \\ &= k_B \ln 2^N \end{aligned}$$

Dies entspricht einer völligen Zufallsverteilung, bei der im Mittel genauso viele Spins nach oben wie nach unten zeigen. Aber in dem Ergebnis erkennen wir etwas wieder: Die Zustandssumme der völligen Zufallsverteilung war 2^N (Anzahl aller Möglichkeiten). Und wir wissen, dass gilt:

$$S_{mk} = k_B \ln Z_{mk}$$

Das ist aber genau das Ergebnis, was wir hier in der Rechnung mit kanonischem Ensemble erhalten haben! Im thermodynamischen Limes (wir hatten ja eine sehr große Teilchenzahl N angenommen, um auf die Zustandssumme und damit auch auf alle folgenden Ergebnisse zu kommen!) liefern die verschiedenen Ensembles dieselben Ergebnisse, was wir hier eindrucksvoll sehen. (Zur Visualisierung s. Abb. 17.4)

Wärmekapazität c_B : Dies zu berechnen, hat ja inzwischen schon fast Tradition. Man beachte allerdings, dass hier V durch B ersetzt wurde. Auch hier

betrachten wir nur wieder das Nullfeld. Dann können wir die Wärmekapazität direkt aus dem Ergebnis für die Entropie bestimmen. Wir rechnen:

$$\frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{B=0} = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} (S(B=0))$$

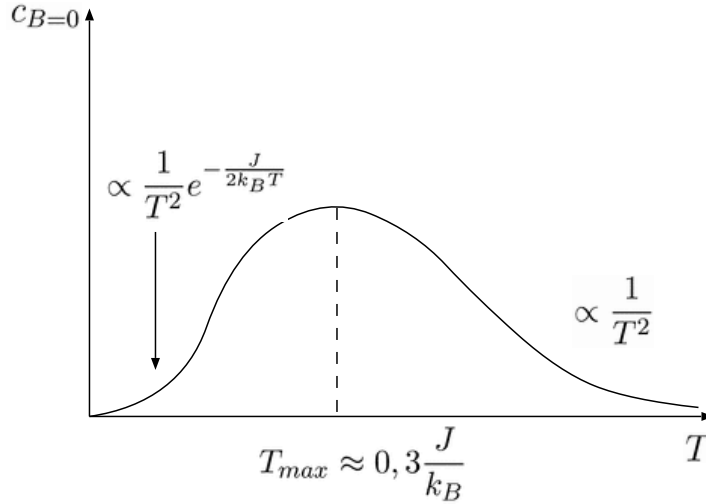
Das gleiche Verfahren wie vorher: Wir setzen sofort B auf Null.

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{B=0} &= -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ N k_B \left[\ln \left(2 \cosh \left(\beta \frac{J}{4} \right) \right) - \frac{\beta J}{4} \tanh \left(\beta \frac{J}{4} \right) \right] \right\} \\ &= -N k_B^2 \beta^2 \left\{ \frac{2 \sinh \left(\beta \frac{J}{4} \right) \frac{J}{4}}{2 \cosh \left(\beta \frac{J}{4} \right)} - \frac{J}{4} \tanh \left(\beta \frac{J}{4} \right) - \frac{\beta J^2}{16} \frac{1}{\cosh^2 \left(\beta \frac{J}{4} \right)} \right\} \\ &= -N k_B^2 \beta^2 \left\{ \frac{J}{4} \tanh \left(\beta \frac{J}{4} \right) - \frac{J}{4} \tanh \left(\beta \frac{J}{4} \right) - \frac{\beta J^2}{16} \frac{1}{\cosh^2 \left(\beta \frac{J}{4} \right)} \right\} \\ &= \frac{N k_B^2 \beta^3 J^2}{16 \cosh^2 \left(\beta \frac{J}{4} \right)} \end{aligned}$$

Dieser Term ist auf jeden Fall größer Null, womit die Behauptung nachgewiesen wäre, dass $S(T)$ streng monoton mit T steigt.

$$\begin{aligned} c_{B=0}(T) &= \frac{T}{N} \frac{\partial S}{\partial T} \\ &= \frac{1}{N k_B \beta} \left[\frac{N k_B^2 \beta^3 J^2}{16 \cosh^2 \left(\beta \frac{J}{4} \right)} \right] \\ &= \frac{k_B \beta^2 J^2}{16 \cosh^2 \left(\beta \frac{J}{4} \right)} \\ &= k_B \frac{\left(\beta \frac{J}{4} \right)^2}{\cosh^2 \left(\beta \frac{J}{4} \right)} \end{aligned}$$

Das Ergebnis sehen wir in Abb. 17.5. Wichtig ist, dass $c_{B=0}(T)$ für $T \rightarrow 0$ auch wieder gegen Null geht, damit der dritte Hauptsatz erfüllt ist. Dies ist auch der Fall, denn $\cosh^2 \left(\beta \frac{J}{4} \right)$ verhält sich für große β wie $e^{\beta \frac{J}{2}}$, und das geht eindeutig schneller gegen unendlich als $\left(\beta \frac{J}{4} \right)^2$. Der Anstieg für kleine T verläuft somit proportional zu $\frac{1}{T^2} e^{-\frac{J}{2k_B T}}$. Das Maximum der Kurve erhält man durch Ableiten von $c_{B=0}(T)$ nach T und Null setzen; wie man leicht nachrechnet, erhält man somit $\frac{J}{4k_B T} = \coth \left(\frac{J}{4k_B T} \right)$. Diese Gleichung hat keine analytische Lösung, man erhält aber für T_{max} numerisch den Wert $T_{max} \approx 0,3 \frac{J}{k_B}$. Für große T ist der cosh in etwa Eins, so dass man ein Verhalten proportional zu $\frac{1}{T^2}$ beobachten kann. Die Tatsache, dass für $T \rightarrow \infty$ $c_{B=0}(T)$ gegen Null geht, haben wir

Abbildung 17.5: $c_{B=0}(T)$ beim Paramagneten

bei Gasen nicht beobachtet. Dieser Effekt hängt beim Magneten mit der Maximalität der Entropie zusammen. Klar: “Schlimmer” als eine völlig willkürliche Verteilung der Spins kann es ja nicht kommen. Da die Wärmekapazität aber die Änderung der Entropie beschreibt, wird sie für große Temperaturen immer kleiner.

Die Korrelationsfunktion: In kritischen Bereichen, also Bereichen, wo Phasenübergänge auftreten, bietet die Korrelationsfunktion tiefere Einblicke. Wir demonstrieren das hier anhand der Spin-Spin-Korrelationsfunktion für das Ising-Modell. Wir betrachten zunächst die Fluktuation

$$\delta S_n := S_n - \langle S_n \rangle$$

Dies ist lediglich die Abweichung vom Mittelwert. Die Korrelationsfunktion $K_{n,m}(T, B)$ ist dann:

$$K_{n,m}(T, B) := \langle \delta S_n \delta S_m \rangle$$

Es gilt nun:

$$\begin{aligned} K_{n,m}(T, B) &= \langle \delta S_n \delta S_m \rangle \\ &= \langle (S_n - \langle S_n \rangle) (S_m - \langle S_m \rangle) \rangle \\ &= \langle S_n S_m - S_n \langle S_m \rangle - S_m \langle S_n \rangle + \langle S_n \rangle \langle S_m \rangle \rangle \\ &= \langle S_n S_m \rangle - \langle S_n \rangle \langle S_m \rangle \end{aligned}$$

Der letzte Schritt ist deshalb durchführbar, weil $\langle S_n \rangle$ bereits eine Zahl ist; der Erwartungswert einer Konstante ist aber natürlich diese Konstante selbst. Daher ist $\langle S_n \langle S_m \rangle \rangle = \langle S_n \rangle \langle S_m \rangle$. Also:

$$K_{n,m}(T, B) = \langle S_n S_m \rangle - \langle S_n \rangle \langle S_m \rangle$$

Die Korrelationsfunktion macht Aussagen darüber, wie stark eine physikalische Größe (hier der Spin) über das System hinweg korreliert ist. Angenommen, S_m und S_n haben keine Korrelation. Dann sind die Erwartungswerte voneinander unabhängig, und der Erwartungswert des Produktes ist gleich dem Produkt der Erwartungswerte (was hier nicht bewiesen werden soll, aber in (beinahe) jedem Statistik-Buch steht)

$$\langle S_n S_m \rangle = \langle S_n \rangle \langle S_m \rangle$$

und die Korrelationsfunktion ist Null. Liegt umgekehrt Korrelation vor, so ist $K_{n,m} \neq 0$. Im Extremfall ist $S_n = S_m$ (volle Korrelation). Dann gilt:

$$K_{n,m}(T, B) = \langle S_n^2 \rangle - \langle S_n \rangle^2$$

$K_{n,m}$ beschreibt somit gerade die Varianz von S_n (auch den Beweis, dass dies die Varianz ist findet man in jedem Statistik-Buch, falls man dies nicht selbst nachrechnen möchte). Starke Korrelation tritt allgemein immer bei Phasenübergängen auf.

Wenn kein äußeres Magnetfeld anliegt, sind die Spins gleichmäßig verteilt, so dass die Scharmittel $\langle S_n \rangle$ und $\langle S_m \rangle$ verschwinden (im Mittel wird man keine nennenswerte Magnetisierung finden). Damit sieht die Korrelationsfunktion folgendermaßen aus:

$$K_{n,m}(T, B = 0) = \langle S_n S_m \rangle$$

Dies kann auch über die Spur ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} K_{n,m}(T, B = 0) &= \langle S_n S_m \rangle \\ &= \frac{1}{Z_k(B = 0)} \text{Spur} \{ S_n S_m \rho_k(B = 0) \} \\ &= \frac{1}{Z_k(B = 0)} \text{Spur} \left\{ S_n S_m e^{\beta J \sum_{i=1}^N S_i S_{i+1}} \right\} \\ &= \frac{1}{Z_k(B = 0)} \sum_{S_1 = \pm \frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N = \pm \frac{1}{2}} \left\{ S_n S_m e^{\beta J \sum_{i=1}^N S_i S_{i+1}} \right\} \end{aligned}$$

Wie wir mit diesem Ausdruck verfahren, wissen wir aber schon: Transfermatrixmethode. Allerdings muss diesmal der Tatsache Rechnung getragen werden, dass

in der letzten Klammer noch $S_n S_m$ steht. Deswegen wird die Transfermatrix-methode leicht modifiziert. Zunächst ist die Transfermatrix $\underline{T}$ hier offensichtlich definiert durch:

$$T_{S,S'} = e^{\beta J S S'}$$

Ferner benötigen wir, wie wir gleich sehen werden, noch eine zweite Matrix $\underline{T}'$:

$$T'_{S,S'} = S' e^{\beta J S S'}$$

$$\begin{aligned} K_{n,m}(T, B=0) &= \frac{1}{Z_k(B=0)} \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \sum_{S_2=\pm\frac{1}{2}} e^{\beta J S_1 S_2} \dots \sum_{S_n=\pm\frac{1}{2}} S_n e^{\beta J S_{n-1} S_n} \dots \\ &\dots \sum_{S_m=\pm\frac{1}{2}} S_m e^{\beta J S_{m-1} S_m} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} e^{\beta J S_{N-1} S_N} e^{\beta J S_N S_{N+1}} \end{aligned}$$

Dies kann nun in gewohnter Manier zusammengefasst werden. O.B.d.A. sei übrigens $m > n$.

$$\begin{aligned} K_{n,m}(T, B=0) &= \frac{1}{Z_k(B=0)} \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \sum_{S_2=\pm\frac{1}{2}} T_{S_1, S_2} \dots \sum_{S_n=\pm\frac{1}{2}} T'_{S_{n-1}, S_n} \dots \\ &\dots \sum_{S_m=\pm\frac{1}{2}} T'_{S_{m-1}, S_m} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} T_{S_{N-1}, S_N} T_{S_N, S_1} \\ &= \frac{1}{Z_k(B=0)} \text{Spur} \left((\underline{T})^{n-2} \underline{T}' (\underline{T})^{m-n-1} \underline{T}' (\underline{T})^{N-m+1} \right) \end{aligned}$$

Nun benutzen wir wieder das Argument, dass man in der Spur zyklisch tauschen darf:

$$K_{n,m}(T, B=0) = \frac{1}{Z_k(B=0)} \text{Spur} \left((\underline{T})^{N-m+n-1} \underline{T}' (\underline{T})^{m-n-1} \underline{T}' \right)$$

Weiter kommen wir allerdings jetzt nur, wenn wir uns $\underline{T}$ und $\underline{T}'$ genauer anschauen. Es ist ja ohne weiteres möglich, diese beiden Matrizen zu berechnen. Mit der Definition

$$L := \frac{\beta J}{4}$$

erhalten wir:

$$\begin{aligned} \underline{T} &= \begin{pmatrix} e^L & e^{-L} \\ e^{-L} & e^L \end{pmatrix} \\ \underline{T}' &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} e^L & -e^{-L} \\ e^{-L} & -e^L \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Wie man leicht durch Nachrechnen sieht, gilt:

$$\underline{T}' = \frac{1}{2} \underline{T} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Dies setzen wir ein:

$$\begin{aligned}
 K_{n,m}(T, B=0) &= \frac{1}{Z_k(B=0)} \text{Spur} \left(\frac{1}{4} (\underline{T})^{N-m+n-1} \underline{T} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} (\underline{T})^{m-n-1} \underline{T} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right) \\
 &= \frac{1}{4Z_k(B=0)} \text{Spur} \left((\underline{T})^{N-m+n} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} (\underline{T})^{m-n} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right) \\
 &= \frac{1}{4Z_k(B=0)} \text{Spur} \left((\underline{M}\underline{\Lambda}\underline{M}^{-1})^{N-m+n} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} (\underline{M}\underline{\Lambda}\underline{M}^{-1})^{m-n} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right) \\
 &= \frac{1}{4Z_k(B=0)} \text{Spur} \left(\underline{M}(\underline{\Lambda})^{N-m+n} \underline{M}^{-1} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \underline{M}(\underline{\Lambda})^{m-n} \underline{M}^{-1} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right)
 \end{aligned}$$

Nun müssen wir $\underline{M}$ berechnen. Diese Matrix besteht aus den normierten Eigenvektoren von $\underline{T}$, wie in der linearen Algebra gezeigt wird. Wir kommen also nicht umhin, diese zu berechnen. Dazu benötigen wir die Eigenwerte von $\underline{T}$, die man erhält, wenn man das charakteristische Polynom löst:

$$(e^L - \lambda)^2 - e^{2L} = 0$$

Die Lösungen lauten:

$$\lambda_{1,2} = e^L \pm e^{-L}$$

Mit

$$\underline{T} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \lambda_{1,2} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

erhält man dann auch die Eigenvektoren, die wir direkt normieren:

$$\mathbf{x}_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix}$$

Damit haben wir bereits $\underline{M}$ bestimmt.

$$\begin{aligned}
 \underline{M} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \\
 \underline{M}^{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Dass $\underline{M}$ selbstinvers ist, sieht man sofort durch Nachrechnen. Ferner gilt:

$$\begin{aligned}
 \underline{M}^{-1} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \underline{M} &= \underline{M} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \underline{M} \\
 &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Damit vereinfacht sich unser Ausdruck rapide. Wegen $\underline{\underline{\Lambda}} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}$ erhält man:

$$\begin{aligned}
K &= \frac{1}{4Z_k} \text{Spur} \left((\underline{\underline{\Lambda}})^{N-m+n} \underline{\underline{M}}^{-1} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \underline{\underline{M}} (\underline{\underline{\Lambda}})^{m-n} \underline{\underline{M}}^{-1} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \underline{\underline{M}} \right) \\
&= \frac{1}{4Z_k} \text{Spur} \left(\begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}^{N-m+n} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}^{m-n} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \right) \\
&= \frac{1}{4Z_k} \text{Spur} \left(\begin{pmatrix} \lambda_1^{N-m+n} & 0 \\ 0 & \lambda_2^{N-m+n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_1^{m-n} & 0 \\ 0 & \lambda_2^{m-n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \right) \\
&= \frac{1}{4Z_k} \text{Spur} \left(\begin{pmatrix} 0 & \lambda_1^{N-m+n} \\ \lambda_2^{N-m+n} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \lambda_1^{m-n} \\ \lambda_2^{m-n} & 0 \end{pmatrix} \right) \\
&= \frac{1}{4Z_k} \text{Spur} \left(\begin{pmatrix} \lambda_1^{N-m+n} \lambda_2^{m-n} & 0 \\ 0 & \lambda_2^{N-m+n} \lambda_1^{m-n} \end{pmatrix} \right) \\
&= \frac{1}{4(\lambda_1^N + \lambda_2^N)} (\lambda_1^{N-m+n} \lambda_2^{m-n} + \lambda_2^{N-m+n} \lambda_1^{m-n})
\end{aligned}$$

Dies sieht immer noch recht unanschaulich aus. Für extrem große N können wir aber einiges vereinfachen, z.B. λ_2^N im Nenner weglassen, wenn λ_2 der kleinere der beiden Eigenwerte ist:

$$\begin{aligned}
K &\simeq \frac{1}{4(\lambda_1^N)} (\lambda_1^{N-m+n} \lambda_2^{m-n} + \lambda_2^{N-m+n} \lambda_1^{m-n}) \\
&= \frac{1}{4} \{ \lambda_1^{-m+n} \lambda_2^{m-n} + \lambda_2^{N-m+n} \lambda_1^{-N+m-n} \} \\
&= \frac{1}{4} \left\{ \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^{m-n} + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^{N-m+n} \right\}
\end{aligned}$$

Zunächst nehmen wir an, dass $m-n$ deutlich kleiner als $\frac{N}{2}$ ist. Dann können wir den zweiten Term gegen den ersten vernachlässigen, weil $\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$ kleiner als Eins ist. Ist umgekehrt $m-n$ deutlich größer als $\frac{N}{2}$, so können wir den ersten Term gegen den zweiten vernachlässigen. Für "deutlich" reichen dabei meist schon extrem kleine Werte, z.B. 1000. Ist z.B. $\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{1}{2}$, so wären die beiden Terme bereits um den Faktor $(\frac{1}{2})^{2000}$ verschieden. Bei $N \approx 10^{23}$ sind aber Differenzen von 1000 praktisch nichts.

Schauen wir, ob das Ergebnis logisch ist, indem wir bestimmte Spinpaare auswählen. So können wir z.B. $m = n$ wählen. Für die Korrelationsfunktion erwarten wir dann

$$K = \langle S_n^2 \rangle = \left\langle \frac{1}{4} \right\rangle = \frac{1}{4}$$

Wir setzen $m = n$ in unsere Funktion ein:

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{4} \left\{ \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^0 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N \right\} \\ &\rightarrow \frac{1}{4} \end{aligned}$$

im Limes $N \rightarrow \infty$. Ferner können wir zwei benachbarte Spins betrachten, d.h. $m = n + 1$. Dann erhalten wir:

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{4} \left\{ \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^{N-1} \right\} \\ &\rightarrow \frac{\lambda_2}{4\lambda_1} \end{aligned}$$

Für extrem starke Kopplung ($J \rightarrow \infty$) sind die beiden Eigenwerte gleich Eins, und $K = \frac{1}{4}$. Dies ist das Ergebnis voller Korrelation, denn bei extrem starker Kopplung werden sich alle Spins gleich verhalten. Umgekehrt sind bei $J = 0$ die beiden Eigenwerte 0 und 2. Damit ist $K = 0$. Keine Überraschung, denn ohne Wechselwirkung verhalten sich die Spins unabhängig voneinander. Interessant ist auch der Fall zweier Randspins, d.h. $m = N$ und $n = 1$. Wie man leicht sieht, führt dies auf dasselbe Ergebnis wie bei zwei benachbarten Spins, ein zunächst überraschender Effekt, denn das kann ja erst einmal nicht stimmen! Aber wenn wir uns erinnern, dass wir ja periodische Randbedingungen eingeführt haben ($S_{N+1} = S_1$), dann sehen wir, dass es sich rechentechnisch tatsächlich um zwei benachbarte Spins handelt. Wir haben uns also ein Artefakt eingefangen, was zeigt, dass unsere Rechnung erst für $N \rightarrow \infty$ (dann gibt es keine Randspins mehr bzw. nur noch einen) absolut korrekt ist.

Weiter führt man den Begriff der Korrelationslänge ein, der eine Aussage über die Reichweite der Wechselwirkung macht:

$$\xi(T) = - \left[\ln \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right) \right]^{-1}$$

Aus anderen Modellsystemen wird diese Definition einsichtiger. Wegen

$$K_{n,m}(T, B = 0) = \frac{1}{4} e^{|m-n| \ln \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)}$$

für kleine Abstände $|m - n|$ (d.h. deutlich kleiner als $\frac{N}{2}$) gilt:

$$K_{n,m}(T, B = 0) = \frac{1}{4} e^{-\frac{|m-n|}{\xi(T)}}$$

Je größer $\xi(T)$ ist, umso langsamer fällt die Korrelation ab. Anschaulich klar ist auch die T -Abhängigkeit von $\xi(T)$. Wir wissen nämlich, dass gilt:

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{e^L - e^{-L}}{e^L + e^{-L}}$$

wobei L linear in β ist. Für kleine T , d.h. große L , geht $\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$ von unten gegen Eins; daher geht $\xi(T)$ gegen unendlich. Für große T , d.h. $L \rightarrow 0$, wird $\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$ Null und $\xi(T)$ geht ebenfalls gegen Null. Und das ist auch logisch: Je höher T , umso stärker ist die thermische Bewegung, so dass längerreichweitige Wechselwirkungen kaum mehr möglich sind. Umgekehrt erkennt man, dass sich das eindimensionale Ising-Modell für $T \rightarrow 0$ immer mehr ordnet, d.h. die Spins wollen auf einer Längenskala $\xi(T)$ parallel stehen. Für Temperaturen am absoluten Nullpunkt reicht diese Längenskala über den gesamten Magneten, für extrem hohe Temperaturen stört die thermische Bewegung sogar die Korrelation der direkten Nachbarn. Diese Erkenntnisse sind uns an sich nicht neu, wir hatten dies schon bei der Berechnung der Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur gesehen. Hier steht uns mit $\xi(T)$ aber zusätzlich eine quantitative Größe zur Beschreibung zur Verfügung.

