

Theoretische Physik IV: “Thermodynamik und Statistische Physik”

Michael Bonitz¹

Institut für Theoretische Physik und Astrophysik
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Vorlesungsskript (nicht zur Verbreitung)
Kiel, 2026

¹Copyright: Michael Bonitz

Vorwort

Diese Aufzeichnungen basieren auf Vorlesungen zur Theoretischen Physik IV “Thermodynamik und Statistische Physik”, die ich seit 2003 an der Sektion Physik der Uni Kiel als einsemestrige Veranstaltung gehalten habe². Grundlage sind Vorlesungen, die ich selbst gehört habe und viele Lehrbücher, aus denen ich mir häufig Inspirationen für gute Herleitungen und überzeugende Darstellungen geholt habe. Dennoch haben sich die Vorlesungen über die Jahre immer wieder geändert, da neue Anwendungen und insbesondere auch neue Ergebnisse meiner Arbeitsgruppe entstanden sind.

Ich danke den Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe und vielen Studierenden für kluge Fragen und nützliche Kommentare. Insbesondere danke ich Karsten Balzer, Sebastian Bauch, Alexey Filinov, David Hochstuhl, Hanno Kählert, Torben Ott, Miriam Scharnke, Niclas Schlünzen, Jan-Philip Joost, Tobias Dornheim, Tim Schoof und Christopher Makait, dem ich auch für die Erstellung der ersten LaTeX-Version und vieler Abbildungen herzlich danke.

²Dieses Skript ist ein Arbeitsmaterial, das ständig in Veränderung begriffen und derzeit nicht zur Veröffentlichung gedacht ist. Es ist zur Unterstützung der Studierenden meines Kurses und nur für deren persönliche Nutzung gedacht und darf nicht weiterverbreitet werden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	9
1.1	Mechanische vs. statistische Beschreibung	9
1.2	Gegenstand der Thermodynamik und Statistischen Physik	17
1.3	Historische Bemerkungen	19
1.4	Computerrevolution und Statistische Physik	19
2	Grundprinzipien der Statistischen Physik	45
2.1	Einführung	45
2.2	Mathematischer Einschub:	
	Wahrscheinlichkeitstheorie	45
2.2.1	Mathematische Definition des Wahrscheinlichkeitsraumes	45
2.2.2	Konkretisierung, weitere Definitionen	46
2.2.3	Wahrscheinlichkeitsverteilung und Wahrscheinlichkeitsdichte	47
2.2.4	Erwartungswert (Mittelwert)	48
2.2.5	Mittlere Schwankung, Fluktuation, Varianz, Standardabweichung	49
2.3	Fluktuationen in makroskopischen Systemen	49
2.4	Random walk und Binomialverteilung	51
2.5	Gauss-Verteilung	52
2.6	Zentraler Grenzwertsatz	53
2.7	Gibbs-Verteilung, Liouville-Gleichung	54
2.7.1	Wahrscheinlichkeitsbeschreibung der klassischen Mechanik	55
2.7.2	Liouville-Gleichung und -Theorem	57
2.8	Dichteoperator, Von Neumann-Gleichung	60
2.8.1	Mathematische Beschreibung einer gemischten Gesamtheit, Dichteoperator	61
2.8.2	Bewegungsgleichung des Dichteoperators. Spezialfall stationärer Zustand	63
3	Statistische Theorie des Gleichgewichts	69
3.1	Entropie, Information, Gleichgewichtsverteilung	69
3.1.1	Thermodynamisches Gleichgewicht und statistische Ensembles	69
3.1.2	Entropie und Gleichgewichtsverteilung	71
3.1.3	Entropie und Information	76
3.2	Isoliertes System, Mikrokanonische Zustandssumme	77
3.3	Statistische Entropie im mikrokanonischen Ensemble	80
3.4	Mikrokanonische Entropie des idealen Gases	82
3.4.1	Kopplungs- und Entartungsparameter	82