Bemerkung: Während das eindimensionale Ising-Modell mit kurzreichweitiger Wechselwirkung keinen Phasenübergang bei $T > 0$ besitzt, ist dies für das zweidimensionale Modell der Fall. Dort gibt es für $B = 0$ einen Phasenübergang zweiter Ordnung bei $T_C > 0$ (nur mit Nächste-Nachbar-Wechselwirkung). Allgemein gilt das *Mermin-Wagner-Theorem*:

Ein ein- oder zweidimensionales System mit kontinuierlicher Symmetrie (z.B. Rotationssymmetrie), die im Grundzustand spontan gebrochen ist (d.h. der Grundzustand ist nicht invariant unter dieser Symmetrie) und kurzreichweitiger Wechselwirkung (z.B. exponentiell abfallend) besitzt bei endlicher Temperatur keine langreichweitige Ordnung. (Für einen Magneten bedeutet das, dass die Magnetisierung im Nullfeld gleich Null ist für alle $T > 0$.)

17.2 Eindimensionales Ising-Modell mit unendlicher Wechselwirkungs-Reichweite

Wir betrachten nun Spins, die mit allen anderen Spins mit gleicher Kopplungsstärke wechselwirken. Dies stellt eine Einschränkung in der Art der unendlich reichweitigen Wechselwirkung dar, da z.B. die Coulombkraft auch unendliche Reichweite besitzt, aber mit $\frac{1}{r^2}$ abfällt. Die Annahme ist allerdings nötig, weil die Rechnung sonst ungleich schwieriger würde. Aus rechnerischen Gründen (damit die Energie später proportional zu N ist) sieht J_{nm} wie folgt aus:

$$J_{nm} := \begin{cases} \frac{J}{N}, & n \neq m \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}$$

Dies wird in die Hamiltonfunktion des Isingmodells eingesetzt:

$$H = -\frac{1}{2} \frac{J}{N} \sum_{n \neq m}^N S_n S_m - h \sum_{n=1}^N S_n$$

wobei wir daran denken, dass $h = g\mu_B B$ ist. Wir können umformen:

$$H = -\frac{1}{2} \frac{J}{N} \left(\sum_{n=1}^N S_n \right)^2 + \frac{1}{2} \frac{J}{N} \sum_{n=1}^N (S_n^2) - h \sum_{n=1}^N S_n$$

Der zweite Term ist notwendig, weil im ersten Term auch alle S_n^2 auftreten. Wegen $S_n^2 = \frac{1}{4}$ ergibt der zweite Term eine konstante Energiekorrektur von $\frac{J}{8}$, die für wei-

tere Betrachtungen irrelevant ist und im folgenden weggelassen wird. Somit gilt:

$$H = -\frac{1}{2} \frac{J}{N} \left(\sum_{n=1}^N S_n \right)^2 - h \sum_{n=1}^N S_n$$

Die Zustandssumme ist

$$\begin{aligned} Z_k(T, B, N) &= \text{Spur} (e^{-\beta H}) \\ &= \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} \left\{ e^{\frac{\beta J}{2N} (\sum_{n=1}^N S_n)^2} * e^{\beta h \sum_{n=1}^N S_n} \right\} \\ &= \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} \left\{ e^{\frac{\beta J}{2N} [\sum_{n=1}^N S_n + \frac{hN}{J}]^2 - \frac{\beta h^2 N}{2J}} \right\} \end{aligned}$$

(Quadratische Ergänzung im Exponenten.) Zur Auswertung greifen wir nun ganz tief in die Trickkiste und fördern die *Hubbard-Stratouovitch-Identität* zu Tage:

$$e^{a^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{1}{2}x^2 + \sqrt{2}ax}$$

Hier ist $a^2 = \frac{\beta J}{2N} \left(\sum_{n=1}^N S_n + \frac{hN}{J} \right)^2$. Also:

$$\begin{aligned} Z_k(T, B, N) &= e^{-\frac{\beta h^2 N}{2J}} \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} e^{a^2} \\ &= e^{-\frac{\beta h^2 N}{2J}} \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{1}{2}x^2 + \sqrt{2}ax} \end{aligned}$$

Nach Vertauschung von Summen und Integral erhält man:

$$Z_k(T, B, N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\beta h^2 N}{2J}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{1}{2}x^2} \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} e^{\sqrt{\frac{\beta J}{N}} x [\sum_{n=1}^N S_n + \frac{hN}{J}]}$$

Dies gehen wir besser stückweise an. Zunächst:

$$\begin{aligned}
 \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} e^{\sqrt{\frac{\beta J}{N}} x [\sum_{n=1}^N S_n + \frac{hN}{J}]} &= e^{h\sqrt{\frac{\beta N}{J}} x} \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} e^{\sqrt{\frac{\beta J}{N}} x \sum_{n=1}^N S_n} \\
 &= e^{h\sqrt{\frac{\beta N}{J}} x} \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} \prod_{n=1}^N e^{\sqrt{\frac{\beta J}{N}} x S_n} \\
 &= e^{h\sqrt{\frac{\beta N}{J}} x} \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} e^{\sqrt{\frac{\beta J}{N}} x S_1} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} e^{\sqrt{\frac{\beta J}{N}} x S_N} \\
 &= e^{h\sqrt{\frac{\beta N}{J}} x} \left(\sum_{S=\pm\frac{1}{2}} e^{\sqrt{\frac{\beta J}{N}} x S} \right)^N \\
 &= e^{h\sqrt{\frac{\beta N}{J}} x} \left[2 \cosh \left(\sqrt{\frac{\beta J}{4N}} x \right) \right]^N
 \end{aligned}$$

Keine Bange, es wird noch hässlicher. Wir setzen dies wieder ein:

$$Z_k = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\beta h^2 N}{2J}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{1}{2} x^2} e^{h\sqrt{\frac{\beta N}{J}} x} \left[2 \cosh \left(\sqrt{\frac{\beta J}{4N}} x \right) \right]^N$$

Substitution: $y = \frac{x}{\sqrt{N}} \Rightarrow dx = \sqrt{N} dy$:

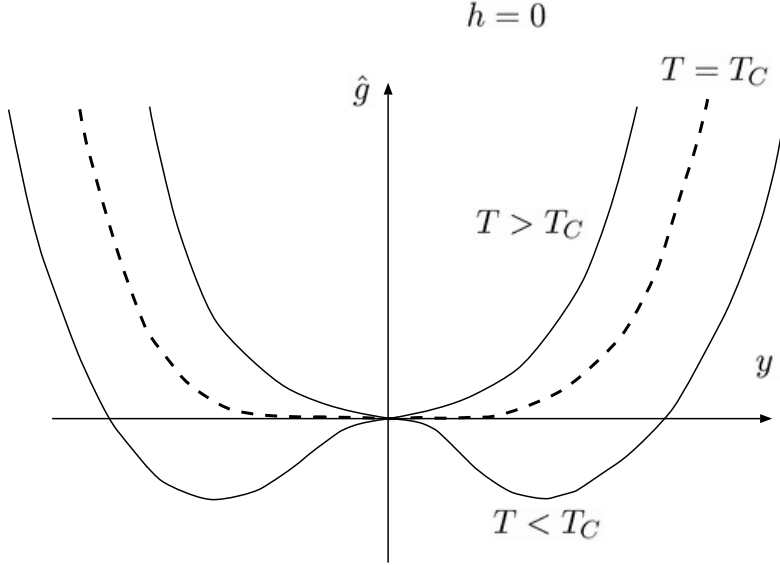
$$Z_k = \sqrt{\frac{N}{2\pi}} 2^N \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-N \left[\frac{\beta h^2}{2J} + \frac{y^2}{2} - h\sqrt{\frac{\beta}{J}} y - \ln \left(\cosh \left(\sqrt{\frac{\beta J}{4}} y \right) \right) \right]}$$

Es gilt also:

$$\begin{aligned}
 Z_k(T, B, N) &= \sqrt{\frac{N}{2\pi}} 2^N \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-N \hat{g}(T, h, y)} \\
 \text{wobei } \hat{g}(T, h, y) &= \frac{y^2}{2} - h\sqrt{\frac{\beta}{J}} y - \ln \left(\cosh \left(\sqrt{\frac{\beta J}{4}} y \right) \right) + \frac{\beta h^2}{2J}
 \end{aligned}$$

Diese Funktion analysieren wir etwas genauer. Bis auf den Term $\ln \left(\cosh \left(\sqrt{\frac{\beta J}{4}} y \right) \right)$ handelt es sich um ein Polynom zweiten Grades in y . Für $y = 0$ ist auch $\ln \left(\cosh \left(\sqrt{\frac{\beta J}{4}} y \right) \right) = 0$. Bei großen y verhält sich $\cosh \left(\sqrt{\frac{\beta J}{4}} y \right)$ wie $\frac{1}{2} e^{\sqrt{\frac{\beta J}{4}} y}$, d.h.:

$$\ln \left(\cosh \left(\sqrt{\frac{\beta J}{4}} y \right) \right) = -\ln 2 + \sqrt{\frac{\beta J}{4}} y, \quad y \rightarrow \infty$$

Abbildung 17.6: $\hat{g}(y)$ im Nullfeld

Da sich dies auch nur wie ein Polynom ersten Grades verhält, dominiert für große y der y^2 -Term. Für $h = 0$ sehen wir dies in Abb. 17.6. In dieser Abbildung kann man den Phasenübergang schon sehen. Wir wollen dies auch rechnerisch bestimmen. Im Nullfeld gilt:

$$\hat{g}(T, h, y) = \frac{y^2}{2} - \ln \left(\cosh \left(\sqrt{\frac{\beta J}{4}} y \right) \right)$$

Es gibt nun eine kritische Temperatur T_C , so dass $\frac{\partial^2 \hat{g}}{\partial y^2} \big|_{T_C, y=0} = 0$ gilt, d.h. es liegt ein Sattelpunkt vor. Der Beweis ist ganz einfach: Man rechnet $\frac{\partial^2 \hat{g}}{\partial y^2} \big|_{T_C, y=0}$ aus:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \hat{g}}{\partial y^2} \big|_{T_C, y=0} &= 1 - \frac{\beta J}{4 \cosh^2 \left(\sqrt{\frac{\beta J}{4}} y \right)} \bigg|_{y=0} \\ &= 1 - \frac{\beta J}{4} \\ &= 1 - \frac{J}{4k_B T} \end{aligned}$$

Für $T_C = \frac{J}{4k_B}$ ist also tatsächlich die zweite Ableitung Null. Falls $T > T_C$ ist, so hat $\hat{g}(T, h = 0, y)$ ein Minimum bei $y = 0$; dieses Minimum ist global, wie

Abbildung 17.7: $\hat{g}(y)$ im Magnetfeld

man leicht daran sieht, dass die zweite Ableitung für $T > T_C$ stets größer als Null ist. Ist $T < T_C$, so gibt es zwei (entartete) Minima, die die Bedingung

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial y}\hat{g} &= y - \sqrt{\frac{\beta J}{4}} \tanh\left(\sqrt{\frac{\beta J}{4}}y\right) \\ &= 0\end{aligned}$$

erfüllen und nur numerisch zu finden sind. Weil $\hat{g}$ symmetrisch in y ist, müssen natürlich (außer bei $y = 0$) zwei Minima vorliegen.

Aus dem Zusammenhang von Z_k und $\hat{g}$ wird klar, dass für $N \rightarrow \infty$ der Hauptbeitrag zu Z_k von den Minima von $\hat{g}$ kommt. Z_k ist folglich für $T < T_C$ viel größer als für $T > T_C$.

Für $h > 0$, d.h. für eingeschaltetes Magnetfeld, wird die Entartung der Minima aufgehoben (Abb. 17.7). Es entsteht somit ein globales (stabiles) und ein lokales (metastabiles) Minimum.

Nachdem wir nun das Verhalten von $\hat{g}$, welches wiederum Z_k beeinflusst, diskutiert haben, soll nun Z_k im thermodynamischen Limes (also $N \rightarrow \infty$) betrachtet werden. Wir sahen weiter, dass der Hauptbeitrag von Z_k durch das globale Minimum von $\hat{g}$ gegeben ist. Also bietet sich eine Taylorentwicklung um dieses Minimum, d.h. um $y_0(T, h)$ an. Für dieses gilt:

$$\begin{aligned}0 &= \frac{\partial}{\partial y}\hat{g}(T, h, y) \\ &= y - h\sqrt{\frac{\beta}{J}} - \sqrt{\frac{\beta J}{4}} \tanh\left(\sqrt{\frac{\beta J}{4}}y\right)\end{aligned}$$

y_0 ist Lösung dieser Gleichung. Wir haben bereits gesehen, dass für $T = T_C$ das Minimum bei $T_C = \frac{J}{4k_B}$ liegt. Dies ist auch logisch, weil dann die thermische Energie in die Größenordnung der Kopplungskonstante $\frac{J}{4}$ kommt (der Faktor $\frac{1}{4}$ kommt daher, dass wir halbzahlige Spins betrachten und in der Hamiltonfunktion der Term $J \sum S_n^2$ auftaucht). T_C können wir auch in der Sattelpunktsgleichung identifizieren:

$$y = \sqrt{\frac{T_C}{T}} \tanh\left(\sqrt{\frac{T_C}{T}}y\right) + \frac{h}{2k_B\sqrt{T_C T}}$$

Typische Lösungen dieser Gleichung sehen so aus wie in Abb. 17.8. Für $B = 0$, d.h. $h = 0$, ist das Verhalten anhand der vorher betrachteten Kurven klar. Ist $T > T_C$, so gibt es nur ein Minimum, d.h. nur eine Lösung y_0 . Ist jedoch $T < T_C$, so gibt es zwei Minima und damit auch zwei Lösungen, was die Sprungstelle

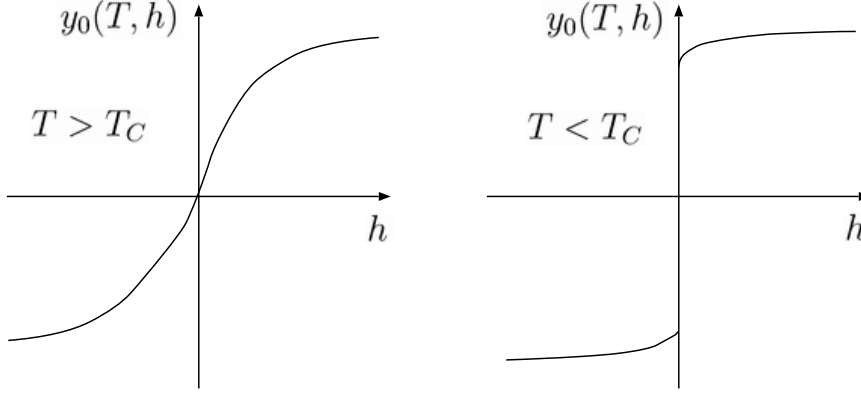


Abbildung 17.8: Lösungen der Sattelpunktsgleichung

erklärt. Außerhalb von $h = 0$ gibt es stets nur ein Minimum, also auch nur eine Lösung.

Nun führen wir die Taylorentwicklung von $\hat{g}$ um y_0 durch:

$$\begin{aligned} \hat{g}(T, h, y) &= \hat{g}(T, h, y_0(T, h)) + \left. \frac{\partial \hat{g}(T, h, y)}{\partial y} \right|_{y_0(T, h)} * (y - y_0(T, h)) \\ &\quad + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \hat{g}(T, h, y)}{\partial y^2} \right|_{y_0(T, h)} * (y - y_0(T, h))^2 + \mathcal{O}\left((y - y_0(T, h))^3\right) \end{aligned}$$

Wir wissen nun aber, dass $\left. \frac{\partial \hat{g}(T, h, y)}{\partial y} \right|_{y_0(T, h)} = 0$ ist, denn schließlich taylorln wir ja um ein Minimum in y herum. Ferner definieren wir:

$$\begin{aligned} \hat{g}(T, h, y_0(T, h)) &:= \hat{g}_0(T, h) \\ \left. \frac{\partial^2 \hat{g}(T, h, y)}{\partial y^2} \right|_{y_0(T, h)} &:= a(T, h) \end{aligned}$$

Wir erhalten somit:

$$\hat{g}(T, h, y) \simeq \hat{g}_0(T, h) + \frac{a(T, h)}{2} (y - y_0(T, h))^2$$

Dies setzen wir in die Zustandssumme ein:

$$Z_k(T, B, N) \simeq \sqrt{\frac{N}{2\pi}} 2^N e^{-N\hat{g}_0(T, h)} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-\frac{N}{2} a(T, h) (y - y_0(T, h))^2}$$

Wie man solche Gaußintegrale löst, sollte bekannt sein. Mit der Substitution $y - y_0 = z$ erhält man:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dz e^{-\frac{N}{2} a(T, h) z^2} = \sqrt{\frac{2\pi}{a(T, h) N}}$$

wie bereits früher gesehen (oder in der Formelsammlung nachgeschlagen). Wir erhalten also schließlich:

$$Z_k(T, B, N) \simeq \frac{2^N}{\sqrt{a(T, h)}} e^{-N\hat{g}_0(T, h)}$$

Aus der Zustandssumme kann die freie Energie pro Teilchen bestimmt werden. (Pro Teilchen ist wie immer sinnvoll, weil andernfalls der thermodynamische Limes keinen Sinn macht: die freie Energie eines Systems mit unendlich vielen Teilchen ist ebenfalls unendlich.)

$$\begin{aligned} f(T, B) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} F(T, B, N) \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \left(-\frac{1}{\beta} \ln Z_k(T, B, N) \right) \\ &= -\frac{1}{\beta} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \left(\frac{2^N}{\sqrt{a(T, h)}} e^{-N\hat{g}_0(T, h)} \right) \\ &= -\frac{1}{\beta} \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\ln 2 - \hat{g}_0(T, h) - \frac{\ln a(T, h)}{2N} \right) \\ &= -\frac{1}{\beta} (\ln 2 - \hat{g}_0(T, h)) \end{aligned}$$

Also:

$$f(T, B) = -k_B T \ln 2 + k_B T \hat{g}_0(T, h)$$

Das bedeutet, dass die freie Energie bis auf den (bei fester Temperatur konstanten) ersten Term im wesentlichen durch die Funktion $\hat{g}(T, h, y)$ an der sogenannten *Sattelpunktlösung* $y_0(T, h)$ gegeben ist. Für $T \rightarrow \infty$ ist $y_0 = 0$, und dann folgt aus dem Zusammenhang $g(y)$, dass $\hat{g}_0(T, h) = \hat{g}(T, h, y = 0) = 0$ ist; d.h. für große Temperaturen folgt:

$$\begin{aligned} f(T, B) &\approx -k_B T \ln 2 \\ &= -Ts(T \rightarrow \infty, h) \end{aligned}$$

Dies hatten wir schon früher gesehen: Für große Temperaturen spielen die Wechselwirkungen keine Rolle, und die Zahl aller möglichen Zustände ist 2^N , d.h. pro Spin zwei mögliche Zustände; daher ist $s = k_B \ln 2$. Erinnern wir uns an die Energieschalen-Diskussion in der Thermodynamik. Z_k stimmt mit Ω überein, falls die Dimension des Raums hoch genug ist. Dies ist im thermodynamischen Limes natürlich der Fall, so dass $Z_k \approx \Omega$ das Volumen des zugehörigen Konfigurationsraums, d.h. die Anzahl aller möglichen Spinstellungen, ist. Es ist anschaulich auch klar, dass das System für große Temperaturen alle möglichen

Zustände auch annehmen kann, d.h. hier 2^N . Man beachte, dass dies im Spin-System ein Maximum ist. Denn selbst eine weitere Erhöhung der Temperatur, d.h. eine Energiezufuhr, führt zu keiner Vergrößerung des zugänglichen Konfigurationsraums, andere Spineinstellungen als $\pm \frac{1}{2}$ sind ja nicht möglich. Das war bei den bisher betrachteten N -Teilchen Systemen anders, dort wuchs Ω mit T immer weiter an; es gab ja immer neue Zustände, die die Teilchen annehmen konnten (man denke z.B. an die Quantengase, bei denen stehende Wellen immer höherer Frequenzen möglich wurden, bzw. im klassischen Gas immer größere Geschwindigkeiten). Aus diesem Grunde ist aber in unserem Spin-System hier die Entropie pro Teilchen nach oben durch $s = \frac{1}{N} k_B \ln \Omega = k_B \ln 2$ beschränkt.

Wie verhält sich nun $f(T, B)$ als Funktion von B ?

- Für $T > T_C$ ist $y_0(T, h)$ stetig in h . Deshalb ist $\hat{g}_0(T, h)$ und somit auch $f(T, B)$ stetig in h bzw. B .
- Für $T < T_C$ ist jedoch $y_0(T, h)$ unstetig bei $h = 0$, welches in $\hat{g}$ zu einem "Knick" bei $h = 0$ führt, denn es gilt:

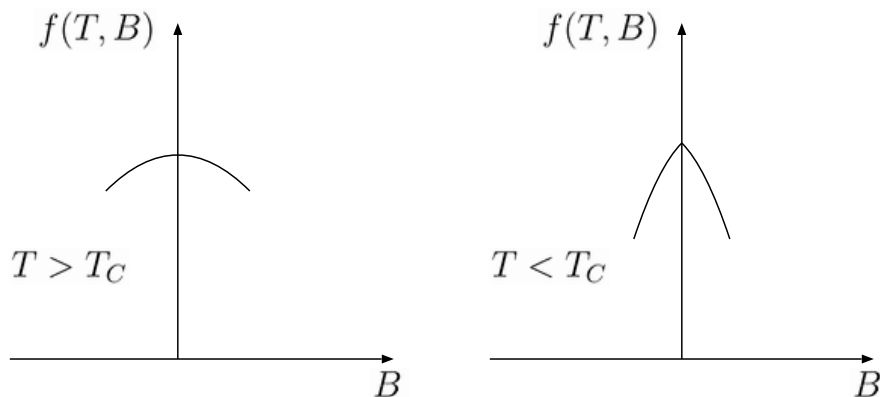
$$\begin{aligned}
 m(T, B) &= \left. \frac{\partial f}{\partial h} \right|_T(T, B) \\
 &= \left. \frac{\partial}{\partial h} \right|_T [-k_B T (\ln 2 + \hat{g}_0(T, h, y_0))] \\
 &= k_B T \left. \frac{\partial \hat{g}_0(T, h, y_0)}{\partial h} \right|_T \\
 &= k_B T \left[\left. \frac{\partial \hat{g}_0(T, h, y_0)}{\partial h} \right|_T \right] \\
 &= k_B T \left[\left. \frac{\partial \hat{g}_0(T, h, y_0)}{\partial h} \right|_{T, y_0} + \frac{\partial \hat{g}_0(T, h, y_0)}{\partial y_0} \frac{\partial y_0}{\partial h} \right|_T \right]
 \end{aligned}$$

Mit der alten Definition von $\hat{g}$ erhält man für die Magnetisierung:

$$m(T, h) = -\frac{1}{\beta} \left[\sqrt{\frac{\beta}{J}} y_0(T, h) - \frac{h\beta}{J} \right]$$

Wir erinnern uns, dass y als Integrationsvariable eingeführt wurde und daher *keine* Abhängigkeit von h besitzt. Daher darf man y bei der Ableitung konstant lassen und erhält obiges Ergebnis. $m(T, h)$ sieht also graphisch ganz ähnlich zur $y_0(h)$ -Kurve aus (Abb. 17.8). $f(T, B)$ hat also für $T < T_C$ bei $B = 0$ einen Knick, weil es einen Sprung in der Ableitung (Magnetisierung) gibt (Abb. 17.9).

Letztes Ziel ist es nun noch, die thermische Zustandsgleichung $m(T, B)$ zu bestimmen. Dazu lösen wir die m -Gleichung nach y_0 auf und setzen das y_0 für y

Abbildung 17.9: $f(B)$ in den zwei Phasen

in die Sattelpunktsgleichung ein. Man erhält dann eine implizite Gleichung:

$$m = \frac{1}{2} \tanh \left(\frac{Jm + h}{2k_B T} \right)$$

woraus $m(T, h) = m(T, B)$ bestimmt werden kann. Der Zähler des tanh wird als **Molekularfeld** bezeichnet.

$$h_{MF} = h + Jm$$

Trotz Taylor-Entwicklung ist die sogenannte Molekularfeld-Gleichung

$$m = \frac{1}{2} \tanh \left(\frac{h_{MF}}{2k_B T} \right)$$

für das eindimensionale Ising-Modell mit unendlicher Reichweite im thermodynamischen Limes exakt.

Kapitel 18

Näherungsmethoden und Anwendungen

Im letzten Kapitel haben wir nur (zumindest im thermodynamischen Limes) exakt lösbare Modelle betrachtet. Sie zeichneten sich durch eine besonders einfache Wechselwirkung aus. Im folgenden soll gezeigt werden, wie auch komplizierte Systeme mit Hilfe von Näherungsverfahren approximativ gelöst werden können. Wir stellen nun mehrere Verfahren vor.

18.1 Molekularfeldnäherung

Wir wollen dieses Verfahren anhand des Ising-Modells vorstellen. Dies haben wir bisher nur in zwei Extremfällen gelöst, nämlich mit Nächste-Nachbar-Wechselwirkung und unendlich-reichweitiger Wechselwirkung. Andere Fälle und insbesondere die Verallgemeinerung auf höherdimensionale Ising-Modelle sollen nun näherungsweise gelöst werden. Dazu bedienen wir uns der Molekularfeldnäherung. Sie wird letztendlich eine Selbstkonsistenz-Gleichung liefern, die zur Lösung führt. Bei der Molekularfeldnäherung wird die Wechselwirkung eines Teilchens (oder Spins) mit dem Rest des Systems durch ein mittleres Feld (= Molekularfeld) approximiert. Die Hamilton-Funktion des d -dimensionalen Ising-Modells hat folgende Gestalt:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{n,m=1, n \neq m}^N J_{nm} S_n S_m - \sum_{n=1}^N h_n S_n$$

wobei $h_n = g\mu_B B_n$ ist und B_n das Magnetfeld in z-Richtung am Ort des Spins beschreibt. Problematisch bei der Rechnung ist der Ausdruck $S_n S_m$. Dieser wird

nun dadurch vereinfacht, dass die Fluktuationen als klein angesehen werden, also quadratische Terme vernachlässigt werden. Das lässt sich dadurch rechtfertigen, dass für Systeme im thermodynamischen Limes die Fluktuationen verschwinden, sie also auf jeden Fall sehr klein sind.

Bemerkung: d -dimensionales Ising-Modell bedeutet, dass man zwar ein d -dimensionales Gitter betrachtet, das B -Feld und die Spins aber immer noch nur entlang einer Dimension ausgerichtet werden können (andernfalls läge das XY - oder das Heisenbergmodell vor).

Wir betrachten nun die Fluktuationen von S_n :

$$S_n = \langle S_n \rangle + (S_n - \langle S_n \rangle)$$

Dies kann man trivialerweise so schreiben. $\langle S_n \rangle$ ist der kanonische Mittelwert und $(S_n - \langle S_n \rangle)$ die Fluktuation. Wir berechnen $S_n S_m$:

$$\begin{aligned} S_n S_m &= [\langle S_n \rangle + (S_n - \langle S_n \rangle)] [\langle S_m \rangle + (S_m - \langle S_m \rangle)] \\ &= [S_n - \langle S_n \rangle] [\langle S_m \rangle + (S_m - \langle S_m \rangle)] + \langle S_n \rangle \langle S_m \rangle + \langle S_n \rangle S_m - \langle S_n \rangle \langle S_m \rangle \\ &= [S_n - \langle S_n \rangle] [S_m - \langle S_m \rangle] + \langle S_n \rangle S_m + S_n \langle S_m \rangle - \langle S_n \rangle \langle S_m \rangle \end{aligned}$$

Der Effekt liegt nun darin, dass wir die quadratischen Fluktuationen, d.h. den Term $[S_n - \langle S_n \rangle] [S_m - \langle S_m \rangle]$, in der weiteren Rechnung ignorieren. Setzen wir nun $S_n S_m$ in die Hamilton-Funktion ein, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} H &\approx -\frac{1}{2} \sum_{n,m=1, n \neq m}^N J_{nm} (\langle S_n \rangle S_m + S_n \langle S_m \rangle - \langle S_n \rangle \langle S_m \rangle) \\ &\quad - \sum_{n=1}^N h_n S_n \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n,m=1, n \neq m}^N J_{nm} \langle S_n \rangle \langle S_m \rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{n,m=1, n \neq m}^N J_{nm} (\langle S_n \rangle S_m + S_n \langle S_m \rangle) - \sum_{n=1}^N h_n S_n \end{aligned}$$

Mit $J_{mn} = J_{nm}$ folgt:

$$\frac{1}{2} \sum_{n,m=1, n \neq m}^N J_{nm} (\langle S_n \rangle S_m + S_n \langle S_m \rangle) = \sum_{n,m=1, n \neq m}^N J_{nm} \langle S_m \rangle S_n$$

Daraus erhalten wir:

$$\begin{aligned}
 H &\approx \frac{1}{2} \sum_{n,m=1, n \neq m}^N J_{nm} \langle S_n \rangle \langle S_m \rangle - \sum_{n,m=1, n \neq m}^N J_{nm} \langle S_m \rangle S_n - \sum_{n=1}^N h_n S_n \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{n,m=1, n \neq m}^N J_{nm} \langle S_n \rangle \langle S_m \rangle - \sum_{n=1}^N \left[\sum_{m=1, m \neq n}^N J_{nm} \langle S_m \rangle + h_n \right] S_n
 \end{aligned}$$

Wir definieren:

$$\begin{aligned}
 E_0(T, h, N) &:= \frac{1}{2} \sum_{n,m=1, n \neq m}^N J_{nm} \langle S_n \rangle \langle S_m \rangle \\
 h_n^{eff} &:= \sum_{m=1, m \neq n}^N J_{nm} \langle S_m \rangle + h_n \\
 \Rightarrow H &\approx E_0(T, h, N) - \sum_{n=1}^N h_n^{eff} S_n
 \end{aligned}$$

Dieser genäherte Hamiltonian wird auch als Molekularfeld-Hamiltonian H^{MF} bezeichnet. h_n^{eff} ist nun das effektive, auf S_n wirkende mittlere Feld, das aber weiter von allen S_m abhängt. Der E_0 -Term ist eine exakt berechenbare Energie, die nur von den Scharmitteln abhängt und konstant ist.

Die Linearisierung der Fluktuation führt also zu einem Ausdruck für ein mittleres Feld. Um thermodynamische Aussagen machen zu können, muss nun - wie immer - die Zustandssumme Z_k^{MF} (kanonische Zustandssumme in Molekularfeldnäherung) bestimmt werden. Wie immer berechnen wir hierfür die Spur:

$$\begin{aligned}
 Z_k^{MF} &= \text{Spur} \left(e^{-\beta H^{MF}} \right) \\
 &= \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} e^{-\beta H^{MF}} \\
 &= \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} e^{-\beta [E_0 - \sum_n h_n^{eff} S_n]} \\
 &= e^{-\beta E_0} \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} e^{\beta \sum_n h_n^{eff} S_n} \\
 &= e^{-\beta E_0} \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} \prod_{n=1}^N e^{\beta h_n^{eff} S_n} \\
 &= e^{-\beta E_0} \prod_{n=1}^N \sum_{S_n=\pm\frac{1}{2}} e^{\beta h_n^{eff} S_n}
 \end{aligned}$$

Der letzte Schritt ist deshalb möglich, weil h_n^{eff} nicht von irgendwelchen S_n , sondern nur von n abhängt. Nun können wir schreiben:

$$Z_k^{MF} = e^{-\beta E_0} \prod_{n=1}^N 2 \cosh \left(\frac{1}{2} \beta h_n^{eff} \right)$$

Daraus folgt in bekannter Weise die freie Energie:

$$\begin{aligned} F^{MF}(T, \{B_n\}, N) &= -\frac{1}{\beta} \ln Z_k^{MF} \\ &= E_0 - k_B T \sum_{n=1}^N \ln \left(2 \cosh \left(\frac{1}{2} \beta h_n^{eff} \right) \right) \end{aligned}$$

h_n^{eff} hängt allerdings noch von $\langle S_n \rangle$ ab, das man in Molekularfeldnäherung so erhält:

$$\begin{aligned} \langle S_n \rangle &= \text{Spur} (S_n \rho_k^{MF}) \\ &= \text{Spur} \left(S_n \left(\frac{1}{Z_k^{MF}} e^{-\beta H^{MF}} \right) \right) \\ &= \frac{1}{Z_k^{MF}} \text{Spur} \left(S_n \left(e^{-\beta H^{MF}} \right) \right) \\ &= \frac{\sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} S_n e^{-\beta E_0} e^{\beta \sum_m h_m^{eff} S_m}}{\sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} e^{-\beta E_0} e^{\beta \sum_m h_m^{eff} S_m}} \\ &= \frac{\sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} S_n e^{\beta \sum_m h_m^{eff} S_m}}{\sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} e^{\beta \sum_m h_m^{eff} S_m}} \\ &= \frac{\left(\sum_{S_n=\pm\frac{1}{2}} S_n e^{\beta h_n^{eff}} \right) \left(\prod_{m=1, m \neq n}^N 2 \cosh \left(\frac{1}{2} \beta h_m^{eff} \right) \right)}{\prod_{m=1}^N 2 \cosh \left(\frac{1}{2} \beta h_m^{eff} \right)} \\ &= \frac{\sinh \left(\frac{1}{2} \beta h_n^{eff} \right)}{2 \cosh \left(\frac{1}{2} \beta h_n^{eff} \right)} \\ &= \frac{1}{2} \tanh \left(\frac{1}{2} \beta h_n^{eff} \right) \end{aligned}$$

Setzen wir nun h_n^{eff} in die $\langle S_n \rangle$ -Gleichung ein, so folgt eine Selbstkonsistenz-Gleichung, die Molekularfeld-Gleichung:

$$\langle S_n \rangle = \frac{1}{2} \tanh \left(\frac{1}{2} \beta \left[\sum_{m \neq n}^N J_{nm} \langle S_m \rangle + h_n \right] \right)$$

Wir hatten eine ähnliche Gleichung schon in dem exakten Ising-Modell mit unendlich-reichweitiger Wechselwirkung gesehen. Die Lösung dieser Gleichungen liefert gerade die $\langle S_n \rangle$. Somit ist dann auch F_k^{MF} bestimmt, und die Thermodynamik des Systems ist bekannt!

Wir wollen nun die Molekularfeld-Gleichung in einem Spezialfall diskutieren.

Ferromagnetische Nächste-Nachbar-Wechselwirkung im homogenem Magnetfeld

Das bedeutet:

$$\begin{aligned} J_{nm} &= \begin{cases} J > 0, \text{ falls } m \text{ und } n \text{ nächste Nachbarn sind} \\ 0, \text{ sonst} \end{cases} \\ h_n &= h \end{aligned}$$

Wie bereits früher erwähnt, sind nächste Nachbarn im kubischen Gitter solche, die entlang einer Gitterlinie miteinander verbunden werden können, ohne dass dabei ein weiterer Gitterpunkt überquert wird. Oder anders ausgedrückt: Nächste Nachbarn sind die Gitterpunkte, die zu dem jeweiligen Gitterpunkt den geringsten Abstand haben. Da das Magnetfeld homogen ist, ist h_n für alle Gitterplätze gleich und wird daher in Zukunft mit h bezeichnet. In diesem Fall hängt nicht von n ab, und es folgt:

$$\langle S_n \rangle = \frac{1}{2} \tanh \left(\frac{1}{2} \beta \left[\sum_{m \neq n} J_{mn} \langle S_m \rangle + h \right] \right)$$

Es gilt nun:

$$\sum_{m \neq n} J_{mn} \langle S_m \rangle = J \langle S_n \rangle z$$

wobei z die Anzahl nächster Nachbarn ist. Der letzte Schritt bedarf einer Erklärung. Zunächst kann man in der Summe alle Elemente streichen, die nicht direkte Nachbarn von n sind, denn dann ist $J_{mn} = 0$. Wir summieren also nur noch über nächste Nachbarn, und für diese gilt: $J_{mn} = J$. Nun gilt aber $\langle S_m \rangle = \langle S_n \rangle$ für beliebige m, n . Dies kann man sich klar machen, wenn man daran denkt, dass im Ising-Modell periodische Randbedingungen gelten. Dann ist kein Gitterplatz in irgendeiner Weise gegenüber einem anderen ausgezeichnet, weil auf alle Plätze dieselben Kräfte bzw. dasselbe Magnetfeld wirken. Der Erwartungswert aller Spins muss folglich gleich sein. Damit ist die Summe über alle Erwartungswerte einfach gleich z mal dem Erwartungswert für einen Spin.

In d Dimensionen gilt: $z = 2d$. Klar: In einer Dimension gibt es nur rechts und links Nachbarn, in zwei Dimensionen auch oben und unten, in drei Dimensionen zusätzlich vorne und hinten usw. Somit gilt:

$$\langle S_n \rangle = \frac{1}{2} \tanh \left(\frac{1}{2} \beta [2dJ \langle S_n \rangle + h] \right)$$

Wir können das auch noch etwas anders schreiben. Schließlich wissen wir, dass die Magnetisierung (pro Spin) m proportional zum Erwartungswert der Spins ist, also $m = c \langle S_n \rangle$, wobei wir c als $g\mu_B$ identifizieren können. Wie im vorherigen Kapitel geben wir die Magnetisierung in Einheiten von $g\mu_B$ an, d.h. $m = \langle S_n \rangle$. Dann gilt:

$$m = \frac{1}{2} \tanh \left(\frac{1}{2} \beta [(2dJ)m + h] \right)$$

Bemerkung: Unendlich-reichweitige Wechselwirkung In diesem Fall gilt $J \rightarrow \frac{J}{N}$ (s. exaktes Isingmodell) und $z \rightarrow N$, schließlich tragen alle Spins zur Wechselwirkung bei. Man erhält:

$$m = \frac{1}{2} \tanh \left(\frac{1}{2} \beta [Jm + h] \right)$$

Diese Gleichung stimmt mit dem in Kapitel gefundenen Ergebnis genau überein (daher auch die damalige Namensgebung). Grund für die Gleichheit beider Ergebnisse ist die Tatsache, dass die quadratischen Fluktuationen für $N \rightarrow \infty$ gegen Null streben.

Weil eine analytische Auflösung nicht möglich ist, diskutieren wir die Selbstkonsistenzgleichung $m = \frac{1}{2} \tanh \left(\frac{1}{2} \beta [Jmz + h] \right)$ graphisch für $h = 0$. Lösungen der Gleichung sind Schnittpunkte von m und $\frac{1}{2} \tanh \left(\frac{1}{2} \beta Jmz \right)$, s. Abb. 18.1. Wir sehen zunächst, dass $m_0(T, B = 0) = 0$ für alle Temperaturen T eine Lösung darstellt, wegen $\tanh(0) = 0$. Da m die Steigung 1 hat, treten, wenn $\frac{1}{2} \tanh \left(\frac{1}{2} \beta Jmz \right)$ bei $m = 0$ eine Steigung größer Eins hat, zwei weitere Lösungen $m_{\pm}(T < T_C)$ auf. T_C ist die Temperatur, bei der die Steigung von $\frac{1}{2} \tanh \left(\frac{1}{2} \beta Jmz \right)$ bei $m = 0$ gerade gleich Eins wird:

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{d}{dm} \left[\frac{1}{2} \tanh \left(\frac{1}{2} \beta Jmz \right) \right]_{m=0} \\ &= \frac{\beta Jz}{4 \cosh^2 \left(\frac{1}{2} \beta Jmz \right)} \Big|_{m=0} \\ &= \frac{\beta Jz}{4} \end{aligned}$$

Daraus folgt, ähnlich der unendlich-reichweitigen Wechselwirkung,

$$T_C = \frac{Jz}{4k_B}$$

bzw.

$$k_B T_C = Jz$$

Die thermische Anregung genügt dann also gerade zur Anregung der nächsten Nachbarn.

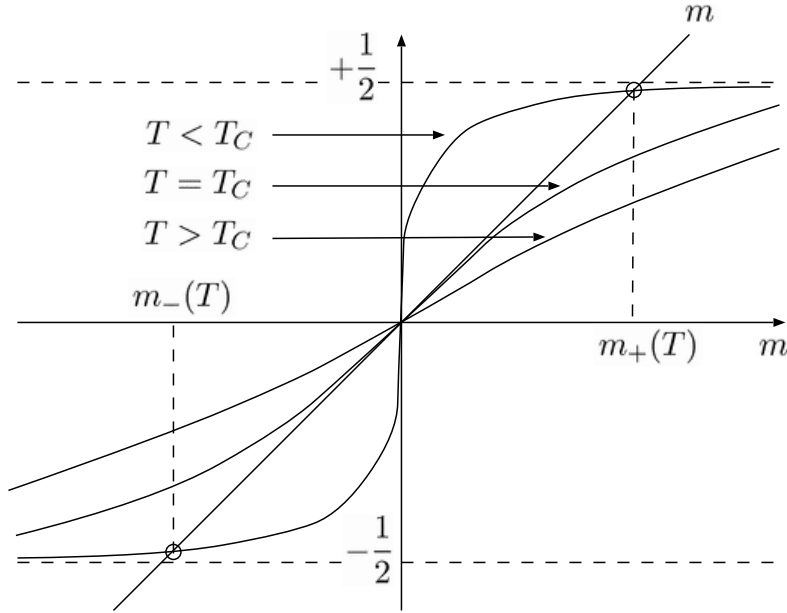


Abbildung 18.1: Graphische Lösung der Selbstkonsistenzgleichung

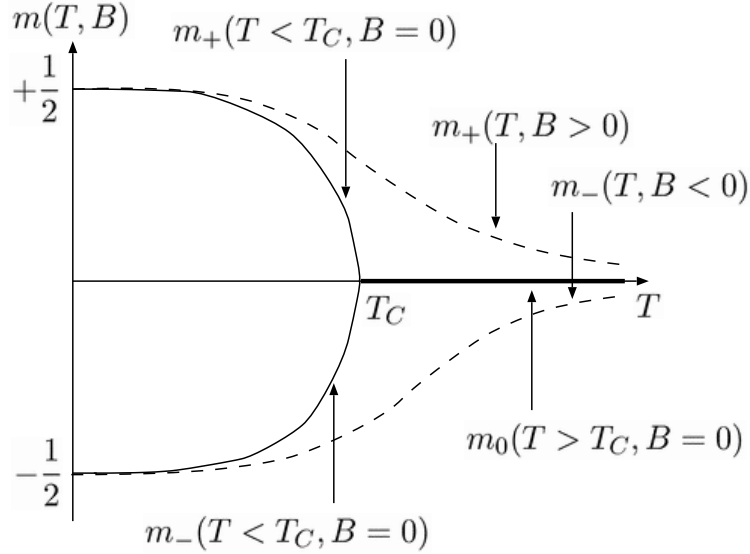
Wie man zeigen kann, sind $m_{\pm}(T < T_C)$ stabil, während $m_0(T, B = 0)$ instabil wird, was aus einer Energiebetrachtung folgt. Es gibt also einen kritischen Punkt $(T_C, B_C = 0)$, so dass:

$$m(T, B = 0) = \begin{cases} 0, & T \geq T_C \text{ paramagnetisches Verhalten} \\ m_{\pm} \neq 0, & \text{ferromagnetisches Verhalten} \end{cases}$$

Dabei beschreibt $m = m_0 = 0$ die paramagnetische Magnetisierung, die ohne Magnetfeld verschwindet, und $m_{\pm}(T) \neq 0$ die ferromagnetische Magnetisierung, die auch ohne Magnetfeld von Null verschieden ist. (Das ist gerade die Eigenschaft eines Ferromagneten!)

Wir wollen nun noch die T -Abhängigkeit von $m(T, B)$ betrachten. Mit Hilfe der Lösung der m -Molekularfeldgleichung kann so für jedes T, B das zugehörige $m(T, B)$ bestimmt werden. Das Ergebnis zeigt Abb. 18.2. Hier wurde auch der Fall $B \neq 0$ betrachtet; da bei $B \neq 0$ eine Magnetisierung auftritt, ist $m = 0$ nun keine Lösung mehr. Es gibt also nur noch die beiden Lösungen $m_{\pm}(T)$. Da das Ising-Modell invariant unter der Transformation $S_n \rightarrow -S_n$ und $h_n \rightarrow -h_n$ ist, gilt allgemein:

$$m_-(T, -|B|) = -m_+(T, |B|)$$

Abbildung 18.2: Magnetisierung in Abhängigkeit von T für $B = 0$ und $B > 0$

bzw. für $B = 0$:

$$m_-(T) = -m_+(T)$$

Die Magnetisierungen m_- und m_+ sind also betragsmäßig gleich groß. Die Lösung wird klarer, wenn man sich überlegt, dass es für $J > 0$ die zwei Grundzustände $\dots + + + \dots$ und $\dots - - - \dots$ gibt. In welchen Grundzustand das System für kleine Temperaturen übergeht, ist nur dann determiniert, falls $B \neq 0$ ist.