3.4.2	Mikrokanonische Zustandssumme und Entropie des idealen schwach entarteten Gases	83
3.4.3	Gibbssches Paradoxon	85
3.4.4	Thermodynamische Funktionen des idealen Gases im Mikroka- nonischen Ensemble	86
3.4.5	Allgemeiner Zusammenhang zwischen Mikrokanonischer Zustands- summe und Thermodynamischen Funktionen. Temperatur. Ope- ratoren des Drucks und des chemischen Potentials	87
3.5	Kanonisches Ensemble	90
3.5.1	Systeme mit thermischem Kontakt. Temperatur	90
3.5.2	Herleitung des Kanonischen Dichteoperators	92
3.5.3	Berechnung thermodynamischer Größen	95
3.6	Großkanonisches Ensemble	97
3.6.1	Systeme mit Energie- und/oder Teilchenaustausch. Chemisches Potential	98
3.6.2	Herleitung des großkanonischen Dichteoperators	99
3.6.3	Berechnung thermodynamischer Größen im großkanonischen En- semble	102
3.6.4	Aufgaben	103
3.7	Großkanonisches Ensemble mit Volumenausgleich	103
3.7.1	Systeme mit Energie-, Teilchen- und/oder Volumenaustausch. Druck	103
3.7.2	Herleitung des Dichteoperators	104
3.8	Zusammenfassung der wichtigsten Ensembles	105
3.9	Die Gibbssche Fundamentalgleichung	106
3.9.1	Allgemeine Entropiebilanz	106
3.9.2	Energie-Erhaltungssatz. Beiträge zur Energie	106
3.9.3	Weitere Energie-Beiträge	108
3.10	Aufgaben	109
4	Thermodynamik im Gleichgewicht	111
4.1	Gleichgewicht. Zustandsgrößen und -gleichungen	112
4.2	Thermodynamische Potentiale	112
4.3	Materialgrößen und Relationen zwischen ihnen	116
4.3.1	Wichtige Materialgrößen	116
4.3.2	Thermodynamische Relationen zwischen Materialgrößen	118
4.4	Zustandsänderungen. Kreisprozesse	118
4.4.1	Typen von Zustandsänderungen	118
4.4.2	Kreisprozesse. Wirkungsgrad	119
4.4.3	Die Hauptsätze der Thermodynamik	120
4.4.4	Quasistatische und Nicht-Quasistatische Prozesse	121
4.5	Stabilitätsbedingungen	121
4.5.1	Räumlich homogene Systeme	122
4.5.2	Räumlich inhomogene Systeme. Einfluss externe Felder	125
4.6	Mehrphasensysteme und Phasenübergänge	128
4.6.1	Definitionen. Gleichgewichtsbedingungen	128
4.6.2	Phasenübergänge 1. Ordnung (diskontinuierliche Phasenübergänge)	130

4.6.3	Phasenübergänge 2. Ordnung (kontinuierliche). Ehrenfest-Gleichungen	132
4.6.4	Phasenübergänge vom λ -Typ	136
4.7	Chemisches Gleichgewicht. Massenwirkungsgesetz	137
4.8	Aufgaben	138
5	Statistische Mechanik Klassischer Systeme	141
5.1	Quasiklassische Näherung	141
5.2	Maxwell- und Maxwell-Boltzmann-Verteilung	141
5.2.1	Die Maxwell-Verteilung	142
5.2.2	Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung	143
5.3	Klassisches ideales Gas im externen Potential	144
5.4	Gleichverteilungssatz und Virialsatz	145
5.4.1	Der Gleichverteilungssatz	145
5.4.2	Das Virialtheorem	146
5.5	*Das nichtideale klassische Gas	147
5.5.1	Einführung. Nichtidealitätsparameter	147
5.5.2	Virialform der Zustandsgleichung. Klassische Simulationen . . .	149
5.5.3	Zustandssumme des nichtidealen Gases. Konfigurationsintegral	150
5.5.4	Zustandssumme bei schwacher Nichtidealität. Paarkorrelationsfunktion	151
5.6	Aufgaben	152
6	Statistische Mechanik von Quantengasen	153
6.1	Quantengase mit Spin. Besetzungszahl-Darstellung	153
6.1.1	Einführung. Beispiele	153
6.1.2	Symmetrische und Antisymmetrische Vielteilchen-Zustände. Spinstatistik- Theorem	154
6.1.3	Statistische Mechanik in der Besetzungszahl-Darstellung. Großkanonischer Dichteoperator und Zustandssumme	155
6.2	Fermistatistik	158
6.2.1	Pauliprinzip	158
6.2.2	Großkanonisches Potential für Fermionen. Fermiverteilung . . .	158
6.2.3	Das ideale Fermigas bei $T = 0$. Fermienergie und thermodyna- mische Größen	161
6.2.4	Das Fermigas bei endlichen Temperaturen. Sommerfeld-Entwicklung	165
6.2.5	Näherungen für die Fermi-Integrale	168
6.2.6	Relativistische Fermionen. Fermienergie	168
6.2.7	Wechselwirkende Fermionen*	170
6.3	Bosestatistik. Bose-Einstein-Kondensation. Suprafluidität	172
6.3.1	Großkanonisches Potential für Bosonen. Boseverteilung	172
6.3.2	Vergleich von Fermi-, Bose- und Boltzmannstatistik (klassischer Limes). Entropie und Teilchenzahl-Fluktuationen	174
6.3.3	Das ideale Bosegas. Bose-Einstein-Kondensation	178
6.3.4	Thermodynamische Eigenschaften des idealen Bosegases	185
6.3.5	Das (ultra)relativistische ideale Bosegas	187
6.3.6	Wechselwirkende Bosesysteme. Suprafluidität*	189

6.4	Das Photonengas. Plancksches Strahlungsgesetz	193
6.4.1	Photonen als ultrarelativistische Bosonen	193
6.4.2	Thermodynamische Eigenschaften des Photonengases.	195
6.4.3	Plancks erste Ableitung der Strahlungsformel	196
6.4.4	Plancks zweite Ableitung der Strahlungsformel. Energiequantisierung	199
6.4.5	Fermi- und Bosestatistik als kombinatorisches Problem	202
6.4.6	Planckstrahlung aus dem All: die kosmische Hintergrundstrahlung	203
6.5	Aufgaben	205
7	Moderne Theorie von Phasenübergängen	207
7.1	Klassifikation von Phasenübergängen	207
7.2	Ordnungsparameter	207
7.2.1	Definition	208
7.2.2	Beispiele	208
7.2.3	Landau-Theorie	208
7.3	Kritische Exponenten	209
7.3.1	Definition und Übersicht	209
7.3.2	Skalenrelationen	210
7.3.3	Universalitätsklassen	210
7.4	Korrelationslänge und Korrelationsfunktionen	210
7.4.1	Zweipunkt-Korrelationsfunktion	210
7.4.2	Ornstein-Zernike-Form	211
7.4.3	Divergenz der Korrelationslänge	211
7.4.4	Kritische Opaleszenz	211
7.5	Renormierungsgruppe	211
7.5.1	Grundidee	212
7.5.2	Skalierung und Exponenten	212
7.6	Das Ising-Modell: Paradigmatisches Beispiel	212
7.7	Quantenphasenübergänge	213
7.8	Zusammenfassung der zentralen Formeln	213
8	Simulation von Phasenübergängen	215
8.1	Einleitung	215
8.2	Grundlagen der Monte-Carlo-Methode	215
8.2.1	Statistische Mechanik und Importance Sampling	215
8.2.2	Detaillierte Balance und Ergodizität	216
8.3	Metropolis-Algorithmus	216
8.3.1	Algorithmus	216
8.3.2	Messung thermodynamischer Größen	216
8.3.3	Monte Carlo-Simulation des 2D-Ising-Modells	216

Kapitel 1

Einführung: Thermodynamik und Statistische Physik in der modernen Physik

Thermodynamik und Statistische Physik schließen den üblichen Grundkurs zur Theoretischen Physik ab. Dabei unterscheidet sich die Herangehensweise erheblich von den bisherigen Kursen – Mechanik, Elektrodynamik und Quantenmechanik. In diesen stand in der Regel das Verhalten eines einzelnen Teilchens im Vordergrund bzw. das elektromagnetische Feld, das ein oder mehrere Teilchen erzeugen. Im aktuellen Kurs geht es dagegen in der Regel um Systeme vieler Teilchen und um deren kollektives Verhalten und verschiedenen Umgebungsbedingungen. Im Zentrum stehen Eigenschaften und Größen, die allgemeingültig sind, d.h., die unabhängig vom betrachteten Material oder chemischen Element sind. Dabei stellen Thermodynamik bzw. Statistische Physik unterschiedlich Betrachtungsweisen und Methoden in den Mittelpunkt, die zueinander komplementär sind. Dies werden wir in Folgenden genauer untersuchen.

1.1 Mechanische versus statistische Beschreibung physikalischer Prozesse

In den Kursen der Theoretischen Physik I bis III wurden mechanische und quantenmechanische Probleme, insbesondere in Verbindung mit elektromagnetischen Feldern, (in der Regel nichtrelativistisch behandelt). Im Fokus standen stets die Eigenschaften und die Dynamik von einzelnen Teilchen. Die statistische Beschreibung weicht in zwei Formen davon ab: Einerseits stehen Systeme mit makroskopischen Teilchenzahlen im Vordergrund, andererseits werden stochastische Kräfte eingeführt, die i.d.R. nicht genau bekannt sind.

Man betrachte ein einzelnes klassisches Teilchen. Die Newton'schen Bewegungsgleichungen beschreiben dann ein Anfangswertproblem:

$$\begin{aligned} m\ddot{\mathbf{r}}(t) &= \mathbf{F} \\ \mathbf{r}(0) &= \mathbf{r}_0, \quad \mathbf{v}(0) = \mathbf{v}_0. \end{aligned}$$

Die Lösungen dieses Anfangswertproblems liefert die Trajektorie $\{\mathbf{r}(t), \mathbf{v}(t)\}$, die damit exakt bekannt ist. Der Übergang von einem Teilchen auf N Teilchen wird später

diskutiert.