Interessant ist noch, wie die T -Abhängigkeit von $m_{\pm}(T, B = 0)$ unterhalb, aber nahe bei T_C aussieht. Für $T \rightarrow T_C$ ist m sicherlich nahe bei Null (s. Abb. 18.2). Für $0 \leq \left(1 - \frac{T}{T_C}\right) \ll 1$ können wir also unsere Molekularfeldgleichung für $B = 0$ entwickeln:

$$\begin{aligned} m &= \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta J z m\right) \\ &:= \frac{1}{2} \tanh(x) \end{aligned}$$

Ist $|m| \ll 1$, so ist auch $|x| \ll 1$. Das heißt:

$$2m = x - \frac{1}{3}x^3 + \mathcal{O}(x^5)$$

Wir erhalten also:

$$m \approx \frac{1}{4}\beta Jzm - \frac{1}{6}\left(\frac{1}{2}\beta Jzm\right)^3$$

Nun gilt aber:

$$T_C = \frac{Jz}{4k_B}$$

Das heißt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\beta Jzm &= \frac{Jz}{2k_B} \frac{m}{T} \\ &= 2 \frac{T_C}{T} m \end{aligned}$$

Somit:

$$m \approx \frac{T_C}{T} m - \frac{4}{3} \left(\frac{T_C}{T} m \right)^3$$

Diese quadratische Gleichung ($m \neq 0$) lässt sich lösen:

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{T_C}{T} - \frac{4}{3} \left(\frac{T_C}{T} \right)^3 m^2 \\ \Rightarrow \frac{4}{3} \left(\frac{T_C}{T} \right)^3 m^2 &= \frac{T_C}{T} - 1 \\ \Rightarrow m^2 &= \frac{3}{4} \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 - \frac{3}{4} \left(\frac{T}{T_C} \right)^3 \\ &= \frac{3}{4} \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 \left[1 - \frac{T}{T_C} \right] \end{aligned}$$

Somit:

$$m_{\pm}(T, B=0) = \pm \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{T}{T_C} \sqrt{1 - \frac{T}{T_C}}$$

Dieses Resultat zeigt, dass $m_{\pm}(T, B=0)$ bei T_C singulär ist; insbesondere ist

$$\frac{d}{dT} m_{\pm}(T, B=0) \Big|_{T=T_C} = \mp \infty$$

wie man leicht nachrechnet. Dies ist auch im $m(T)$ -Diagramm sichtbar. Solch singuläres Verhalten findet man bei Phasenübergängen zweiter Ordnung auch experimentell, jedoch mit einem universellen kritischen Exponenten $\neq \frac{1}{2}$.

18.2 Hochtemperatur-Entwicklung

Bei hohen Temperaturen $T \rightarrow \infty$ gilt $\beta = \frac{1}{k_B T} \rightarrow 0$. In der Zustandssumme, und damit in allen relevanten Beziehungen kommt $e^{-\beta H}$ (kanonisches Ensemble) vor. Es bietet sich also eine Taylor-Entwicklung von $e^{-\beta H}$ um $\beta = 0$ an; dies ist die Hochtemperaturentwicklung. Es gibt nun mehrere Möglichkeiten.

18.2.1 Kumulanten-Entwicklung

Ausgehend vom kanonischen Ensemble gilt:

$$\begin{aligned}
 Z_k(\beta) &= \text{Spur}(e^{-\beta H}) \\
 &= \text{Spur}\left(\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-\beta H)^\nu}{\nu!}\right) \\
 &= \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^\nu}{\nu!} \text{Spur}(H^\nu) \\
 &= \text{Spur}(H^0) + \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^\nu}{\nu!} \text{Spur}(H^\nu) \\
 &:= Z_0 + \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^\nu}{\nu!} \text{Spur}(H^\nu)
 \end{aligned}$$

Uns interessiert abermals die freie Energie:

$$F_k(\beta) = -\frac{1}{\beta} \ln Z_k$$

F_k wird nun in eine Reihe um $\beta = 0$ entwickelt.

$$\begin{aligned}
 F_k(\beta) &= -\frac{1}{\beta} \ln Z_k \\
 &= -\frac{1}{\beta} \ln \left[Z_0 - \beta \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^{\nu-1}}{\nu!} \text{Spur}(H^\nu) \right]
 \end{aligned}$$

Wir müssen diesen $\ln$ gleich entwickeln, um auf die β -Entwicklung von $F_k(\beta)$ zu kommen. Die Taylorentwicklung von $\ln(1-x)$ ist bekannt ($\ln(1-x) = -\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{x^\nu}{\nu}$), diese wollen wir nun ausnutzen. Dazu formen wir das vorliegende $\ln$ -Argument einfach um:

$$Z_0 - \beta \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^{\nu-1}}{\nu!} \text{Spur}(H^\nu) = Z_0 \left(1 - \beta \frac{1}{Z_0} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^{\nu-1}}{\nu!} \text{Spur}(H^\nu) \right)$$

Ferner gilt natürlich aus der ursprünglichen Definition:

$$\begin{aligned} Z_0 - \beta \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^{\nu-1}}{\nu!} \text{Spur}(H^\nu) &= \text{Spur}(e^{-\beta H}) \\ &= Z_0 \frac{\text{Spur}(e^{-\beta H})}{Z_0} \\ &:= Z_0 \langle e^{-\beta H} \rangle_0 \end{aligned}$$

Wir definieren allgemein:

$$\frac{\text{Spur}(A)}{Z_0} := \langle A \rangle_0$$

Wir setzen unser Ergebnis nun ein:

$$\begin{aligned} F_k &= -\frac{1}{\beta} \ln \left[Z_0 - \beta \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^{\nu-1}}{\nu!} \text{Spur}(H^\nu) \right] \\ &= -\frac{1}{\beta} \ln Z_0 - \frac{1}{\beta} \ln \left[1 - \beta \frac{1}{Z_0} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^{\nu-1}}{\nu!} \text{Spur}(H^\nu) \right] \\ &= -\frac{1}{\beta} \ln Z_0 - \frac{1}{\beta} \ln \left[1 - \underbrace{\beta \langle H \rangle_0 + \frac{1}{2!} \beta^2 \langle H^2 \rangle_0 - \frac{1}{3!} \beta^3 \langle H^3 \rangle_0 + \dots}_x \right] \\ &= -\frac{1}{\beta} \ln Z_0 + \frac{1}{\beta} \sum_{\nu=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{\nu} \left[\beta \langle H \rangle_0 - \frac{1}{2!} \beta^2 \langle H^2 \rangle_0 + \frac{1}{3!} \beta^3 \langle H^3 \rangle_0 - \dots \right]^\nu \right\} \end{aligned}$$

Erst mal tief Luft holen... Nun gilt aber (nach Potenzen von β sortiert):

$$\begin{aligned} x^\nu &= \left[\beta \langle H \rangle_0 - \frac{1}{2!} \beta^2 \langle H^2 \rangle_0 + \frac{1}{3!} \beta^3 \langle H^3 \rangle_0 - \dots \right]^\nu \\ &= (\beta \langle H \rangle_0)^\nu + \binom{\nu}{1} (\beta \langle H \rangle_0)^{\nu-1} \left(-\frac{1}{2!} \beta^2 \langle H^2 \rangle_0 \right)^1 \\ &\quad + \left[\binom{\nu}{1} (\beta \langle H \rangle_0)^{\nu-1} \left(\frac{1}{3!} \beta^3 \langle H^3 \rangle_0 \right)^1 + \binom{\nu}{2} (\beta \langle H \rangle_0)^{\nu-2} \left(-\frac{1}{2!} \beta^2 \langle H^2 \rangle_0 \right)^2 \right] + \dots \\ &= (\beta \langle H \rangle_0)^\nu - \beta^{\nu+1} \frac{\nu}{2!} (\langle H \rangle_0)^{\nu-1} \langle H^2 \rangle_0 \\ &\quad + \beta^{\nu+2} \left[\frac{\nu}{3!} (\langle H \rangle_0)^{\nu-1} \langle H^3 \rangle_0 + \frac{1}{2} \nu (\nu-1) \frac{1}{(2!)^2} (\langle H \rangle_0)^{\nu-2} (\langle H^2 \rangle_0)^2 \right] + \dots \end{aligned}$$

Dies liefert:

$$\begin{aligned}
 F_k = & -\frac{1}{\beta} \ln Z_0 + \frac{1}{\beta} \left\{ \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu} \beta^{\nu} \langle H \rangle_0^{\nu} \right. \\
 & - \sum_{\nu=2}^{\infty} \frac{1}{\nu-1} \beta^{\nu} \frac{\nu-1}{2!} \langle H \rangle_0^{\nu-2} \langle H^2 \rangle_0 \\
 & \left. + \sum_{\nu=3}^{\infty} \frac{1}{\nu-2} \beta^{\nu} \left[\frac{\nu}{3!} \langle H \rangle_0^{\nu-3} \langle H^3 \rangle_0 + \frac{1}{2} (\nu-2)(\nu-3) \frac{1}{(2!)^2} \langle H \rangle_0^{\nu-4} (\langle H^2 \rangle_0)^2 \right] + \dots \right\}
 \end{aligned}$$

Bei den Termen höherer Ordnung wurde eine Index-Verschiebung durchgeführt. Im folgenden betrachten wir nur die niedrigsten Terme bis zur Ordnung β^3 :

$$\begin{aligned}
 F_k = & -\frac{1}{\beta} \ln Z_0 + \langle H \rangle_0 - \beta \frac{1}{2!} \left[\langle H^2 \rangle_0 - 2! \frac{1}{2} \langle H \rangle_0^2 \right] \\
 & + \beta^2 \frac{1}{3!} \left[\langle H^3 \rangle_0 - 3! \frac{1}{2!} \langle H \rangle_0 \langle H^2 \rangle_0 + 3! \frac{1}{3} \langle H \rangle_0^3 \right] + \mathcal{O}(\beta^4) \\
 = & -\frac{1}{\beta} \ln Z_0 + \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^{\nu-1}}{\nu!} \langle H^{\nu} \rangle_{cum}
 \end{aligned}$$

Wir fassen also zusammen:

$$\begin{aligned}
 F_k &= -\frac{1}{\beta} \ln Z_0 + \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^{\nu-1}}{\nu!} \langle H^{\nu} \rangle_{cum} \\
 \langle H \rangle_{cum} &= \langle H \rangle_0 \\
 \langle H^2 \rangle_{cum} &= \langle H^2 \rangle_0 - \langle H \rangle_0^2 \\
 \langle H^3 \rangle_{cum} &= \langle H^3 \rangle_0 - 3 \langle H^2 \rangle_0 \langle H \rangle_0 + 2 \langle H \rangle_0^3 \\
 Z_0 &= \text{Spur}(H^0) \\
 \langle A \rangle_0 &= \frac{1}{Z_0} \text{Spur}(A)
 \end{aligned}$$

$\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^{\nu-1}}{\nu!} \langle H^{\nu} \rangle_{cum}$ heißt *Kumulantenentwicklung*.

Wir wollen nun eine Anwendung für das d -dimensionale Ising-Modell bei $B = 0$ und hoher Temperatur T diskutieren. Es war

$$H = -\frac{J}{2} \sum_{\langle n, m \rangle} S_n S_m$$

wobei $\langle n, m \rangle$ die Summe über alle nächsten Nachbarn darstellt, S_i die Werte $\pm \frac{1}{2}$ annehmen kann und $J \neq 0$ ist. Für die Kumulantenentwicklung müssen nun

die Kumulanten $\langle H^\nu \rangle_{cum}$ und hierfür $\langle H^\nu \rangle_0$ berechnet werden. Zunächst Z_0 :

$$\begin{aligned} Z_0 &= \text{Spur}(H^0) \\ &= \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} 1 \\ &= 2^N \end{aligned}$$

Nun folgt $\langle H \rangle_0$. Das geübte Auge sieht sofort, dass dies Null sein muss, weil über alle Kombinationen je einmal mit positiven und einmal mit negativem Vorzeichen summiert wird. Wir führen die Rechnung trotzdem aus:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle_0 &= \frac{1}{Z_0} \text{Spur}(H) \\ &= 2^{-N} \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} \left[-\frac{J}{2} \sum_{\langle n,m \rangle} S_n S_m \right] \\ &= -\frac{J}{2} 2^{-N} \sum_{\langle n,m \rangle} \left[\sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_m=\pm\frac{1}{2}} S_m \dots \sum_{S_n=\pm\frac{1}{2}} S_n \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} 1 \right] \\ &= -\frac{J}{2} 2^{-N} 2^{N-2} \sum_{\langle n,m \rangle} \left[\sum_{S_m=\pm\frac{1}{2}} S_m \sum_{S_n=\pm\frac{1}{2}} S_n \right] \\ &= 0 \end{aligned}$$

wegen $\sum_{S_n=\pm\frac{1}{2}} S_n = 0$ für alle n .

Ähnlich verläuft die Rechnung für $\langle H^2 \rangle_0$:

$$\begin{aligned} \langle H^2 \rangle_0 &= \frac{1}{Z_0} \text{Spur}(H^2) \\ &= 2^{-N} \sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} \left[-\frac{J}{2} \sum_{\langle n,m \rangle} S_n S_m \right]^2 \\ &= 2^{-N} \frac{J^2}{4} \sum_{\langle n,m \rangle} \sum_{\langle n',m' \rangle} \left[\sum_{S_1=\pm\frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N=\pm\frac{1}{2}} S_n S_m S_{n'} S_{m'} \right] \\ &= 2^{-N} \frac{J^2}{4} \sum_{\langle n,m \rangle} \sum_{\langle n',m' \rangle} \text{Spur}(S_n S_m S_{n'} S_{m'}) \end{aligned}$$

Diese Spur müssen wir uns etwas genauer anschauen. Klar ist: Falls nicht $n = n'$ und $m = m'$ bzw. $n = m'$ und $m = n'$ gilt, so haben wir einen analogen Fall zur Berechnung von $\langle H \rangle_0$, und die Spur ist Null. Ansonsten ist

$\text{Spur}(S_n S_m S_{n'} S_{m'}) = \text{Spur}(S_n^2 S_m^2)$. Weil jeweils zwei Möglichkeiten berücksichtigt werden müssen, die nicht Null werden (z.B. ist $n = n'$ oder $n = m'$ möglich), wird dann $\sum_{\langle n, m \rangle} \sum_{\langle n', m' \rangle}$ zu $2 \sum_{\langle n, m \rangle}$. Also:

$$\langle H^2 \rangle_0 = 2^{-N} \frac{J^2}{4} 2 \sum_{\langle n, m \rangle} \text{Spur}(S_n^2 S_m^2)$$

Wegen $S_n^2 = S_m^2 = \frac{1}{4}$ folgt somit:

$$\begin{aligned} \langle H^2 \rangle_0 &= 2^{-N} \frac{J^2}{4} \frac{1}{8} \sum_{\langle n, m \rangle} \text{Spur} 1 \\ &= 2^{-N} \frac{J^2}{32} \sum_{\langle n, m \rangle} 2^N \\ &= \frac{J^2}{32} N z \end{aligned}$$

denn alle N Teilchen haben z nächste Nachbarn (periodische Randbedingungen!).

Je nachdem, wie genau man die Näherung machen will, muss man entsprechend weit rechnen. Wir brechen dies an dieser Stelle ab und haben erhalten:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle_{cum} &= 0 \\ \langle H^2 \rangle_{cum} &= \langle H^2 \rangle_0 \\ &= \frac{J^2}{32} N z \end{aligned}$$

Damit lautet die freie Energie:

$$\begin{aligned} F_k(\beta) &= -\frac{1}{\beta} \ln Z_0 + \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^{\nu-1}}{\nu!} \langle H^\nu \rangle_{cum} \\ &= -N k_B T \ln 2 - \frac{\beta}{64} J^2 N z + \mathcal{O}(\beta^2) \end{aligned}$$

Also kurz:

$$F_k(T, N) = -N k_B T \left\{ \ln 2 + \frac{z}{64} \left(\frac{J}{k_B T} \right)^2 + \mathcal{O} \left(\left(\frac{J}{k_B T} \right)^3 \right) \right\}$$

Aus der freien Energie kann man nun die Entropie über $S = -\frac{\partial F}{\partial T} \Big|_N$ bestimmen:

$$S(T, N) = k_B N \left\{ \ln 2 - \frac{z}{64} \left(\frac{J}{k_B T} \right)^2 + \mathcal{O} \left(\left(\frac{J}{k_B T} \right)^3 \right) \right\}$$

Im Limes großer Temperaturen folgt also:

$$S(T \rightarrow \infty, N) = k_B N \ln 2$$

Dies entspricht der Entropie von N nicht miteinander wechselwirkenden Isospins, da dies auch der Limes für die Kopplung $J \rightarrow 0$ ist. Bei sehr hohen Temperaturen wird die Kopplung aufgehoben und alle 2^N Zustände werden gleichwahrscheinlich. Ganz allgemein gilt:

$$S(T \rightarrow \infty, N) = k_B \ln \text{Spur}(H^0)$$

Dabei liefert $\text{Spur}(H^0) = \text{Spur}(\mathbb{1})$ gerade die Anzahl aller Möglichkeiten. Und dies muss auch so sein, denn im Limes unendlicher Temperaturen sind alle Zustände gleichermaßen möglich, da jegliche Wechselwirkung von der unendlichen thermischen Energie der Teilchen überschattet wird. Falls wir freie Teilchen wie im Gas betrachten, ist die Zahl der möglichen Zustände unendlich - die Entropie ist nach oben unbeschränkt!

Als nächstes bestimmen wir, um der Tradition gerecht zu werden, die spezifische Wärme (für $B = 0$):

$$\begin{aligned} c_{B=0}(T) &= \frac{1}{N} T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_N \\ &= \frac{1}{N} T \frac{\partial}{\partial T} \Big|_N k_B N \left\{ \ln 2 - \frac{z}{64} \left(\frac{J}{k_B T} \right)^2 + \mathcal{O} \left(\left(\frac{J}{k_B T} \right)^3 \right) \right\} \\ &= k_B \left\{ \frac{z}{32} \left(\frac{J}{k_B T} \right)^2 + \mathcal{O} \left(\left(\frac{J}{k_B T} \right)^3 \right) \right\} \end{aligned}$$

Es gilt also:

$$\begin{aligned} c_{B=0}(T) &= k_B \left\{ \frac{z}{32} \left(\frac{J}{k_B T} \right)^2 + \mathcal{O} \left(\left(\frac{J}{k_B T} \right)^3 \right) \right\} \\ &\propto \frac{1}{T^2} \text{ für } T \rightarrow \infty \end{aligned}$$

18.2.2 Graphentheorie

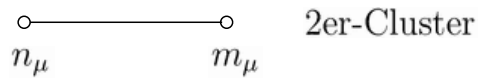
Die Berechnung von $\langle H^\nu \rangle_{cum}$ für $\nu > 2$ ist sehr aufwendig. Will man höhere Ordnungen der β -Entwicklung betrachten, so tut man das mit Hilfe der Graphen-Technik. Die Berechnung von $\langle H^\nu \rangle_{cum}$ erfordert stets die Berechnung von

$$A_\nu = \sum_{\langle n_1, m_1 \rangle} \dots \sum_{\langle n_\nu, m_\nu \rangle} \text{Spur}((S_{m_1} S_{n_1}) \dots (S_{m_\nu} S_{n_\nu}))$$

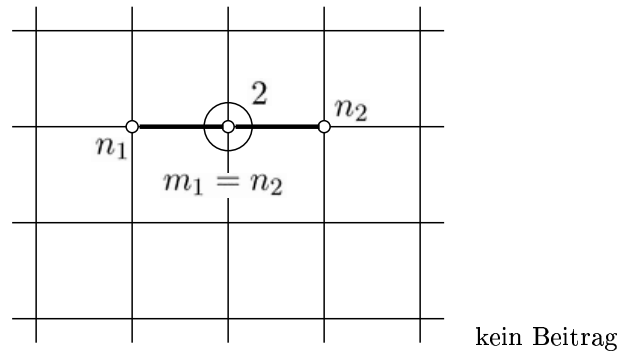
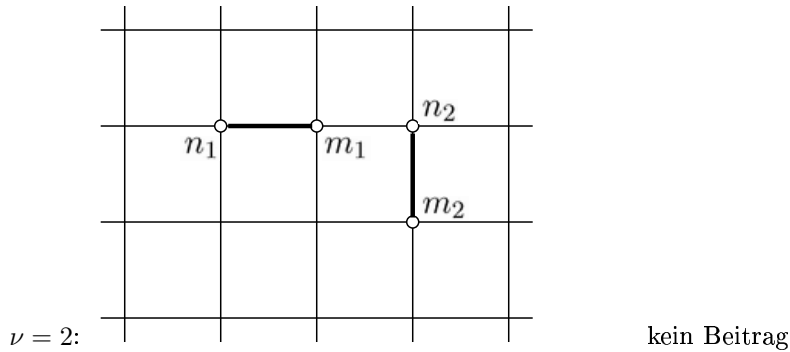
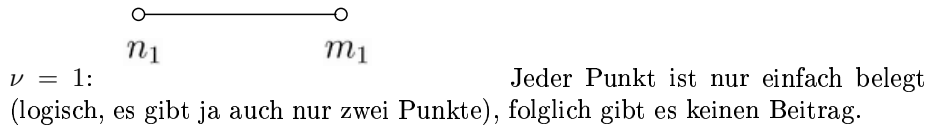
Zunächst ist klar, dass die Spur nur dann von Null verschieden ist, wenn *alle* Indizes 2-, 4-, 6-, ...-fach vorkommen, d.h. die Anzahl gleicher Indizes muss gerade sein, weil für alle natürlichen Zahlen k gilt:

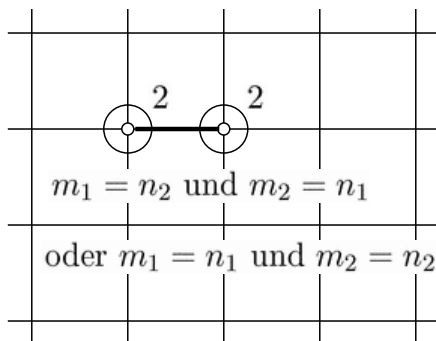
$$\sum_{S_n = \pm \frac{1}{2}} S_n^{2k-1} = 0$$

Sobald nur ein einziger Index mit einer ungeraden Anzahl auftaucht, ist das Produkt bereits Null, weil einer der Faktoren Null ist. Im folgenden bezeichnen wir das nächste Nachbarpaar $\langle n_\mu, m_\mu \rangle$ mit:



Damit können wir die Beiträge zu A_ν graphisch charakterisieren. Es tritt nur dann ein Beitrag zur Summe auf, wenn *alle* Knoten 2-, 4-, 6-, ...-fach belegt sind, nur dann treten nämlich Spins mit gerader Potenz in der Summe auf. Wir geben Beispiele:



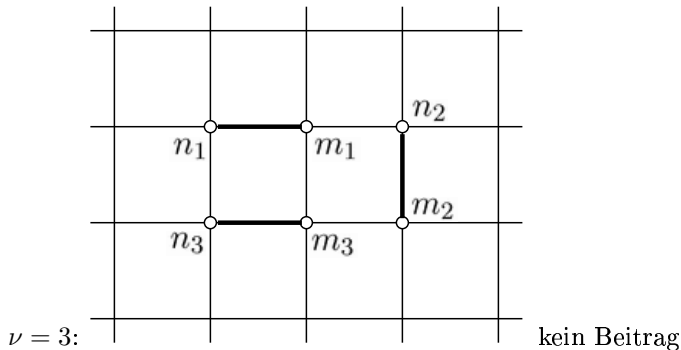


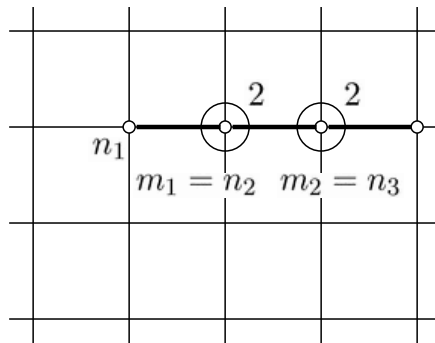
Beiträge

Wir können also die Spur ausrechnen. Da es zwei gleichwertige Fälle gibt, die einen Beitrag liefern, und es insgesamt Nz Nächste-Nachbar-Bindungen gibt, gilt:

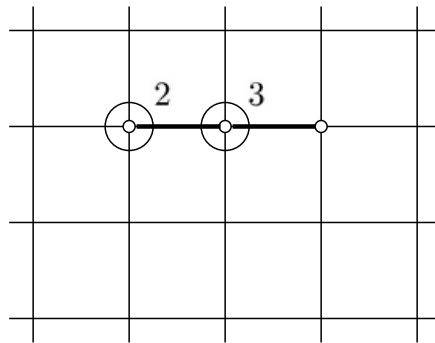
$$\begin{aligned}
 A_2 &= \sum_{\langle n_1, m_1 \rangle} \sum_{\langle n_2, m_2 \rangle} \text{Spur}((S_{n_1} S_{m_1})(S_{n_2} S_{m_2})) \\
 &= 2Nz \left[2^{N-2} \sum_{S_{n_1}, S_{m_1} = \pm \frac{1}{2}} S_{n_1}^2 S_{m_1}^2 \right] \\
 &= 2 \left[2^{N-2} * 4 * \left(\frac{1}{2}\right)^2 \left(\frac{1}{2}\right)^2 \right] \\
 &= 2^N * \frac{1}{8}
 \end{aligned}$$

Man kann die Graphentheorie also benutzen, um zu sehen, über welche Konfigurationen man summieren muss. Für A_2 scheint dies noch ziemlich sinnlos zu sein, weil sofort klar ist, welche Beiträge übrig bleiben. Dieses Resultat ist im übrigen auch unabhängig vom Gittertyp und der Dimension d . Das wird bei $\nu = 3$ schon anders sein, wie wir sehen werden. Dort wird auch der Sinn unserer Überlegungen deutlicher.

 $\nu = 3$:

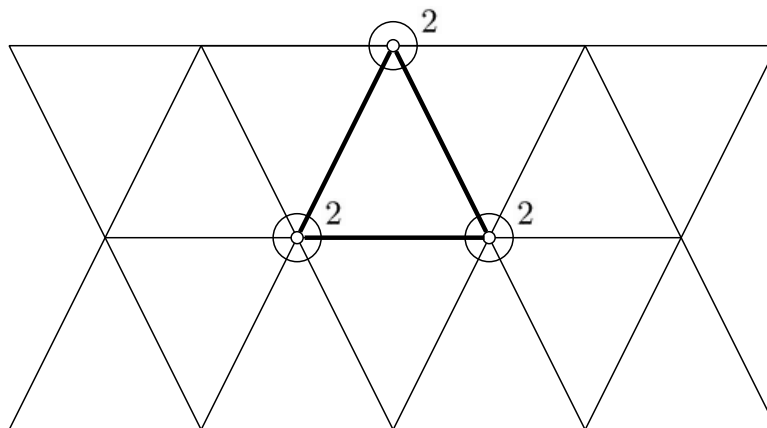


kein Beitrag



kein Beitrag

Es ist im quadratischen (kubischen...) Gitter nicht möglich, eine Konfiguration anzugeben, deren Beitrag nicht verschwindet. Anders sieht dies im hexagonalen Gitter aus:



Es ergibt sich für diese Konfiguration der Beitrag

$$\begin{aligned}
 \text{Spur}((S_{n_1} S_{m_1})(S_{n_2} S_{m_2})(S_{n_3} S_{m_3})) &= 2^{N-3} \sum_{S_{n_1}, S_{n_2}, S_{n_3} = \pm \frac{1}{2}} S_{n_1}^2 S_{n_2}^2 S_{n_3}^2 \\
 &= 2^{N-3} * 2^3 * \left(\left(\frac{1}{2} \right)^2 \right)^3 \\
 &= 2^N * \frac{1}{64}
 \end{aligned}$$

Dies ist der Beitrag eines Dreiecks. Nun soll $A_3 = \sum_{\langle n_1, m_1 \rangle} \sum_{\langle n_2, m_2 \rangle} \sum_{\langle n_3, m_3 \rangle} \text{Spur}((S_{n_1} S_{m_1})(S_{n_2} S_{m_2}))$ berechnet werden. Die Summation läuft dabei nur über solche Dreiecke, weil der Rest Null liefert. Wir schauen, wieviele Summanden auftreten. Zunächst gibt es für n_1 natürlich N Möglichkeiten, da es N Gitterplätze gibt. Für m_1 gibt es dann noch 6 Möglichkeiten, weil jeder Gitterpunkt 6 nächste Nachbarn hat. Also liefert die erste Summe einen Faktor $6N$. Mit der Vorgabe $\langle n_1, m_1 \rangle$ hat man sich also eine Gitterlinie bereits vorgegeben. Für n_2 gibt es dann noch genau 4 Möglichkeiten: n_2 könnte mit n_1 bzw. m_1 identisch sein oder aber den letzten noch "freien" Punkt des Dreiecks markieren; dazu bleiben zwei Punkte übrig, einer oberhalb und einer unterhalb der bereits vorgegebenen Linie. Für m_2 bleiben dann die zwei Punkte übrig, die an n_2 grenzen und durch die ein (gleichseitiges) Dreieck gebildet werden kann. Also liefert die zweite Summe einen Faktor $4 * 2$. Die beiden Punkte n_3 und m_3 sind somit fest vorgegeben, nicht fest ist aber, welcher Punkt durch welche Variable repräsentiert wird, d.h. es kommt noch ein zusätzlicher Faktor 2 hinzu. Man erhält also insgesamt durch die Summen einen Faktor $6N * 4 * 2 * 2 = 6N * 16$. Damit:

$$\begin{aligned}
 A_3 &= 6N * 16 * 2^N * \frac{1}{64} \\
 &= \frac{3}{2} N 2^N
 \end{aligned}$$

Wie gesehen, ermöglicht uns dieses Verfahren prinzipiell, die A_ν zu berechnen, allerdings steigt der Aufwand enorm schnell an.

18.2.3 Clusterentwicklung (Virialentwicklung)

Die eben vorgestellt Kumulantenentwicklung ist besonders praktisch für Gittersysteme. Obwohl man sie auch für Teilchensysteme im Kontinuum benutzen kann, ist die folgende Methode der Clusterentwicklung besser hierfür geeignet. Wir betrachten hierzu die kanonische Zustandssumme eines klassischen N -Teilchensystems mit Wechselwirkungspotential $v(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$:

$$H = \sum_{n=1}^N \frac{\mathbf{p}_n^2}{2m} + v(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

Wie immer gilt:

$$Z_k = \text{Spur} (e^{-\beta H})$$

Wir betrachten zunächst den kinetischen Anteil

$$Z_k^{(kin)}(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} \prod_{n=1}^N d^3 \mathbf{p}_n e^{-\beta \sum_{l=1}^N \frac{\mathbf{p}_l^2}{2m}}$$

Weil die einzelnen Impulse voneinander unabhängig sind, können wir das Integral in die einzelnen Faktoren zerlegen, die alle identisch aussehen (der Name der Integrationsvariable ist bekanntermaßen unerheblich). Da es sich um $3N$ Faktoren handelt, erhält man somit (t sei der Platzhalter für eine beliebige Integrationsvariable):

$$\begin{aligned} \frac{1}{h^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} \prod_{n=1}^N d^3 \mathbf{p}_n e^{-\beta \sum_{l=1}^N \frac{\mathbf{p}_l^2}{2m}} &= \frac{1}{h^{3N}} \left(\int_{\mathbb{R}} dt e^{-\beta \frac{t^2}{2m}} \right)^{3N} \\ &= \left(\frac{1}{h} * \sqrt{2m\pi k_B T} \right)^{3N} \\ &= \lambda_T^{-3N} \end{aligned}$$

Das heißt:

$$Z_k^{(kin)}(T, V, N) = \lambda_T^{-3N}$$

Für den potentiellen Anteil gilt zunächst:

$$Z_k^{(pot)} = \frac{1}{N!} \int_{\mathbb{R}^{3N}} \prod_{n=1}^N d^3 \mathbf{r}_n e^{-\beta v(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}$$

Die gesamte Zustandssumme lautet:

$$Z_k(T, V, N) = Z_k^{(kin)} * Z_k^{(pot)}$$

Wir nehmen nun an, dass die Teilchen mit einem Paarpotential wechselwirken, d.h.

$$v(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i < j} v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$$

Wir können nun wie zuvor eine Taylorentwicklung von $e^{\beta V}$ um $\beta = 0$ machen. Stattdessen wollen wir aber die sogenannten *Mayer-Funktionen* einführen:

$$\begin{aligned} f_{ij} &:= f(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \\ &= e^{-\beta v(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} - 1 \end{aligned}$$

Sie streben für $\beta \rightarrow 0$ gegen Null. Mit ihnen folgt nun:

$$\begin{aligned} e^{-\beta v(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} &= e^{-\beta \sum_{i < j} v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \\ &= \prod_{i < j} e^{-\beta v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \\ &= \prod_{i < j} [1 + f_{ij}] \\ &= 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{i < j} \sum_{k < l} f_{ij} f_{kl} + \dots \end{aligned}$$

Also:

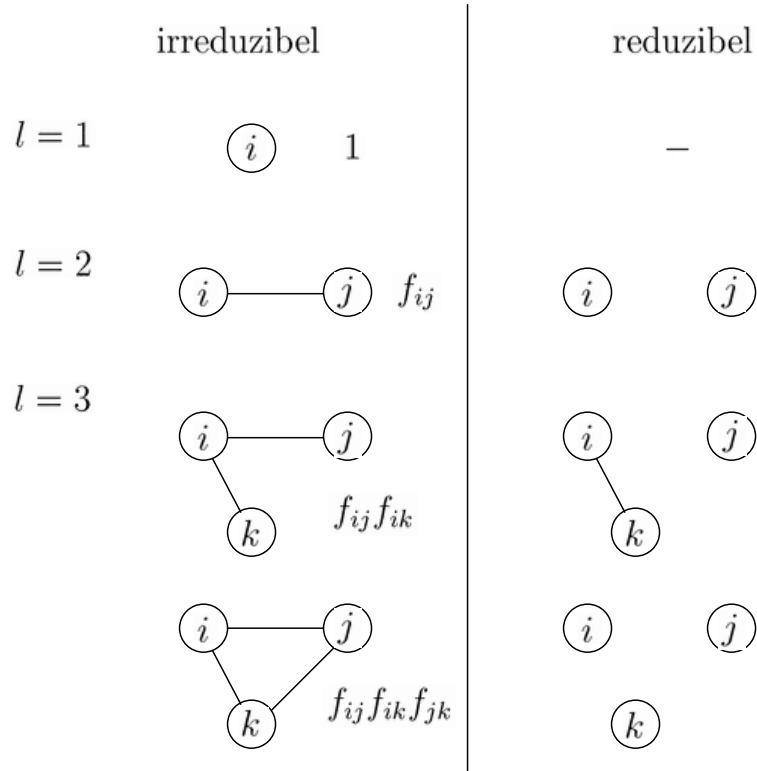
$$Z_k^{(pot)} = \frac{1}{N!} \int_{\mathbb{R}^{3N}} \prod_{n=1}^N d^3 \mathbf{r}_n \left\{ 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{i < j} \sum_{k < l} f_{ij} f_{kl} + \dots \right\}$$

Dabei tauchen in den Summen keine Indexpaare mehrfach auf. Wie auch, schließlich steht in jedem Faktor $[1 + f_{ij}]$ ein anderes f_{ij} , so dass bei der Berechnung des Produkts nur unterschiedliche Terme auftreten. Das ist ein wesentlicher Vorteil dieser Entwicklung gegenüber der Kumulantenentwicklung. Ähnlich zur letzteren können wir auch hier die Beiträge zu $Z_k^{(pot)}$ grafisch darstellen. Dazu sind folgende Schritte durchzuführen:

- (i) Schritt: Bezeichne das Teilchen i mit Ortsvektor $\mathbf{r}_i$ durch einen Kreis und f_{ij} durch die Verbindungslinie zweier Kreise.



- (ii) Schritt: Verbinde l verschiedene Teilchenindizes zu irreduziblen l -Clustern. Irreduzibel heißt, dass diese Cluster sich nicht in kleinere l' -Cluster ($l' < l$) zerlegen lassen. Beispiele:



Das heißt also: Sind alle Teilchen irgendwie miteinander verbunden, so ist der Cluster irreduzibel. Für jede Verbindung gibt es auch den zugehörigen Faktor f_{mn} , wobei m und n die beiden Teilchen sind, die verbunden werden. Der Cluster $m - n$ ist im übrigen identisch mit $n - m$.

Die Summation über die Cluster lässt sich wie folgt deuten: Im Integral kommen Produkte der f_{ij} vor, jedes einzelne wird als Wechselwirkung zweier Teilchen interpretiert. Das bedeutet, dass für $f_{ij}^0 = 1$ keine Wechselwirkung vorliegt und die Teilchen nur einzeln ($l = 1$) betrachtet werden. Der f_{ij} -Term berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen ($l = 2$). Die reduziblen, d.h. 1-Cluster wurden schon bei f_{ij}^0 betrachtet und müssen bei der Integralberechnung nicht weiter berücksichtigt werden.

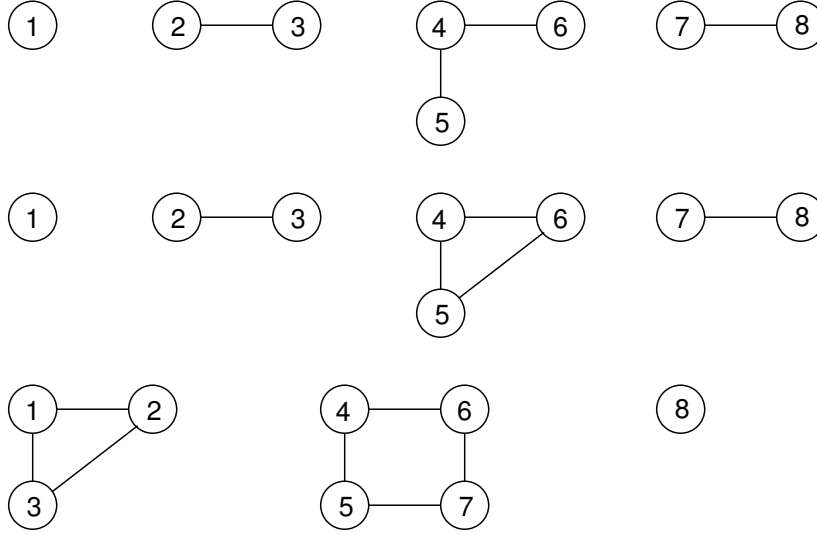
Als nächstes werden drei Teilchen betrachtet, man spricht also von 3-Clustern und überlegt sich, wie diese miteinander wechselwirken können. Es gibt nun zwei Möglichkeiten (s. Beispiele). Entweder es wechselwirken alle Teilchen jeweils miteinander ($f_{ij}f_{ik}f_{jk}$) oder es gibt nur zwei verschiedene Wechselwirkungen (z.B. $f_{ij}f_{ik}$). Wieder wurden alle reduziblen Kombinationen schon für $l < 3$ durchlaufen. Allgemein sind für l -Cluster alle reduziblen Cluster als irreduzible Cluster in den $l' = 1, \dots, l - 1$ -Clustern enthalten.

Die Ordnung von f_{ij} entspricht nicht dem l der Clusterentwicklung (z.B. $l = 3$).

- (iii) Schritt: Zerlege die Menge aller Teilchen $\{1, 2, \dots, N\}$ in irreduzible l -Cluster, so dass jeweils m_l irreduzible l -Cluster vorliegen. Die feste Teilchenzahl impliziert die Nebenbedingung

$$\sum_{l=1}^N m_l l = N$$

Wird das System in alle möglichen Konfigurationen $\{m_l\}$ zerlegt, so werden automatisch alle $f_{ij} \dots$ durchlaufen. Beispiele für $N = 8$:



1. Beispiel: $m_1 = 1, m_2 = 2, m_3 = 1, m_l = 0$ für $l > 3$
2. Beispiel: $m_1 = 1, m_2 = 2, m_3 = 1, m_l = 0$ für $l > 3$
3. Beispiel: $m_1 = 1, m_2 = 0, m_3 = 1, m_4 = 1, m_l = 0$ für $l > 4$

- (iv) Schritt: Berechne die dimensionslosen Cluster-Integrale (l fest):

$$b_l(T, V) := \frac{1}{l! \lambda_T^{3(l-1)} V} \sum_{\text{irreduzible } l\text{-Cluster}} \int_V d^3 r_{i_1} \int_V d^3 r_{i_2} \dots \int_V d^3 r_{i_l} \underbrace{f_{i_1 i_2} \dots f_{i_{l-1} i_l}}_{\text{vom } l\text{-Cluster abhängig}}$$

Die Wahl der Faktoren vor der Summe in b_l wird beim Einsetzen in die Zustandssumme klar. Das Produkt $f_{i_1 i_2} \dots f_{i_{l-1} i_l}$ hängt von l ab, kann allerdings ebenfalls variieren, z.B. treten für $l = 3$ $f_{ij} f_{jk}$ und $f_{ij} f_{ik} f_{jk}$ auf. Den Faktor $\frac{1}{l!}$ erhält man dadurch, dass eine beliebige Permutation der Teilchen wieder denselben Cluster liefert. Wir berechnen am besten als Beispiel b_l für $l = 1, 2, 3$:

$l = 1$: Es gibt nur ein einziges 1-Cluster. Damit folgt:

$$\begin{aligned} b_1(T, V) &= \frac{1}{V} \int_V d^3 r \\ &= 1 \end{aligned}$$

$l = 2$: Es gibt bis auf Permutationen nur ein irreduzibles 2-Cluster.

$$\begin{aligned}
 b_2(T, V) &= \frac{1}{2!\lambda_T^3 V} \int_V d^3 r_i \int_V d^3 r_j f_{ij} \\
 &= \frac{1}{2\lambda_T^3 V} \int_V d^3 r_i \int_V d^3 r_j \left[e^{-\beta v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} - 1 \right] \\
 &= \frac{1}{2\lambda_T^3 V} \int_V d^3 r_i \int_V d^3 r_{ij} \left[e^{-\beta v(\mathbf{r}_{ij})} - 1 \right]
 \end{aligned}$$

Bei der letzten Umformung wurde $\mathbf{r}_{ij} := \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ eingeführt. Die Integration über r_j kann dann stattdessen auch über r_{ij} ausgeführt werden, wenn $V \rightarrow \infty$ gilt. Dann wird der Integrand auch unabhängig von $\mathbf{r}_i$ und man erhält:

$$\begin{aligned}
 b_2(T, V) &= \frac{1}{2\lambda_T^3 V} V \int_V d^3 r_{ij} \left[e^{-\beta v(\mathbf{r}_{ij})} - 1 \right] \\
 &= \frac{1}{2\lambda_T^3} \int_V d^3 r_{ij} \left[e^{-\beta v(\mathbf{r}_{ij})} - 1 \right]
 \end{aligned}$$

Dies ist natürlich vom Potential v abhängig und daher nicht weiter zu vereinfachen.