Völlig analog zur klassischen Mechanik ist auch die Wellendynamik in der Quantenmechanik deterministisch. Dort ist die Dynamik beschrieben durch

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle$$

mit $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r})$ und Anfangsbedingungen $|\psi(t)\rangle = |\psi_0\rangle$. Die Lösung $|\psi(t)\rangle$ ergibt sich durch Lösen der Schrödingergleichung und ist deterministisch. Die stochastische Natur der Quantenmechanik ergibt sich beim Messprozess sowie bei der physikalischen Interpretation der Wellenfunktion als Wahrscheinlichkeitsdichte. Diese Größen beinhalten bereits eine Mittelung über viele Realisierungen eines Experiments.

Beide Ansätze beschreiben also deterministische Probleme. Voraussetzungen für deren Realisierung sind

- Alle Kräfte (bzw. die Potentiale) müssen bekannt sein (mit hinreichend hoher Genauigkeit).
- Die Anfangsbedingungen müssen bekannt sein, mit hoher Genauigkeit (bei der Wellenfunktion schließt das die Phaseninformation ein).

Im Folgenden betrachten wir zwei Beispiele, an denen wir die Grenzen eines solchen deterministischen Zugangs diskutieren wollen.

Beispiel 1: Stromfluss durch einen Draht, s. Abb. 1.1. Aus der Elektrodynamik wissen

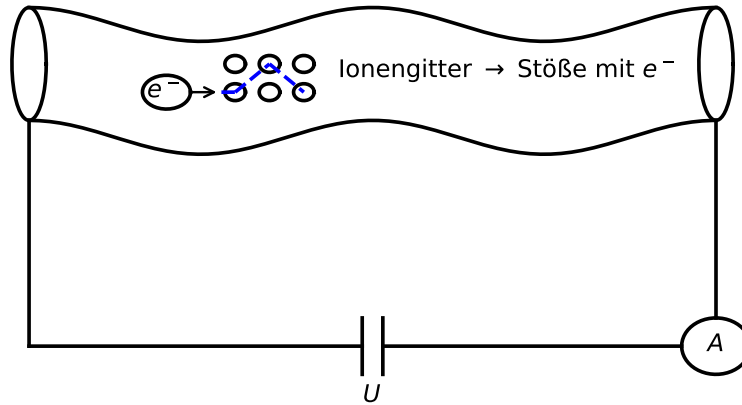


Abbildung 1.1: **Beispiel 1:** Schema für die Messung der Stromstärke durch einen Draht bei angelegter Spannung U . Abhängig vom Material ist die Leitfähigkeit, die unter anderem durch Stöße von Elektronen mit dem Ionengitter bestimmt wird.

wir, dass der Strom bei N Elektronen gegeben ist durch $\mathbf{I} \approx Ne \cdot \mathbf{v}$. Dabei ist $\mathbf{v}$ die Driftgeschwindigkeit, die als eine mittlere Eigenschaft aller Elektronen aufzufassen ist. Die Driftgeschwindigkeit ist durch verschiedene Faktoren bestimmt, insbesondere durch Stöße mit dem Metallgitter (bzw. Wechselwirkung mit Phononen). Dabei ist klar, dass diese Stöße zufällig erfolgen und jedes einzelne Elektron dadurch vermutlich eine andere Driftgeschwindigkeit aufweisen und damit einen anderen Beitrag zum Strom liefern wird.

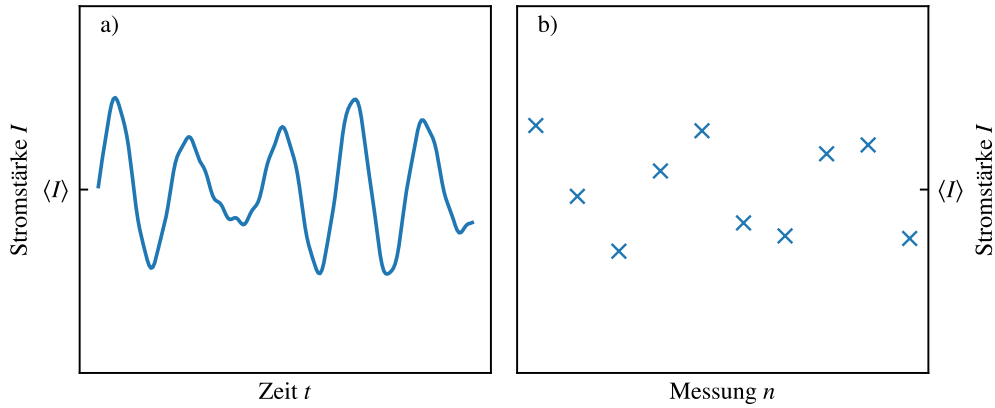


Abbildung 1.2: **Beispiel 1:** Schwankungen in den Messwerten lassen sich durch verschiedene Methoden verringern. Am Beispiel der Stromstärke kann man den Messzeitraum verlängern und den mittleren Strom berechnen (Zeitmittel, a)), oder kurze Messungen wiederholen (Ensemblemittel, b)). Neben dem Mittelwert des Stromes ist auch die Schwankungsbreite (Standardabweichung σ) eine wichtige Eigenschaft des zugrunde liegenden Zufallsprozesses.