$l = 3$: Es gibt bis auf Permutationen nun zwei irreduzible Cluster, $f_{ij}f_{jk}$ und $f_{ij}f_{ik}f_{jk}$.

$$\begin{aligned}
 b_3(T, V) &= \frac{1}{3!\lambda_T^6 V} \int_V d^3 r_i \int_V d^3 r_j \int_V d^3 r_k \{ [f_{ij}f_{ik} + f_{ij}f_{jk} + f_{ik}f_{jk}] + f_{ij}f_{ik}f_{jk} \} \\
 &= \frac{1}{6\lambda_T^6 V} \left\{ 3V \int_V d^3 r_{ij} \int_V d^3 r_{ik} \left[e^{-\beta v(\mathbf{r}_{ij})} - 1 \right] \left[e^{-\beta v(\mathbf{r}_{ik})} - 1 \right] \right. \\
 &\quad \left. + V \int_V d^3 r_{ij} \int_V d^3 r_{ik} \left[e^{-\beta v(\mathbf{r}_{ij})} - 1 \right] \left[e^{-\beta v(\mathbf{r}_{ik})} - 1 \right] \left[e^{-\beta v(\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}_{ik})} - 1 \right] \right\} \\
 &= 2 \{ b_2(T, V) \}^2 + \frac{1}{6\lambda_T^6} \int_V d^3 r_{ij} \int_V d^3 r_{ik} \\
 &\quad \left[e^{-\beta v(\mathbf{r}_{ij})} - 1 \right] \left[e^{-\beta v(\mathbf{r}_{ik})} - 1 \right] \left[e^{-\beta v(\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}_{ik})} - 1 \right]
 \end{aligned}$$

Hier wurde wieder dieselbe Methode verwendet wie zuvor; $\mathbf{r}_{ij} := \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ bzw. $\mathbf{r}_{ik} := \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k$. Man sieht, dass sich die b_l höherer Ordnung aus den $b_{l'}$ ($l' < l$) mit zusätzlichen Korrekturen zusammensetzen. Es kann also wieder nach Ordnungen von f_{ij} sortiert werden (Beispiel: $b_3 = \mathcal{O}(f_{ij}^2) + \mathcal{O}(f_{ij}^3)$).

(v) Schritt: Eine Cluster-Konfiguration ist durch $\{m_l\}$ definiert und liefert zu

$Z_k^{(pot)}$ den Beitrag

$$\begin{aligned}
 Z_k^{(pot)}(\{m_l\}) &= \frac{N!}{\prod_{l \geq 1} (l!)^{m_l}} \prod_{l \geq 1} [\{\text{Beitrag aller irreduziblen Cluster mit festem } l\}^{m_l} / m_l!] \\
 &= \frac{N!}{\prod_{l \geq 1} (l!)^{m_l}} \prod_{l \geq 1} \left[\left\{ l! \lambda_T^{3(l-1)} V b_l(T, V) \right\}^{m_l} \frac{1}{m_l!} \right] \\
 &= \frac{N!}{\prod_{l \geq 1} (l!)^{m_l}} \prod_{l \geq 1} \left[\left\{ \sum_{\text{irreduzible } l\text{-Cluster}} \int_V d^3 r_{i_1} \int_V d^3 r_{i_2} \dots \int_V d^3 r_{i_l} \underbrace{f_{i_1 i_2} \dots f_{i_{\mu} i_\nu}}_{\text{vom } l\text{-Cluster abhängig}} \right\}^{m_l} \frac{1}{m_l!} \right]
 \end{aligned}$$

Dieses Ergebnis müssen wir nun erklären:

Wir berechnen hier erst einmal nur den Beitrag einer Cluster-Konfiguration $\{m_l\}$. Alle denkbaren Konfigurationen zusammen liefern später dann die Zustandssumme. Da die Zustandssumme alle möglichen Cluster enthält, müssen wir lediglich sicherstellen, dass der Vorfaktor jeweils korrekt wiedergegeben wird.

$\frac{N!}{\prod_{l \geq 1} (l!)^{m_l}}$: Dies gibt die Anzahl der Möglichkeiten wieder, $\{1, 2, \dots, N\}$ in eine Cluster-Konfiguration zu zerlegen. Beispielsweise gibt es genau eine Möglichkeit, dies in ein N -Cluster zu zerlegen: Man muss alle N Teilchen verwenden. Dabei ist allerdings nicht berücksichtigt, dass dieses N -Cluster natürlich verschiedenste Formen annehmen kann; ab $N = 3$ sind ja schon mehr als ein irreduzibles Cluster möglich. Dies wird in der Summe dann berücksichtigt, der Vorfaktor gibt lediglich an, auf wieviele Weisen man eine bestimmte Cluster-Konfiguration erreichen kann. Zerlegt man $\{1, 2, \dots, N\}$ stattdessen in ein $(N - 1)$ -Cluster und ein 1-Cluster, so gibt es dafür (siehe Formel) N Möglichkeiten, denn für das 1-Cluster hat man ja N Teilchen zur Auswahl.

$\frac{1}{m_l!}$: Enthält die Konfiguration m_l Cluster, so kann man diese vertauschen, ohne dass sich etwas ändert. Dies wurde bisher nicht berücksichtigt. Zum Beispiel sind $\{f_{23}, f_{56}\}$ und $\{f_{56}, f_{23}\}$ äquivalent.

- (vi) Schritt: Um $Z_k^{(pot)}$ zu bestimmen, muss über alle möglichen Clusterkonfigurationen summiert werden, wobei die Nebenbedingung $\sum_l l m_l = N$

erfüllt sein muss. Also:

$$\begin{aligned}
Z_k &= Z_k^{(kin)} Z_k^{(pot)} \\
&= \frac{1}{\lambda_T^{3N}} \frac{1}{N!} \int_{V^N} \prod_{n=1}^N d^3 r_n e^{-\beta v(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} \\
&= \frac{1}{\lambda_T^{3N}} \frac{1}{N!} \sum_{\{m_l\}} \sum_{\sum_l l m_l = N} \frac{N!}{\prod_{l \geq 1} (l!)^{m_l}} \prod_{l \geq 1} \left[\left\{ l! \lambda_T^{3(l-1)} V b_l(T, V) \right\}^{m_l} \frac{1}{m_l!} \right] \\
&= \frac{1}{\lambda_T^{3N}} \sum_{\{m_l\}} \sum_{\sum_l l m_l = N} \prod_{l \geq 1} \left[\lambda_T^{3(l-1) m_l} V^{m_l} b_l^{m_l}(T, V) \frac{1}{m_l!} \right] \\
&= \sum_{\{m_l\}} \sum_{\sum_l l m_l = N} \prod_{l \geq 1} \left[\frac{1}{m_l!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} b_l(T, V) \right)^{m_l} \right]
\end{aligned}$$

Bei der letzten Umformung wurde die Nebenbedingung $\sum_l l m_l = N$ verwendet. Wir haben nun folgendes Ergebnis:

$$Z_k = \sum_{\{m_l\}} \sum_{\sum_l l m_l = N} \prod_{l \geq 1} \left[\frac{1}{m_l!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} b_l(T, V) \right)^{m_l} \right]$$

Das konstante N stellt eine größere Schwierigkeit dar. Dieses Problem haben wir allerdings schon früher durch Übergang ins großkanonische Ensemble gelöst. Dies wollen wir hier nun auch tun. Wir müssen nun N nicht mehr festhalten, so dass wir die Nebenbedingung umgehen können. Freilich wird unser Ergebnis nun nur noch im Limes $N \rightarrow \infty$ korrekt sein.

$$Z_{gk}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} Z_k(T, V, N) e^{\beta \mu N}$$

Mit $e^{\beta \mu} = z$ folgt:

$$\begin{aligned}
e^{\beta \mu N} &= z^N \\
&= z^{\sum_l l m_l} \\
&= \prod_{l \geq 1} z^{l m_l}
\end{aligned}$$

Also:

$$\begin{aligned}
 Z_{gk}(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} Z_k(T, V, N) z^N \\
 &= \sum_{m_1=0} \sum_{m_2=0} \dots \prod_{l \geq 1} \left[\frac{1}{m_l!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} b_l(T, V) z^l \right)^{m_l} \right] \\
 &= \prod_{l \geq 1} \sum_{m_l=0} \left[\frac{1}{m_l!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} b_l(T, V) z^l \right)^{m_l} \right] \\
 &= \prod_{l \geq 1} e^{\left(\frac{V}{\lambda_T^3} b_l(T, V) z^l \right)}
 \end{aligned}$$

Tatsächlich ein Ergebnis, was überschaubar aussieht. Hiermit kann Ω_{gk} bestimmt werden, woraus wir die thermodynamischen Größen herleiten.

$$\begin{aligned}
 \Omega_{gk}(T, V, \mu) &= -\frac{1}{\beta} \ln Z_{gk} \\
 &= -k_B T \sum_{l \geq 1} \frac{V}{\lambda_T^3} b_l(T, V) z^l
 \end{aligned}$$

Also:

$$\Omega_{gk}(T, V, \mu) = -k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} \sum_{l \geq 1} b_l(T, V) z^l$$

Über die Euler-Relation erhält man aus $\Omega = -pV$ im thermodynamischen Limes:

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{\lambda_T^3} \sum_{l \geq 1} \bar{b}_l(T) z^l$$

$\bar{b}_l$ ist der thermodynamische Limes von b_l . Nun wollen wir noch die Teilchen-

dicke n im Limes bestimmen.

$$\begin{aligned}
 n &= \lim \left(\frac{N}{V} \right) \\
 &= \lim \left(\frac{1}{V} \left(-\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} \right) \\
 &= \lim \left(-\frac{1}{V} \beta z \frac{\partial \Omega}{\partial z} \Big|_{T,V} \right) \\
 &= \lim \left(-\frac{1}{V} \beta z \frac{\partial}{\partial z} \left(-k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} \sum_{l \geq 1} b_l(T, V) z^l \right) \right)_{T,V} \\
 &= \frac{1}{\lambda_T^3} \sum_{l \geq 1} l \bar{b}_l(T) z^l
 \end{aligned}$$

Die Gleichungen für n und $\frac{p}{k_B T}$ sind die impliziten Darstellungen der thermischen Zustandsgleichung $p(T, n)$.

Bemerkung: Die Potenzreihen $\sum_{l \geq 1} b_l$ bzw. $\sum_{l \geq 1} \bar{b}_l$ konvergieren nur für die Gasphase und divergieren für die Flüssigkeit, was ein Zeichen für einen Phasenübergang ist.

Nun wollen wir aus den gewonnenen Zusammenhängen p und n eine Virialentwicklung ableiten. Mit $v = \frac{1}{n}$ folgt:

$$\begin{aligned}
 \frac{pv}{k_B T} &= \frac{\frac{1}{\lambda_T^3} \sum_{l \geq 1} \bar{b}_l(T) z^l}{\frac{1}{\lambda_T^3} \sum_{l \geq 1} l \bar{b}_l(T) z^l} \\
 &= \frac{\sum_{l \geq 1} \bar{b}_l(T) z^l}{\sum_{l \geq 1} l \bar{b}_l(T) z^l} \\
 &=: \sum_{l=1}^{\infty} B_l(T) (\lambda_T^3 n)^{l-1}
 \end{aligned}$$

Durch Koeffizientenvergleich sollen nun die B_l bestimmt werden. Dazu müssen wir die Gleichung etwas umformen. Dazu:

$$(\lambda_T^3 n)^{l-1} = \left(\sum_{l'=1}^{\infty} l' \bar{b}_{l'}(T) z^{l'} \right)^{l-1}$$

Es gilt also:

$$\sum_{l=1}^{\infty} \bar{b}_l z^l = \left(\sum_{l=1}^{\infty} l \bar{b}_l(T) z^l \right) \left(\sum_{l'=1}^{\infty} B_{l'}(T) \left(\sum_{l''=1}^{\infty} l'' \bar{b}_{l''}(T) z^{l''} \right)^{l'-1} \right)$$

Diese Gleichung wird nun explizit bis zur Ordnung z^3 ausgeschrieben.

$$\begin{aligned}
 \bar{b}_1 z + \bar{b}_2 z^2 + \bar{b}_3 z^3 + \dots &= [\bar{b}_1 z + 2\bar{b}_2 z^2 + 3\bar{b}_3 z^3 + \dots] \\
 &\quad * [B_1 + B_2 (\bar{b}_1 z + 2\bar{b}_2 z^2 + \dots) + B_3 (\bar{b}_1^2 z^2 + \dots)] \\
 &= B_1 \bar{b}_1 z + (2B_1 \bar{b}_2 + B_2 \bar{b}_1^2) z \\
 &\quad + (3B_1 \bar{b}_3 + 4B_2 \bar{b}_1 \bar{b}_2 + B_3 \bar{b}_1^3) z^3 + \mathcal{O}(z^4)
 \end{aligned}$$

Nun können die Virialkoeffizienten $B_l(T)$ durch Koeffizientenvergleich berechnet werden, wenn man beachtet, dass $\bar{b}_1(T) = 1$ war. Man erhält:

$$\begin{aligned}
 B_1(T) &= \bar{b}_1(T) \\
 &= 1 \\
 B_2(T) &= -\bar{b}_2(T) \\
 B_3(T) &= 4(\bar{b}_2(T))^2 - 2\bar{b}_3(T)
 \end{aligned}$$

Wir haben also die thermische Zustandsgleichung durch die Virialentwicklung vereinfacht.

Konkretes Beispiel: Wir betrachten ein konkretes Potential. Für ein Gas aus neutralen Atomen wird eine Wechselwirkung durch fluktuierende Dipole angenommen. Das Potential sieht dann wie folgt aus (Abb. 18.3):

$$v(\mathbf{r}) = \begin{cases} \infty, & r = |\mathbf{r}| < r_0 \\ -u_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6, & r \geq r_0 \end{cases}$$

Weil wir eine anziehende Wechselwirkung voraussetzen, soll $u_0 > 0$ gelten. Ein Abstand von weniger als r_0 ist nicht möglich (harte Kugeln). Wir berechnen nun die Virialkoeffizienten.

$$B_1(T) = 1$$

Dies ist universell gültig. Denn in “nullter” Näherung gilt immer die Annahme des idealen Gases, d.h. keine Wechselwirkung, und $B_1 = 1$ führt in nullter Näherung auf $\frac{pv}{k_B T} = 1$.

$$\begin{aligned}
 B_2(T) &= -\bar{b}_2(T) \\
 &= -\frac{1}{2\lambda_T^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3r [e^{-\beta v(\mathbf{r})} - 1]
 \end{aligned}$$

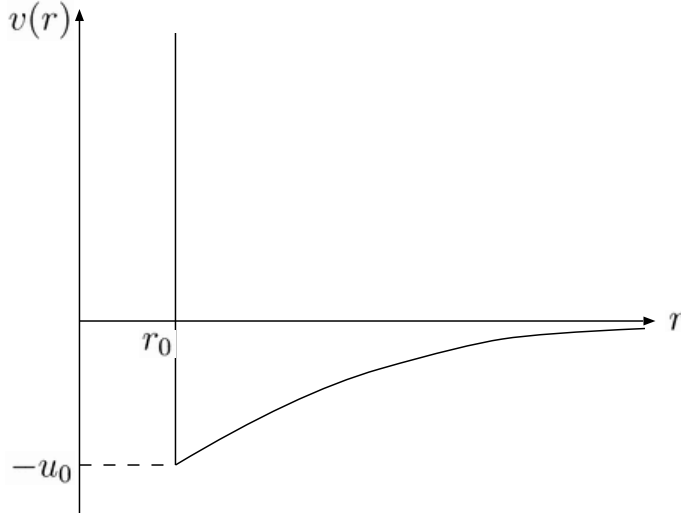


Abbildung 18.3: Wechselwirkungspotential für fluktuierende Dipole

Wir gehen zu Kugelkoordinaten über:

$$\begin{aligned}
 B_2(T) &= -\frac{4\pi}{2\lambda_T^3} \int_0^\infty dr r^2 \left[e^{-\beta v(r)} - 1 \right] \\
 &= -\frac{2\pi}{\lambda_T^3} \left\{ \int_0^{r_0} dr r^2 \left[e^{-\beta \infty} - 1 \right] + \int_{r_0}^\infty dr r^2 \left[e^{-\beta \left(-u_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right)} - 1 \right] \right\} \\
 &= -\frac{2\pi}{\lambda_T^3} \left\{ -\frac{1}{3} r_0^3 + \int_{r_0}^\infty dr r^2 \left[e^{\beta u_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6} - 1 \right] \right\} \\
 &= -\frac{2\pi}{\lambda_T^3} \left\{ -\frac{1}{3} r_0^3 + \int_1^\infty dx r_0^3 x^2 \left[e^{\beta u_0 x^{-6}} - 1 \right] \right\}
 \end{aligned}$$

Die Substitution $x = \frac{r}{r_0}$ wurde durchgeführt; nun lassen wir βu_0 gegen Null gehen (Hochtemperaturentwicklung!):

$$\begin{aligned}
 B_2(T) &= -\frac{2\pi}{\lambda_T^3} \left\{ -\frac{1}{3} r_0^3 + \int_1^\infty dx r_0^3 x^2 \left[1 + \beta u_0 x^{-6} - 1 \right] \right\} \\
 &= -\frac{2\pi}{\lambda_T^3} \left\{ -\frac{1}{3} r_0^3 + r_0^3 \int_1^\infty dx \beta u_0 x^{-4} \right\} \\
 &= \frac{2\pi r_0^3}{3\lambda_T^3} \left\{ 1 - 3\beta u_0 \left[-\frac{1}{3} x^{-3} \right]_1^\infty \right\} \\
 &= \frac{2\pi r_0^3}{3\lambda_T^3} \{ 1 - \beta u_0 \}
 \end{aligned}$$

Damit kann nun $p(T)$ bestimmt werden.

$$p = k_B T n \left[1 + \frac{2\pi r_0^3}{3\lambda_T^3} \left\{ 1 - \frac{u_0}{k_B T} \right\} \lambda_T^3 n + \mathcal{O}((\lambda_T^3 n)^2) \right]$$

Wie wir schon sahen, entspricht die nullte Ordnung dem idealen Gas. Die erste Ordnung kann so umgeformt werden, dass die Zustandsgleichung die Form des van-der-Waals-Gases hat:

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = k_B T$$

wobei wir $a = \frac{2\pi}{3} r_0^3 u_0$ als Binnendruck und $b = \frac{2\pi}{3} r_0^3 =: 4v_0$ als Eigenvolumen interpretieren, wobei anschaulich $v_0 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{r_0}{2} \right)^3$ das "Volumen" eines Teilchens ist. Da wir die Zustandsgleichung auf die Form des van-der-Waals-Gases bringen konnten, muss es zwangsläufig auch einen Phasenübergang erster Ordnung geben, was wir bereits für das van-der-Waals-Gas diskutiert haben. Mit der Virialentwicklung haben wir nun eine Methode gefunden, mit der die Zustandsgleichung für beliebige Potentiale möglich ist.

18.3 Tieftemperatur-Entwicklung

Im Gegensatz zur Hochtemperatur-Entwicklung sind Entwicklungen der thermodynamischen Größen bei tiefen Temperaturen schwieriger. Hier muss wegen der geringen Temperatur über die energetisch tiefestliegenden Zustände (Anregungen) summiert werden. Dies ist bei der Hochtemperaturentwicklung irrelevant, weil bei hoher Temperatur energetisch tiefliegende Zustände kaum besetzt sind. Es ist nun also notwendig, sich ein Bild von den ersten Anregungen zu machen. Dies muss je nach physikalischem System neu betrachtet werden. Es sollen nun einige Beispiele hierfür gegeben werden.

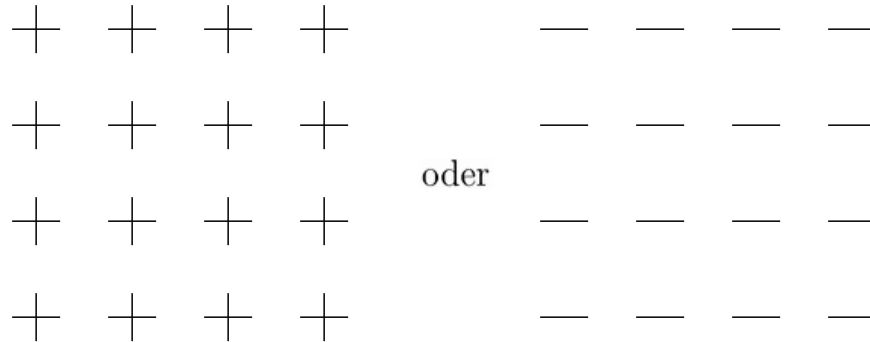
18.3.1 d -dimensionales Isingmodell ($J > 0$)

Wir betrachten zunächst das d -dimensionale Ising-Modell mit ferromagnetischer Kopplung und Nächste-Nachbar-Wechselwirkung ohne äußeres Feld ($B = 0$). Die Hamilton-Funktion lautet also:

$$\begin{aligned} H &= -\frac{J}{2} \sum_{\langle n, m \rangle} S_n S_m \\ S_i &= \pm \frac{1}{2} \end{aligned}$$

$\langle n, m \rangle$ bedeutet wie schon zuvor, dass nur über nächste Nachbarn summiert wird. Wir wollen nun die für die Tieftemperaturentwicklung notwendigen ersten Anregungen betrachten (ν : Ordnung der Anregung).

$\nu = 0$ (Grundzustand): Es gibt folgende ferromagnetische Grundzustandskonfigurationen:

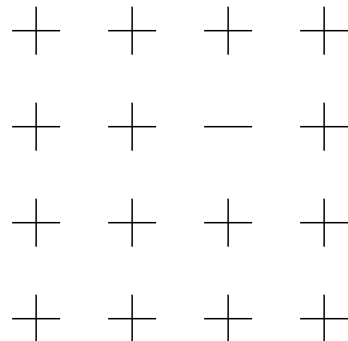


mit der Grundzustandsenergie

$$\begin{aligned}
 E_0 &= -\frac{J}{2} N z \left(\pm \frac{1}{2} \right)^2 \\
 &= -\frac{J}{8} N z
 \end{aligned}$$

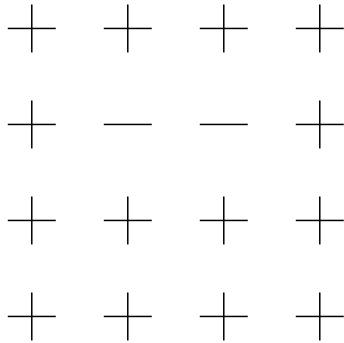
Das System “entscheidet” sich für einen Grundzustand. Für die Anregungen gehen wir nun vom “+”-Grundzustand aus. Die ν -te Anregung ist dann das “+”-Gitter mit ν “-”-Spins, die aber verschieden verteilt werden können. Diese Verteilungen müssen nun genauer betrachtet werden, um den jeweiligen Energiebeitrag der ν -ten Anregung zu bestimmen.

$\nu = 1$ (1. Anregung): Es gibt N solcher Anregungen, da das “-” auf N verschiedene Gitterplätze verteilt werden kann. Alle diese Anregungen sind aber wegen der periodischen Randbedingungen (bzw. im thermodynamischen Limes) energetisch identisch.



Jede der N Konfigurationen liefert den Energiebeitrag $E_1 = \frac{J}{2} * z$ (Grundzustandsenergie auf Null gesetzt). Denn wenn man einen Spin umklappt, so wechselwirkt dieser mit z anderen Spins. Da wir vom Grundzustand ausgehen, müssen wir schauen, was sich ändert. Weil man von $+\frac{1}{2}$ zu $-\frac{1}{2}$ übergeht, beträgt die Differenz $2 * \frac{J}{8} = \frac{J}{4}$. Da dies für z Spins gilt, und die Wechselwirkung beidseitig ist, müssen wir noch einen Faktor $2z$ dazu multiplizieren und erhalten $\frac{J}{2}z$.

$\nu = 2$ (2. Anregung): Hier gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder die beiden Spins sind benachbart oder nicht. Sind sie nicht benachbart, haben wir einfach zwei Anregungen der Sorte $\nu = 1$, d.h. die Anregungsenergie ist $E_{2,1} = Jz$. Sind die Spins jedoch benachbart, so müssen wir die Wechselwirkung zwischen den gleichen Spins ebenfalls berücksichtigen.



Am einfachsten sieht man das, wenn man simultan beide Spins umklappt. Dann liefert die Wechselwirkung zwischen den beiden “-”-Spins und den “+”-Spins pro Spin eine Energie von $\frac{J}{2} * (z - 1)$ (analoge Argumentation wie bei $\nu = 1$, allerdings sind nun nur noch $(z - 1)$ Spins positiv). Da dies zwei Spins betrifft, erhält man $E_{2,2} = J(z - 1)$. Weil sich zwischen den beiden umgeklappten Spins an der Wechselwirkung nichts ändert ($++$ entspricht $--$), ist dies auch schon das Endergebnis.

$\nu = 3$ (3. und höhere Anregungen):

Wenn $N \gg \nu$ gilt (was bei der Tieftemperaturnäherung sicher der Fall ist), so ist es sehr unwahrscheinlich, dass zwei Spins nebeneinander umgeklappt werden. Anschaulich klar: Verteilt man wenige Teilchen rein zufällig auf eine riesige Fläche, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass zwei Teilchen nebeneinander liegen, sehr gering. Deswegen müssen wir bei der Betrachtung der Energie keine Unterscheidung mehr vornehmen und können einfach von $\binom{N}{\nu}$ Konfigurationen (Anzahl der Möglichkeiten, aus N Plätzen ν auszuwählen) ohne Nächste-

Nachbar-Wechselwirkung ausgehen. Mit der Stirling-Formel gilt:

$$\begin{aligned} \binom{N}{\nu} &= \frac{N!}{\nu! (N-\nu)!} \\ &\approx \frac{N^N}{\nu! (N-\nu)^{N-\nu}} \\ &\approx \frac{N^\nu}{\nu!} \end{aligned}$$

Es gibt also ungefähr $\frac{N^\nu}{\nu!}$ Möglichkeiten. Jede dieser Kombinationen hat die Anregungsenergie $\nu * (\frac{J}{2}z)$.

Kanonische Zustandssumme:

$$Z_k = \sum_{S_1, \dots, S_N = \pm \frac{1}{2}} e^{-\beta H}$$

Diese Zustandssumme läuft über alle möglichen Konfigurationen des Systems. Da wir uns für tiefe Temperaturen interessieren, sortieren wir sie nach den Anregungsstufen ν . Dabei muss beachtet werden, dass für alle $\nu \geq 1$ g_ν^μ die Zahl der Kombinationen bei ν -ter Anregung und μ -ter Energiekonfiguration ist. D.h.:

$$E_0^0 = E_0, g_0^0 = 1$$

$$E_1^0 = E_0 + \frac{J}{2}z, g_1^0 = N = \mathcal{O}(N)$$

$$E_2^0 = E_0 + Jz, g_2^0 = \binom{N}{2} - \frac{Nz}{2} \simeq \frac{N^2}{2!} = \mathcal{O}(N^2)$$

$$E_2^1 = E_0 + J(z-1) < E_2^0, g_2^1 = \frac{z}{2}N = \mathcal{O}(N)$$

$$E_k^0 = E_0 + \frac{kJ}{2}z, g_k^0 \simeq \frac{N^k}{k!} = \mathcal{O}(N^k)$$

$$E_k^1 = E_0 + (k-2)\frac{J}{2}z + J(z-1), g_k^1 \simeq \frac{1}{(k-2)!}z N^{k-1} = \mathcal{O}(N^{k-1})$$

Damit gilt also:

$$Z_k = \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{\mu=0}^{\infty} g_\nu^\mu e^{-\beta E_\nu^\mu}$$

Man summiert über alle Anregungen und über alle Entartungen. Somit ist eine Entwicklung für tiefe Temperaturen, d.h. geringe Anregung möglich.

$$\begin{aligned}
 Z_k &= e^{-\beta E_0} \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{\mu=0}^{\infty} g_{\nu}^{\mu} e^{-\beta(E_{\nu}^{\mu} - E_0)} \\
 &\simeq e^{-\beta E_0} \left\{ 1 + g_1^0 e^{-\beta(E_1^0 - E_0)} + g_2^0 e^{-\beta(E_2^0 - E_0)} + \dots \right\} \\
 &= e^{-\beta E_0} \left\{ 1 + \frac{N^1}{1!} e^{-\beta \frac{J}{2} z} + \frac{N^2}{2!} e^{-\beta 2 \frac{J}{2} z} + \dots \right\} \\
 &\simeq e^{-\beta E_0} e^{N e^{-\beta \frac{J}{2} z}}
 \end{aligned}$$

Nun kann die freie Energie bestimmt werden:

$$\begin{aligned}
 F_k &= -\frac{1}{\beta} \ln(Z_k) \\
 &= -\frac{1}{\beta} \ln \left(e^{-\beta E_0} e^{N e^{-\beta \frac{J}{2} z}} \right) \\
 &= E_0 - N k_B T e^{-\frac{Jz}{2k_B T}}
 \end{aligned}$$

Kurz:

$$F_k(T, N) = -\frac{J}{8} N z - N k_B T e^{-\frac{Jz}{2k_B T}}$$

Daraus kann die spezifische Wärmekapazität im thermodynamischen Limes bestimmt werden.

$$\begin{aligned}
 c_{B=0}(T) &= -\lim \frac{T}{N} \frac{\partial^2 F(T, N)}{\partial T^2} \Big|_N \\
 &= -\lim \frac{T}{N} \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(E_0 - N k_B T e^{-\frac{Jz}{2k_B T}} \right)_N \\
 &= -\lim \frac{T}{N} \frac{\partial}{\partial T} \left(-N k_B e^{-\frac{Jz}{2k_B T}} - \frac{J}{2} z \frac{N}{T} e^{-\frac{Jz}{2k_B T}} \right)_N \\
 &= -\lim \frac{T}{N} \left(-\frac{J}{2} z \frac{N}{T^2} e^{-\frac{Jz}{2k_B T}} + \frac{J}{2} z \frac{N}{T^2} e^{-\frac{Jz}{2k_B T}} - \frac{J^2 z^2}{4k_B} \frac{N}{T^3} e^{-\frac{Jz}{2k_B T}} \right) \\
 &= \lim \frac{J^2 z^2}{4k_B T^2} e^{-\frac{Jz}{2k_B T}}
 \end{aligned}$$

Wir erhalten also:

$$c_{B=0}(T) \propto \frac{1}{T^2} e^{-\frac{Jz}{2k_B T}}$$

Bemerkung:

- Die Energie $\frac{J}{2}z$ im Zähler des Exponenten ist genau die Energie einer elementaren Anregung ($\nu = 1$).
- Für das eindimensionale Ising-Modell, für das $z = 2$ ist, erhalten wir den Exponentialfaktor $e^{-\frac{J}{k_B T}}$ im Gegensatz zum exakten Resultat. Der Grund hierfür ist, dass im eindimensionalen Ising-Modell die Anregungen *nicht* durch Spinflips gegeben sind. Dies zeigen wir so:
Wir gehen von der Konfiguration ++++++ aus. Ein Spinflip sähe so aus: ++++-++. Die Anregungsenergie ist $\Delta E = J$. Nun betrachten wir einen weiteren Spinflip. Es gibt prinzipiell zwei Möglichkeiten: +++-++ und ++-+-++. Im zweiten Fall beträgt die Anregungsenergie $2J$. Im ersten Fall allerdings beträgt die Anregungsenergie nur J , wie man leicht sieht. Noch besser, auch für +-+-++, +--+++, +---+ usw. beträgt die Anregungsenergie stets J . All diese Konfigurationen sind energetisch äquivalent! Die Anregungen sind also nicht von den Spinflips abhängig, sondern nur von den Wänden: ++I---I++ führt auf $\Delta E = J$, ++I--- führt auf $\Delta E = \frac{J}{2}$, für ++I-I++I- erhält man $\Delta E = \frac{3}{2}J$ usw. Die Anregungsenergie pro Wand ist also $\frac{J}{2} = \frac{Jz}{4}$ und nicht (wie bei $z > 2$) $\frac{Jz}{2}$. Die Anzahl der Konfigurationen der ν -ten Anregung bestimmen wir so: Es gibt N Teilchen und ν Wände, d.h. insgesamt $N + \nu$ Teilchen und Wände. Es gibt nun

$$\begin{aligned} \binom{N + \nu}{\nu} &\approx \binom{N}{\nu} \\ &\approx \frac{N^\nu}{\nu!} \end{aligned}$$

Möglichkeiten, die Wände zu verteilen. Somit gilt für jede Anregung:

$$g_\nu^0 = \frac{N^\nu}{\nu!}$$

Da die Anregungsenergie bei $\frac{Jz}{4}$ liegt, überträgt sich die durchgeführte Rechnung mit der Ersetzung $\frac{Jz}{2} \rightarrow \frac{Jz}{4}$.

18.3.2 Quanten-Heisenbergmodell

Wir betrachten nun das Quanten-Heisenbergmodell mit ferromagnetischer ($J > 0$) Nächste-Nachbar-Wechselwirkung. Der Hamiltonian lautet:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{J}{2} \sum_{\langle n, m \rangle} \hat{\mathbf{S}}_n \cdot \hat{\mathbf{S}}_m \\ \hat{\mathbf{S}}_n^2 &= S(S+1) \mathbb{1} \end{aligned}$$

Wir wollen nun zeigen, dass die elementaren Anregungen durch Spinwellen (Bosonen) beschrieben werden können. Dazu benutzen wir die exakte *Holstein-Primakoff-Transformation*:

$$\begin{aligned}\hat{S}_n^- &= \sqrt{2S} a_n^\dagger \sqrt{1 - \frac{a_n^\dagger a_n}{2S}} \\ &= S_n^x + i S_n^y \\ \hat{S}_n^+ &= \sqrt{2S} \sqrt{1 - \frac{a_n^\dagger a_n}{2S}} a_n \\ &= S_n^x - i S_n^y \\ \hat{S}_n^z &= S - a_n^\dagger a_n\end{aligned}$$

wobei $a_n, a_n^\dagger$ die Bose-Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren sind, die die Kommutatorrelationen

$$\begin{aligned}[a_n, a_m] &= 0, n \neq m \\ [a_n^\dagger, a_m^\dagger] &= 0, n \neq m \\ [a_n, a_m^\dagger] &= \delta_{nm}\end{aligned}$$

erfüllen. Dabei beschreibt $n_n = a_n^\dagger a_n$ die Besetzungszahl der Spinwelle am Gitterplatz n , d.h. n_n ist ein Maß dafür, wie der Spins am Gitterplatz n von seinem Maximalwert abweicht. Für tiefe Temperaturen ist der Anteil der Spinwellen sehr klein, also ist $n_n \ll 2S$. Damit wird die Transformation zu:

$$\begin{aligned}\hat{S}_n^- &= \sqrt{2S} a_n^\dagger \\ \hat{S}_n^+ &= \sqrt{2S} a_n \\ \hat{S}_n^z &= S - a_n^\dagger a_n\end{aligned}$$

Dies wird nun in die Hamiltonfunktion eingesetzt. Dazu:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{S}}_n \hat{\mathbf{S}}_m &= \hat{S}_n^z \hat{S}_m^z + \frac{1}{2} (\hat{S}_n^- \hat{S}_m^+ + \hat{S}_n^+ \hat{S}_m^-) \\ &= (S - a_n^\dagger a_n) (S - a_m^\dagger a_m) + \frac{1}{2} * 2S (a_n a_m^\dagger + a_n^\dagger a_m) \\ &= S^2 - S (a_n^\dagger a_n + a_m^\dagger a_m) + a_n^\dagger a_n a_m^\dagger a_m + S (a_m^\dagger a_n + a_n^\dagger a_m)\end{aligned}$$

Spinwellen vertauschen für verschiedene Teilchen, daher gilt: $a_m^\dagger a_n = a_n a_m^\dagger$. Da in der Summe in der Hamiltonfunktion nur über benachbarte, d.h. verschiedene Teilchen summiert wird, ist $m \neq n$ auf jeden Fall erfüllt. In der Näherung $n_m n_n \ll 1$ gilt:

$$\hat{\mathbf{S}}_n \hat{\mathbf{S}}_m = S [S - a_n^\dagger a_n + a_m^\dagger a_m + a_m^\dagger a_n + a_n^\dagger a_m]$$

Damit:

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \hat{H}_{SW} \\
&= -\frac{J}{2} \sum_{\langle n,m \rangle} S [S - a_n^\dagger a_n + a_m^\dagger a_m + a_m^\dagger a_n + a_n^\dagger a_m] \\
&= E_0 - \frac{JS}{2} \sum_{\langle n,m \rangle} (-2a_n^\dagger a_n + 2a_n^\dagger a_m) \\
&= E_0 + JS \sum_{\langle n,m \rangle} (a_n^\dagger a_n - a_n^\dagger a_m)
\end{aligned}$$

mit $E_0 = \frac{z}{2} JNS^2$. Nun soll $\hat{H}_{SW}$ mit Hilfe der Fourier-Transformation diagonalisiert werden:

$$\begin{aligned}
a_n &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_n} \\
a_n^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^\dagger e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_n} \\
\sum_{n=1}^N e^{\pm i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{R}_n} &= N\delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}
\end{aligned}$$

Nun wenden wir dies auf $\hat{H}_{SW}$ an:

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{SW} &= E_0 + JS \sum_{\langle n,m \rangle} (a_n^\dagger a_n - a_n^\dagger a_m) \\
&= E_0 + JS \sum_{\langle n,m \rangle} \left(\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}'} e^{+i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{R}_n} - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} a_{\mathbf{q}}^\dagger e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_n} a_{\mathbf{q}'} e^{-i\mathbf{q}'\mathbf{R}_m} \right) \\
&= E_0 + JS \sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} \left[\frac{a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}'}}{N} z \sum_{n=1}^N e^{+i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{R}_n} - \frac{a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}'}}{N} \sum_{\langle n,m \rangle} e^{i(\mathbf{q}\mathbf{R}_n - \mathbf{q}'\mathbf{R}_m)} \right] \\
&= E_0 + JS \sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} \left[\frac{a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}'}}{N} z N \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} - \frac{a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}'}}{N} \sum_{\langle n,m \rangle} e^{i(\mathbf{q}\mathbf{R}_n - \mathbf{q}'\mathbf{R}_m)} \right]
\end{aligned}$$

Fall 1: $\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m = \delta$; Fall 2: $\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n = \delta$. Im d -dimensionalen einfach kubischen Gitter ist δ der Abstand eines Gitterplatzes zu allen z nächsten Nachbarn. Also:

$$\sum_{\langle n,m \rangle} = \sum_{n=1}^N \sum_{\delta}$$

Damit:

$$\begin{aligned}
 \sum_{\langle n, m \rangle} e^{i(\mathbf{q}\mathbf{R}_n - \mathbf{q}'\mathbf{R}_m)} &= \sum_{n=1}^N \sum_{\delta} e^{i((\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{R}_n + \mathbf{q}'\delta)} \\
 &= \sum_{n=1}^N e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{R}_n} \sum_{\delta} e^{i\mathbf{q}'\delta} \\
 &= N \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \sum_{\delta} e^{i\mathbf{q}'\delta} \\
 &= N \sum_{\delta} e^{i\mathbf{q}\delta}
 \end{aligned}$$

Dies wäre eigentlich das Ergebnis. Betrachtet man nun den Fall 2, so ergibt sich:

$$\sum_{\langle n, m \rangle} e^{i(\mathbf{q}\mathbf{R}_n - \mathbf{q}'\mathbf{R}_m)} = N \sum_{\delta} e^{-i\mathbf{q}\delta}$$

was einen Widerspruch darstellt. Das Ergebnis muss also symmetrisiert werden:

$$\begin{aligned}
 \sum_{\langle n, m \rangle} e^{i(\mathbf{q}\mathbf{R}_n - \mathbf{q}'\mathbf{R}_m)} &= \frac{N}{2} \sum_{\delta} (e^{-i\mathbf{q}\delta} + e^{-i\mathbf{q}\delta}) \\
 &= N \sum_{\delta} \cos(\mathbf{q}\delta)
 \end{aligned}$$

Dann erhalten wir:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{SW} &= E_0 + JS \sum_{\mathbf{q}} \left[z - \sum_{\delta} \cos(\mathbf{q}\delta) \right] a_q^\dagger a_q \\
 &= E_0 + JS \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\delta} [1 - \cos(\mathbf{q}\delta)] a_q^\dagger a_q \\
 &= E_0 + \sum_{\mathbf{q}} \varepsilon(\mathbf{q}) a_q^\dagger a_q
 \end{aligned}$$

mit

$$\varepsilon(\mathbf{q}) = JS \sum_{\delta} [1 - \cos(\mathbf{q}\delta)]$$

Man kann $\varepsilon(\mathbf{q})$ als die Anregungsenergie und $\hbar\mathbf{q}$ als Impuls der Spinwellen interpretieren.

Zur Bestimmung der Magnetisierung benutzen wir wieder das Großkanonische Ensemble, da die Zahl N der Spinwellen nicht bekannt und auch wie bei Phononen nicht erhalten ist, woraus $\mu = 0$ folgt. Die Magnetisierung wird als

$$m = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{n=1}^N S_n^z \right\rangle$$

bestimmt, was mit der anfangs eingeführten Transformation übergeht in

$$m = S - \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \langle a_n^\dagger a_n \rangle$$

Es war $a_q^\dagger a_q$ der Besetzungszahloperator im $\mathbf{q}$ -Raum. Die Spinwellen werden als bosonisch angenommen:

$$\begin{aligned} \langle a_n^\dagger a_n \rangle &= n_-(\varepsilon(\mathbf{q})) \\ &= \frac{1}{e^{\beta\varepsilon(\mathbf{q})} - 1} \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$m(T) = S - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} n_-(\varepsilon(\mathbf{q}))$$

Im thermodynamischen Limes können wir den Übergang

$$\sum_{\mathbf{q}} \rightarrow \int d\mathbf{q}$$

durchführen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} f(\mathbf{q}) &= \frac{V}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{V} f(\mathbf{q}) \\ &= \left(\frac{a}{2\pi}\right)^d \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{V} f(\mathbf{q}) \\ &= \left(\frac{a}{2\pi}\right)^d \int d\mathbf{q} f(\mathbf{q}) \end{aligned}$$

a ist der Abstand benachbarter Gitterplätze (Gitterkonstante); es gilt $a = |\delta|$. Also:

$$m(T) \rightarrow S - \left(\frac{a}{2\pi}\right)^d \int d\mathbf{q} \frac{1}{e^{\beta\varepsilon(\mathbf{q})} - 1}$$

Für $T \rightarrow 0$ sind die Impulse sehr klein; damit geht auch $\varepsilon(\mathbf{q})$ gegen Null, wenn $|\mathbf{q}|$ gegen Null geht. Wir können folglich eine Entwicklung von $\varepsilon(\mathbf{q})$ um $q = 0$ durchführen.

$$\varepsilon(\mathbf{q}) \simeq JS(aq)^2$$

Das Integral kann man mit der Oberfläche der d -dimensionalen Einheitskugel Ω_d und

$$\int_{\mathbb{R}^d} d^d q f(q) = \Omega_d \int_0^\infty dq q^{d-1}$$

umschreiben:

$$m(T) \rightarrow S - \left(\frac{a}{2\pi}\right)^d \Omega_d \int_0^\infty dq \frac{q^{d-1}}{e^{\beta J S a^2 q^2} - 1}$$

Um das Integral integrieren zu können, machen wir die Substitution $x = \sqrt{\beta J S} a q$:

$$\begin{aligned} m(T) &\rightarrow S - \left(\frac{a}{2\pi}\right)^d \Omega_d \frac{1}{(\beta J S)^{\frac{d}{2}} a^d} \int_0^\infty dx \frac{x^{d-1}}{e^{x^2} - 1} \\ &= S - \left(\frac{1}{2\pi}\right)^d \Omega_d \frac{1}{(\beta J S)^{\frac{d}{2}}} \int_0^\infty dx \frac{x^{d-1}}{e^{x^2} - 1} \end{aligned}$$

Für $T \rightarrow 0$ geht auch x gegen Null. Wir entwickeln den Integranden:

$$\begin{aligned} \frac{x^{d-1}}{e^{x^2} - 1} &= \frac{x^{d-1}}{x^2 + \mathcal{O}(x^4)} \\ &= x^{d-3} + \mathcal{O}(x^{d-1}) \end{aligned}$$

Das Integral ist offensichtlich für $d = 1, 2$ divergent, die Magnetisierung in ein- und zweidimensionalen Ferromagneten bei $T > 0$ verschwindet! Erst für $d = 3$ existiert bei tiefen Temperaturen eine magnetische Ordnung mit $m(T) \neq 0$. Für $d = 3$ folgt mit $\Omega_3 = 4\pi$ und

$$\int_0^\infty dx \frac{x^2}{e^{x^2} - 1} = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \xi\left(\frac{3}{2}\right)$$

für die Magnetisierung:

$$m(T) \simeq S - \frac{\xi\left(\frac{3}{2}\right)}{8\pi^{\frac{3}{2}} S^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{k_B T}{J}\right)^{\frac{3}{2}}, \quad k_B T \ll J$$

Bzw. lautet die relative Abweichung:

$$\frac{S - m(T)}{S} = \frac{\xi\left(\frac{3}{2}\right)}{8\pi^{\frac{3}{2}} S^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{k_B T}{J}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Dies ist das berühmte Blochsche $T^{\frac{3}{2}}$ -Gesetz (Abb. 18.4).