Wir fragen daher zunächst, wie sich $\mathbf{v}$ bzw. $\mathbf{I}$ experimentell bestimmen lassen. Um einen repräsentativen Messwert der Stromstärke zu erhalten, gibt es verschiedene Ansätze, vgl. Abb. 1.2:

1. Da der Strom als Funktion der Zeit variiert, lässt sich eine *Zeitmittelung* durchführen: $\bar{I} = \frac{1}{T} \int_0^T I(t) dt$, siehe Abb. 1.2.a. Dabei wird ein arithmetisches Mittel über kurze Zeitintervalle durchgeführt (dafür verwenden wir die Bezeichnung $\bar{I}$).
2. Alternativ besteht die Möglichkeit einer *Ensemblemittelung*: Wiederholung einer (kurzen) Messung M mal: $\langle I \rangle = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M I_k$, s. Abb. 1.2.b. Welche Messwerte I_k dabei mit welcher Häufigkeit auftreten, wird durch die zugrunde liegende Wahrscheinlichkeitsverteilung bestimmt. Diese Art von Mittelung werden wir durch $\langle \dots \rangle$ bezeichnen.¹

Beide Methoden liefern ein statistisches Resultat: einen Mittelwert sowie die Schwankungsbreite um diesen herum. Interessant ist die Frage, unter welchen Bedingungen die Ergebnisse aus a) und b) übereinstimmen. Wir vermuten, dass dies zum einen erfordert, dass die Spannung hinreichend konstant ist (Mittelung über lange Zeit) und auch der Zustand des Gitters sich nicht ändert. Dann sollte das System in einem *stationären Zustand* sein. Darüber hinaus muss andererseits bei der Messreihe sichergestellt sein, dass alle möglichen Realisierungen der Trajektorie des Elektrons (z.B. alle möglichen Anfangsbedingungen) adäquat repräsentiert sind (Mittelung über sehr viele Realisierungen). Wenn beide Ergebnisse übereinstimmen, spricht man von einem *ergodischen System*, und Zeit- und Ensembel-Mittel sollten übereinstimmen².

Wie würde man das Problem in einem **Computer-Experiment** angehen? Man könnte – wie oben erläutert – die Dynamik jedes einzelnen Elektrons durch Lösung der

¹Das ist analog zur Quantenmechanik, wo wir die Mittelung über die Wahrscheinlichkeitsdichte ebenfalls durch eckige Klammern bezeichnet hatten.

²Für ein System, dass sich zeitlich entwickelt, liefern beide Verfahren natürlich unterschiedliche Ergebnisse.

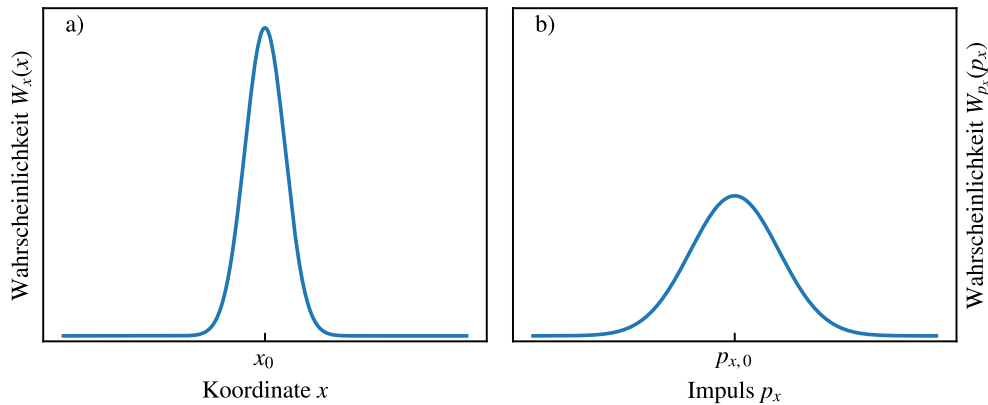


Abbildung 1.3: **Beispiel 1:** Durch Mittelung über Anfangszustände erhalten wir Wahrscheinlichkeitsaussagen darüber, welche Orte und welche Impulse mit welcher Wahrscheinlichkeit besetzt sein werden. Die Gesamtinformation über beide Größen ist in der Verteilungsfunktion/Phasenraumdichte, $f(x, p_x, t)$, enthalten. In ihr spielt die Identität der Einzelteilchen keine Rolle.

Newtonschen Gleichungen berechnen, wobei man ein geeignetes Modell für die Berücksichtigung des Einflusses von Stößen auf das Elektron finden müsste. Die Unsicherheit der Anfangsbedingungen (Position und Geschwindigkeit vor Eindringen in den Draht) lässt sich dann durch häufige Wiederholung der Simulation und anschließender Mittelung berücksichtigen – dies entspricht genau dem Ensembel-Mittel.

Gibt es eine exakte Lösung? Wir fragen uns nun, ob sich die Unsicherheit der Wechselwirkung des Elektrons mit den Drahtatomen nicht vermeiden lässt, indem man das Problem exakt löst. Das würde bedeuten, die Dynamik des Elektrons selbstkonsistent mit der Dynamik der Atome mit Hilfe der Newtonschen Gleichung³ für das Gesamtsystem zu lösen. Diese Idee ruft natürlich sofort praktische Einwände hervor, wir lassen dies aber zunächst unkommentiert. Wir werden uns damit genauer im Abschnitt 1.4 auseinander setzen.

Alternativer Ansatz (Statistische Physik). Charakteristisch für das Vorgehen in der Statistischen Physik ist die Vermeidung der wiederholten mechanischen Rechnungen. Stattdessen betrachtet man zu Beginn das Mittel über die möglichen Anfangszustände des Elektrons (z.B. mittlere Position, mittlere Anfangsgeschwindigkeit), s. Abb. 1.3, und führt eine einzige Simulation, ausgehend von diesem mittleren Anfangszustand aus. Für die Berechnung der “mittleren Trajektorie” benötigt man im weiteren eine geeignete gemittelte Kraft, $F \rightarrow \langle F \rangle$, von Seiten der Gitteratome (z.B. durch Mittelung über deren Positionen, Auslenkungen usw.). Die zentrale Frage der Statistischen Physik lautet dann: wie sieht diese (einzige) Bewegungsgleichung für die mittlere Trajektorie aus? Wie kann man sie aus den ursprünglichen exakten Newtonschen Gleichungen ableiten? Des weiteren stellt sich auch die Frage, welche Größen geeignet sind, dieses mittlere Verhalten adäquat zu reproduzieren. Diese Betrachtung führt auf *kollektive Größen*, die das Verhalten des Systems als Ganzem (Vielteilcheneigenschaften) charakterisieren. Ausgehend von Abbildung 1.3, in der der Anfangszustand durch ei-

³Diese verwenden wir hier nur als Beispiel, zur Vereinfachung der Diskussion. Genausogut könnten wir die Schrödingergleichung verwenden.

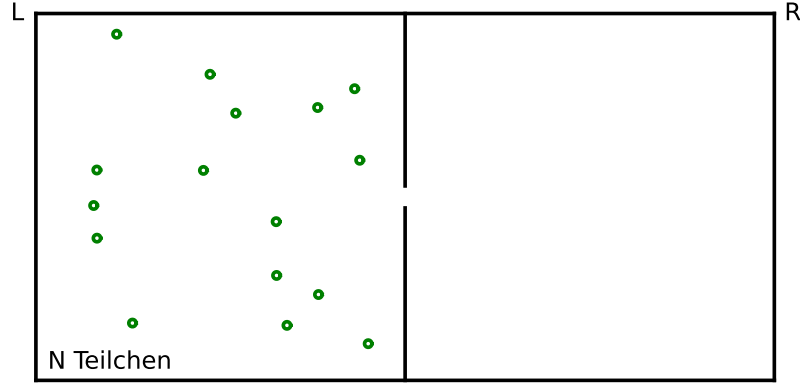


Abbildung 1.4: Skizze zu **Beispiel 2**: Zu Beginn des Experiments befinden sich N Gasteilchen in der linken Kammer ($N_L = N, N_R = 0$), deren Verbindung zur rechten zur Zeit $t = 0$ geöffnet wird.

ne Wahrscheinlichkeits-Dichte⁴ $f(x, p)$ charakterisiert ist, könnte man z.B. fragen, wie entwickelt sich diese Verteilungsfunktion mit der Zeit? Welcher Gleichung genügt also $f(x, p, t)$ ⁵? Die Frage geeigneter kollektiver Observabler untersuchen wir im Folgenden noch genauer. Vorher betrachten wir aber noch ein zweites Beispiel.