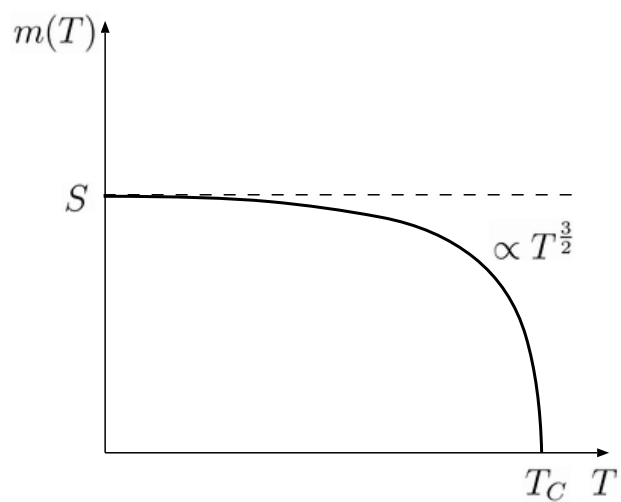


Abbildung 18.4: Verlauf der Magnetisierung für kleine Temperaturen

Anhang

Anhang A

Legendre-Transformation

Hier soll nun noch Platz sein für einige Anmerkungen zur Legendre-Transformation

A.1 Informationsverlust

Sei f eine reelwertige Funktion einer Variablen.
 D der Definitionsbereich von f mit Elementen $x \in D$.
 W der Wertebereich von f mit Elementen $y \in W$.
 $G = \{(x, y) \in D \times W \mid y = f(x)\}$ der Graph von f .
 $u = \frac{df}{dx} = y'$ die Ableitung von f .

Man kann also schreiben:

$$f : D \ni x \longmapsto y \in W.$$

Gesucht ist nun eine Transformation, die f ohne Informationsverlust in Abhängigkeit von u darstellt. Ohne Informationsverlust heißt hierbei, dass aus der transformierten Funktion $\hat{f}$ der Graph G eindeutig rekonstruiert werden kann.

Sei nun vorausgesetzt, dass $u = f'(x)$ nach $x = g(u)$ auflösbar ist.

Dass einfaches Einsetzen in f , das bedeutet

$$f(x) \rightarrow f(g(u))$$

als Transformation nicht ausreicht, haben wir bereits in Kapitel 6 gesehen. Aus $y = f(g(u))$ kann der Graph G nicht in eindeutiger Weise zurückgewonnen werden, da die Integration der Differentialgleichung:

$$y = f(g(y'))$$

eine Freiheit (Integrationskonstante) zurücklässt.

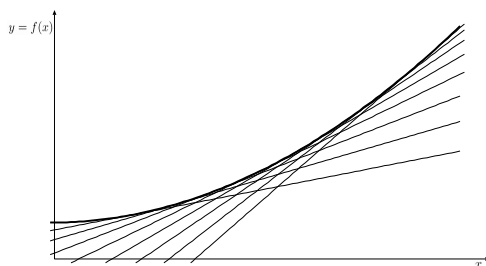


Abbildung A.1: Darstellung eines Graphen durch Tangentenschar

A.2 Die Idee mit der Tangente

Man will also den Graphen G aus x und $u = y'$ konstruieren, dazu scheint es sinnvoll sich zunächst die Tangenten an G zu betrachten. Man konstruiert also G aus einer Tangentenschar (siehe Abbildung A.1). Dass dies bei Kenntnis aller Tangentengleichungen ohne Informationsverlust möglich ist leuchtet ein.

Der Graph kann also auf mindestens zwei Arten dargestellt werden, durch Vorgabe der Koordinaten jedes Punktes auf den Koordinatenachsen, oder durch Vorgabe einer Tangentenschar.

$$G : \{(x, y) \in D \times W\} \Leftrightarrow G : \{(x, t_x(x)) \mid x \in D\} .$$

Ziel wird es nun also sein, diejenige Tangentenschar zu bestimmen, die gerade den Graphen G der Funktion f zurückliefert.

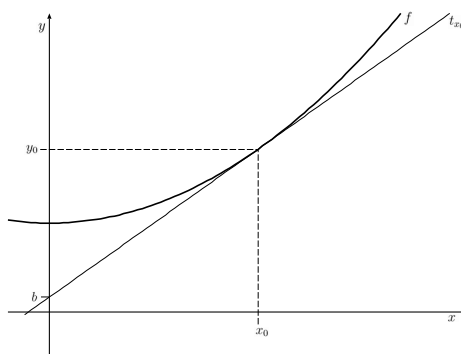


Abbildung A.2: Gewinnung der Tangentengleichung

Nach Abbildung A.2 ist evident, dass die Gleichung der Tangente t_{x_0} an der

Stelle x_0 des Graphen, wie folgt lauten muss:

$$t_{x_0}(x) = \frac{df}{dx} \Big|_{x_0} \cdot x + \underbrace{f(x_0) - \frac{df}{dx} \Big|_{x_0} \cdot x_0}_b .$$

Setzen wir nun einen eindeutigen Zusammenhang zwischen x_0 und dem Schnittpunkt b von t_{x_0} mit der y -Achse voraus

$$b = b(x_0) ,$$

das ist für konkav monotone bzw. konvex monotone Funktionen in jedem Fall gegeben, so können wir jede Tangente durch Angabe ihres Durchstoßpunktes an der y -Achse charakterisieren. Es reicht also anstatt t_{x_0} nur $b(x_0)$ anzugeben, um den Graphen G der Funktion f an der Stelle x_0 zu erhalten. Um f nun auf den gesamten Definitionsbereich zu charakterisieren muss man $b(x)$ an jeder Stelle x des Definitionsbereiches kennen, nach obiger Formel ist dann:

$$b(x) = f(x) - \frac{df}{dx} \cdot x .$$

Die Tangentenschar, und damit der Graph ist nun durch diese Funktion eindeutig festgelegt, und man kann *ohne Informationsverlust* x mit Hilfe von $x = g(u)$ ersetzen. Desweiteren kann $\frac{df}{dx}$ direkt durch u ersetzt werden. $b(g(u))$ ist dann die gesuchte Funktion von $u = \frac{df}{dx}$, die den Graphen G von f in eindeutiger Weise charakterisiert. Man nennt

$$\boxed{\hat{f}(u) := b(g(u)) = f(g(u)) - u \cdot g(u)}$$

die *Legendretransformierte* von f .

Anhang B

Der Virialsatz

Der Virialsatz macht eine Aussage über die Verteilung der kinetischen Energie in einem N -Teilchen-System, was ihn dem statistischen Gleichverteilungssatz sehr ähnlich macht¹. Den klassischen Virialsatz erhält man aus einer Identität für die kinetische Energie:

$$\begin{aligned} E_{\text{kin}} &= \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (\mathbf{p}_i)^2 \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{d}{dt} (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_i) - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j \cdot \frac{d\mathbf{p}_j}{dt}. \end{aligned}$$

Nimmt man nun eine Zeitmittelung vor, so folgt:

$$\begin{aligned} \overline{E_{\text{kin}}} &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{2\tau} \int_0^\tau \left\{ \frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_i \right) - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j \cdot \frac{d\mathbf{p}_j}{dt} \right\} dt \\ &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{2\tau} \underbrace{\sum_{i=1}^N [\mathbf{p}_i(\tau) \cdot \mathbf{r}_i(\tau) - \mathbf{p}_i(0) \cdot \mathbf{r}_i(0)]}_{=0} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \overline{\mathbf{r}_j \cdot \frac{d\mathbf{p}_j}{dt}}, \end{aligned}$$

wobei der erste Term nur verschwindet, falls

- die Bahnen $\mathbf{r}_i(t)$ für alle Zeiten im Endlichen verlaufen (d.h. beispielsweise nicht für Hyperbelbahnen bei Planetenbewegung), und

¹In der Statistischen Mechanik fallen beide sogar zusammen.

- die Impulse $\mathbf{p}_i$ nicht unendlich werden.

Für räumlich begrenzte Systeme, in denen sich die Teilchen mit endlicher Geschwindigkeit bewegen (andere Systeme werden in der Statistischen Mechanik wohl kaum auftreten) sind diese Bedingungen natürlich erfüllt.

Es gilt also der

Virialsatz in der Zeitmittelversion

$$\overline{E_{\text{kin}}} = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \overline{\mathbf{r}_j \cdot \frac{d\mathbf{p}_j}{dt}} \quad (\text{B.1})$$

Für verschiedene Spezialfälle, die aber in der Natur durchaus häufig vorkommen kann diese einfache Form des Virialsatzes noch modifiziert werden, die wichtigsten Modifikationen sollen im folgenden Abschnitt näher erläutert werden.

B.1 Modifikationen des Virialsatzes

B.1.1 Homogenes Wechselwirkungspotential

Legt man nun ein homogenes Wechselwirkungspotential V zwischen den Teilchen zu Grunde, so gilt²

$$V(\lambda r) = \lambda^\alpha V(r)$$

mit α , dem Grad der Homogenität,

für beliebige $\lambda \in \mathbb{R}$. Und der Virialsatz in der Form (B.1) lässt sich mit Hilfe der Bewegungsgleichung umschreiben, denn

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} &= \mathbf{F}_i = -\nabla_i V \\ &= -\nabla_i \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} V(r_{jk}) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V'(r_{ij}) \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{r_{ij}}, \end{aligned}$$

²Dies ist für die bekannten Potentiale

- harmonischer Oszillator: $V \sim r^2$ mit $\alpha = 2$ und
- Gravitation, Coulomb-WW: $V \sim \frac{1}{r}$ mit $\alpha = -1$

erfüllt.

legt man den Koordinatenursprung an den Ort des j -ten Teilchens ($\mathbf{r}_j = \mathbf{0}$), und benutzt die Euler-Relation (2.11), so folgt

$$\begin{aligned}
 \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} &= -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V'(r_{ij}) \frac{\mathbf{r}_i (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{r_{ij}} \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V'(r_{ij}) \frac{\mathbf{r}_i (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{r_{ij}} \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} r_{ij} V'(r_{ij}) \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \alpha V(r_{ij}) \\
 &= -\alpha \cdot E_{\text{pot}}
 \end{aligned}$$

Es folgt also insgesamt:

$$\boxed{\overline{E_{\text{kin}}} = \frac{\alpha}{2} \overline{E_{\text{pot}}}} \quad (\text{B.2})$$

mit α , dem Grad der Homogenität.

- $\alpha = -1$ für Coulomb- bzw. Gravitations-Potential.
- $\alpha = 2$ für harmonischen Oszillator.

B.1.2 Kanonisches System

Liegt nun ein kanonisches N -Teilchen-System mit einer Hamiltonfunktion der Form

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_i)^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} V(r_{jk})$$

mit $r_{jk} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|$, dem Abstand zwischen Teilchen j und k .
 V , dem Wechselwirkungspotential zwischen den Teilchen.

vor, so kann man (B.1) mit Hilfe der kanonischen Gleichungen umschreiben, und erhält:

$$\boxed{\overline{E_{\text{kin}}} = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^f \overline{q_m \cdot \frac{\partial H}{\partial q_m}}} \quad (\text{B.3})$$

mit f , der Zahl der Freiheitsgrade (für punktförmige Teilchen: $f = 3N$),

wobei hier eine Umnummerierung der Koordinaten vorgenommen wurde: $\{q_m\} := \{(\mathbf{r}_1)_x, (\mathbf{r}_1)_y, (\mathbf{r}_1)_z, (\mathbf{r}_2)_x, \dots, (\mathbf{r}_N)_z\}$.

B.1.3 Ergodisches System

Geht man weiter von der Ergodenhypothese aus, so kann man in allen bisher betrachteten Formen des Virialsatzes das Zeitmittel durch das Scharmittel ersetzen, und erhält:

Virialsatz für ergodische Systeme

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \left\langle \mathbf{r}_j \cdot \frac{d\mathbf{p}_j}{dt} \right\rangle \quad (\text{B.4})$$

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{\alpha}{2} \langle E_{\text{pot}} \rangle \quad (\text{B.5})$$

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^f \left\langle q_m \cdot \frac{\partial H}{\partial q_m} \right\rangle \quad (\text{B.6})$$

Anhang C

Funktionale und Funktionalableitung

Definition: Funktional

Sei V ein Funktionenraum (z.B. Hilbertraum)

Dann heißt eine Abbildung aus V auf die reellen Zahlen

$$F : V \ni \phi \longmapsto F[\phi] \in \mathbb{R}$$

ein *Funktional*.

C.1 Lineare Funktionale

C.1.1 Distributionen

Sei $V = C_c^\infty(\mathbb{R}^d)$ der Raum der glatten Funktionen mit kompaktem Träger auf $\mathbb{R}^d$, das heißt für $g \in V$ gilt insbesondere

$$g(x) \xrightarrow{|x| \rightarrow \infty} 0.$$

Dann kann man jeder Funktion $g \in V$ durch die Beziehung

$$T_g : f \longmapsto T_g[f] := \int f(x)g(x) dx \quad (\text{C.1})$$

ein lineares, stetiges Funktional T_g zuordnen. Solche stetigen, linearen Funktionale nennt man auch *Distributionen*.

BEISPIEL: Unter den oben gemachten Voraussetzungen ist die Abbildung

$$\delta_{x_0} [f] := f(x_0),$$

die Auswertung von f an der Stelle x_0 , linear und stetig. In Analogie zu (C.1) schreibt man

$$\delta_{x_0} [f] = \int \delta_{x_0}(x) f(x) dx = \int \delta(x - x_0) f(x) dx.$$

BEMERKUNG: Nach (C.1) kann man zwar jeder Funktion $g \in V$ eine Distribution in obigem Sinne zuweisen, der Umkehrschluss gilt aber nicht, so kann man beispielsweise der Dirac-Distribution $\delta_{x_0} [f]$ keine Funktion zuordnen, da $\delta(x - x_0)$ für $x = x_0$ den Wert ∞ annehmen müsste, dieser ist aber als Funktionswert nicht erlaubt, und somit ist δ keine Funktion.

C.1.2 Distributive Ableitung

Sei $V = C_c^1$ ein Raum differenzierbarer Funktionen mit kompaktem Träger.

Dann gilt noch Partieller Integration:

$$T_{g'} [f] = \int g'(x) f(x) dx = - \int g(x) f'(x) dx = T_g [f'].$$

Man definiert deshalb für jede Distribution T die distributive Ableitung durch:

$$\boxed{T' [f] := -T [f']}. \quad (\text{C.2})$$

BEISPIELE:

Sei $\theta(x)$ die Heaviside-Funktion, und

$$\theta [f] := \int \theta(x) f(x) dx$$

die zugehörige Distribution.

$f \in V$ eine differenzierbare Funktion mit kompaktem Träger.

Dann gilt:

$$\theta' [f] = -\theta [f'] = - \int \theta(x) f'(x) dx = - \int_0^\infty f'(x) dx = f(0) = \delta_0 [f].$$

Die Ableitung der Heaviside-Funktion ist also die Dirac-Distribution.

Die Ableitung der Dirac-Distribution erhält man aus der Definition durch:

$$\delta'_{x_0} [f] = -\delta_{x_0} [f'] = -f'(x_0).$$

C.2 Funktionalableitung

Sei F ein (nichtlineares) Funktional.

$f, g \in V = C_c^1$ zwei differenzierbare Funktionen mit kompakten Trägern.

Dann ist die Funktionalableitung von F in f in Richtung von h definiert als:

$$\boxed{\frac{\delta F[f]}{\delta f}[h] := \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \{F[f + \varepsilon h] - F[f]\}}. \quad (\text{C.3})$$

Ganz analog zum Gradienten, ist die Funktionalableitung $\frac{\delta F[f]}{\delta f}$ eine Linearisierung des Funktionals F in f . In der Funktionalanalysis nennt man (C.3) auch *Fréchetableitung*. Die in der Physik immer wieder vorkommende Schreibweise

$$\frac{\delta F[f]}{\delta f}[h] = \left. \frac{d}{d\varepsilon} F[f + \varepsilon h] \right|_{\varepsilon=0}$$

ist zu der Definition (C.3) äquivalent, man bezeichnet $\frac{\delta F[f]}{\delta f}$ hier auch oft als *Variationsableitung*.

C.3 Eigenschaften und Rechenregeln

C.3.1 Lineares Funktional

Für lineare Funktionale L gilt:

$$L[f + \varepsilon h] - L[f] = \varepsilon L[h],$$

und damit ist die Variationsableitung

$$\frac{\delta L[f]}{\delta f}[h] = L[h] \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\delta L[f]}{\delta f} = L$$

eines linearen Funktionals gleich dem Funktional selbst. Das ist auch intuitiv klar, denn ein lineares Funktional muss nichtmehr linearisiert werden.

Ist nun L , etwas spezieller, eine Distribution, das heißt $L[f] \equiv T_g[f] = \int g(x)f(x) dx$, so ist

$$\frac{\delta L[f]}{\delta f}[h] = \frac{\delta T_g[f]}{\delta f}[h] = T_g[h] = \int g(x)h(x) dx.$$

Führt man als Skalarprodukt auf dem Funktionenraum nun das Integral gemäß

$$\langle g, h \rangle := \int g(x)h(x) dx$$

ein, so kann man auch schreiben:

$$\frac{\delta L[f]}{\delta f} = \frac{\delta T_g[f]}{\delta f} = T_g = g, \quad (\text{C.4})$$

wobei man hier T_g mit g identifiziert, ähnlich wie bei der Dirac-Distribution.

BEISPIEL: Ist $L = \delta_{x_0}$ die Dirac-Distribution, so gilt nach (C.4)

$$\frac{\delta \delta_{x_0}[f]}{\delta f} = \delta_{x_0},$$

was man auch schreiben kann als:

$$\frac{\delta f(x_0)}{\delta f(x)} = \delta(x - x_0). \quad (\text{C.5})$$

C.3.2 Kettenregel

Kettenregel global

Seien $h, f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ zwei reelwertige Funktionen von einer Variablen

$g \in C^1(\mathbb{R})$ einmal stetig differenzierbar

$F[f] = \int g(f(x)) dx$ ein Funktional

Dann gilt:

$$\frac{1}{\varepsilon} \{F[f - \varepsilon h] - F[f]\} = \frac{1}{\varepsilon} \int \{g(f(x) + \varepsilon h(x)) - g(f(x))\} dx$$

und nach Entwicklung des Integranden um $\varepsilon = 0$:

$$\frac{1}{\varepsilon} \{F[f - \varepsilon h] - F[f]\} = \frac{1}{\varepsilon} \int \{g'(f(x)) \varepsilon h(x) + \mathcal{O}(\varepsilon^2)\} dx.$$

Im Limes $\varepsilon \rightarrow 0$ gilt also:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \{F[f - \varepsilon h] - F[f]\} = \int g'(f(x)) h(x) dx.$$

Insgesamt haben wir also:

$$\frac{\delta F[f]}{\delta f}[h] = \int g'(f(x)) h(x) dx,$$

bzw. nach (C.4)

$$\frac{\delta F[f]}{\delta f} = g'(f).$$

Es gilt also:

$$\boxed{\frac{\delta}{\delta f} \int g(f(x)) dx = g'(f)}. \quad (\text{C.6})$$

Kettenregel lokal

Seien $h, f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ zwei reellwertige Funktionen von einer Variablen.

$g \in C^1(\mathbb{R})$ einmal stetig differenzierbar.

$$F[f] = \delta_{x_0} [g(f)].$$

Dann ist

$$\begin{aligned} \frac{\delta F[f]}{\delta f} [h] &= \frac{\delta (\delta_{x_0} [g(f)])}{\delta f} [h] \\ &= \frac{d}{d\varepsilon} \{ \delta_{x_0} [g(f + \varepsilon h)] \} \big|_{\varepsilon=0} \\ &= \frac{d}{d\varepsilon} \left\{ \int g(f(x) + \varepsilon h(x)) \delta(x - x_0) dx \right\} \big|_{\varepsilon=0} \\ &= \int g'(f(x) + \varepsilon h(x)) h(x) \delta(x - x_0) dx \big|_{\varepsilon=0} \\ &= \int g'(f(x)) h(x) \delta(x - x_0) dx, \end{aligned}$$

also:

$$\frac{\delta F[f]}{\delta f} = \frac{\delta (\delta_{x_0} [g(f)])}{\delta f} = g'(f) \delta_{x_0}.$$

In einer anderen Notation, die wir schon in (C.5) verwendet haben, sieht die selbe Gleichung wie folgt aus:

$$\frac{\delta g(f(x_0))}{\delta f(x)} = \frac{\partial g(f)}{\partial f} \frac{\delta f(x_0)}{\delta f(x)} = g'(f(x)) \delta(x - x_0).$$

C.3.3 Vertauschbarkeit mit ∂_x **Allgemein**

Seien $F[f]$ ein Funktional.

$K[f] := F[f']$ ein neues Funktional, das zusätzlich die Ableitung $f' = \partial_x f = \frac{\partial}{\partial x} f$ enthält.

Dann berechnet sich die Funktionalableitung von K zu:

$$\begin{aligned} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \{ K[f + \varepsilon h] - K[f] \} &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \{ F[f' + \varepsilon h'] - F[f'] \} \\ &= \frac{\delta F[f']}{\delta f'} [h'] \end{aligned}$$

und mit der distributiven Ableitung aus (C.2), angewandt auf das lineare Funktional $\frac{\delta F[f']}{\delta f'}$, folgt dann:

$$\frac{\delta F[f']}{\delta f'}[h'] = -\partial_x \frac{\delta F[f']}{\delta f'}[h] .$$

Ingesamt folgt also:

$$\boxed{\frac{\delta K[f]}{\delta f} = \frac{\delta F[f']}{\delta f} = -\partial_x \frac{\delta F[f']}{\delta f'}} \quad (\text{C.7})$$

Distribution

Ist $F[f]$ nun zusätzlich linear und stetig, das heißt $F[f]$ ist eine Distribution, so gilt $F'[f] = -F[f']$, und mit () folgt:

$$\boxed{\frac{\delta F'[f]}{\delta f} = -\frac{\delta F[f']}{\delta f} = \partial_x \frac{\delta F[f']}{\delta f'}} ,$$

distributive und Funktionalableitung vertauschen also.

Literaturverzeichnis

- [Jel89] JELITO, PROF. DR. RAINER J.: *Theoretische Physik 6: Thermodynamik und Statistik*. AULA-Verlag, 1989.