Beispiel 2: Wir betrachten N Gasmoleküle in einem Volumen V . Dieses Volumen sei die linke Kammer einer Box, die aus zwei identischen Kammern bestehen möge, die bis zur Zeit $t = 0$ nicht verbunden seien. Die rechte Kammer sei hingegen leer. In Formeln hieße dies:

$$t = 0 : \quad \begin{aligned} N_L &= N \\ N_R &= 0 \end{aligned}$$

Für $t > 0$ sei die Verbindung geöffnet: Gasmoleküle strömen in die rechte Kammer.

$$t \rightarrow \infty : \quad \begin{aligned} N_L(t) &\rightarrow \frac{N}{2} \\ N_R(t) &\rightarrow \frac{N}{2} \end{aligned} \quad \text{Endzustand}$$

Das qualitative Zeitverhalten der linken und rechten Teilchenzahl ist in Abb. 1.5.a) skizziert. Diese Teilchenzahlen stellen Mittelwerte über die gesamte linke bzw. rechte Kammer dar. Möchte man aber mehr Informationen über diesen Prozess, z.B. darüber, wie sich die Teilchen in den einzelnen Kammern verteilen und wie sich diese Verteilung entwickelt, benötigt man eine ortsabhängige Dichte der Teilchenzahl (Teilchendichte), $n(x, t)$, die wir unten definieren, s. Glg. (1.1). Die Entwicklung dieser Größe ist in Abb. 1.5.b) gezeigt. Diese Entwicklung hin zu einer räumliche homogenen Verteilung der Teilchen ist typisch für einen Diffusionsprozess, der häufig durch die Diffusionsgleichung (‘‘Ficksches Gesetz’’)

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \Delta n(\mathbf{r}, t), \quad (1.1)$$

⁴Als Wahrscheinlichkeitsdichte ist diese Größe normiert, wobei hier häufig nicht auf 1, sondern auf die Teilchenzahl normiert wird: $\int dx dp f(x, p, t) = N(t)$.

⁵Die Antwort liegt die kinetische Theorie, für die es klassische und Quanten-Formulierungen gibt, s. z.B. [Bonitz, 2016].

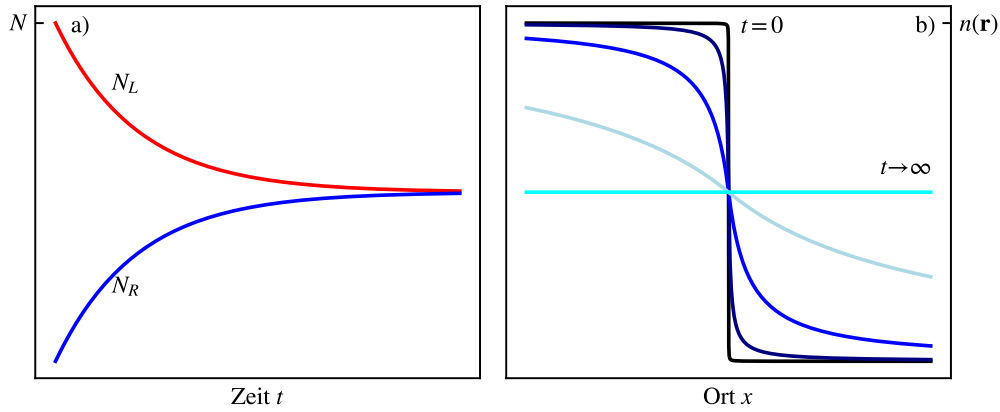


Abbildung 1.5: Skizze der zeitlichen Relaxation der Dichte in **Beispiel 2**: Die Teilchen strömen aus der linken in die rechte Kammer. a: Zeitentwicklung der Teilchenzahlen in der linken und rechten Kammer. b) Zeitentwicklung des Dichteprofiles, $n(x, t)$.

modelliert wird, wobei D den Diffusionskoeffizienten bezeichnet, der eine charakteristische Materialeigenschaft des Gases ist.

Exakte Lösung? Reversibilität oder Irreversibilität? Wie beim ersten Beispiel fragen wir uns jetzt, ob wir diesen Vorgang “exakt” simulieren könnten, also durch Lösung der Newtonschen Gleichungen für alle Gasmoleküle, inklusive ihrer Wechselwirkungen mit der Wand. Wenn das System hinreichend klein ist⁶, scheint es keine prinzipiellen Einwände zu geben. Allerdings stellen sich sofort einige Fragen: ist dieses kleine System repräsentativ für ein reales makroskopisches? Zum anderen: der Diffusionsprozess ist bekanntermaßen irreversibel, d.h. das durchmischte System wird sich kaum wieder spontan entmischen. Gleiches gilt für die Lösung der Diffusionsgleichung (1.1), die gegen eine homogene Dichte konvergiert und in dieser verbleibt, denn dafür verschwindet die Zeitableitung auf der linken Seite.

Im Gegensatz dazu wäre die Lösung der Newtonschen Gleichungen natürlich zeit-reversibel (wie auch die Lösung der Schrödinger-Gleichung). Und dennoch sollte eine solche mechanische Lösung zu einer Gleichverteilung der Teilchen in beiden Kammern führen. Der Widerspruch löst sich dadurch auf, dass es tatsächlich im Prinzip möglich ist, dass sich als Ergebnis der mechanischen Bewegungsgleichungen zu einem Zeitpunkt $t > 0$ wieder alle Teilchen in der linken Kammer befinden. Die Wahrscheinlichkeit für einen gegebenen Zeitpunkt sinkt jedoch mit steigender Teilchenzahl (vgl. Poincaré-Zeit) exponentiell gegen 0. Um sich zu überzeugen, dass die Wahrscheinlichkeit bei gegebenem N nicht exakt 0 ist, verdeutliche man sich einfach den Fall kleiner N (beginnend mit $N = 1$ und $N = 2$). Für diesen Fall ist die klassische Simulation (Molekulardynamik) leicht zu realisieren und bestätigt diese Erwartung. Auch diese Aspekte greifen wir in Abschnitt 1.4 noch einmal genauer auf.

Beispiele kollektiver Größen

Wir hatten bereits einige Größen kennengelernt, die die Eigenschaften des Gesamtsystems charakterisieren und damit an die Stelle der Einzelteilchen-Trajektorien treten. Hier geben wir weitere Beispiele an.

- In **Beispiel 1** lässt sich der Strom aus der angelegten Spannung U berechnen

⁶Typischerweise verwendet man in der Simulation ein viel kleineres Modellsystem.

gemäß dem Ohmschen Gesetz,

$$I = \frac{U}{R} = U \cdot \sigma, \quad (1.2)$$

wobei σ und R die elektrische Leitfähigkeit bzw. der elektrische Widerstand sind. Dies sind Materialgrößen, die bereits eine Mittelung über viele Atome enthalten. Widerstand und Leitfähigkeit lassen sich im Prinzip für jedes Material exakt aus einer Quantentheorie des Festkörpers berechnen. Es bleibt aber außerdem zu klären, wie sich das Ohmsche Gesetz (1.2) aus den mikroskopischen Bewegungsgleichungen ableiten lässt und unter welchen Bedingungen und Annahmen es gültig ist. Ähnliches gilt für andere *Transporteigenschaften*, zu denen auch der Diffusionskoeffizient⁷ aus Beispiel 2 gehört. Auch dort stellt sich die Frage nach der Gültigkeit der Diffusionsgleichung 1.1 ein.

- In **Beispiel 2** haben wir Diffusion betrachtet. Kollektive Größen wären zum Beispiel die Teilchenzahlen $N_L(t)$ und $N_R(t)$ in den jeweiligen Kammern. Besser aufgelöst ist das Experiment durch die zeitabhängige Teilchendichte, die in die Diffusionsgleichung (1.1) eingeht. Die Teilchendichte am Ort $\mathbf{r}$ definieren wir folgendermaßen:

$$n(\mathbf{r}, t) = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta N(\mathbf{r})}{\Delta V(\mathbf{r})}.$$

- Weitere kollektive Größen sind gemittelte Größen wie
 - mittlere Geschwindigkeit
 - mittlere kinetische Energie
 - Druck, chemisches Potential
- Die **Verteilungsfunktion** $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ ist eine fundamentale kollektive Größe der Statistischen Physik, wie wir bereits oben diskutiert haben. Sie spielt eine zentrale Rolle bei der Verknüpfung von kollektiven Größen mit mechanischen input-Größen. Die Verteilungsfunktion (oder Phasenraum-Verteilung) steht in direkter Relation zur ortsabhängigen Teilchendichte durch

$$n(\mathbf{r}, t) = \int d^3\mathbf{p} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t),$$

$$N = \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t).$$

wobei die zweite Zeile die gebräuchliche Normierungsbedingung darstellt. Die oben, in Abb. 1.3 betrachtete Ortswahrscheinlichkeitsdichte ergibt sich als $w_x(x) = n(x)/N$ und ist auf 1 normiert.

Zeitskalen und relevante Prozesse in der Thermodynamik und der statistischen Physik

⁷Andere Beispiele sind die Wärmeleitfähigkeit oder die Viskosität, die sich auch für andere Systeme, wie z.B. Flüssigkeiten oder Plasmen bestimmen lassen.

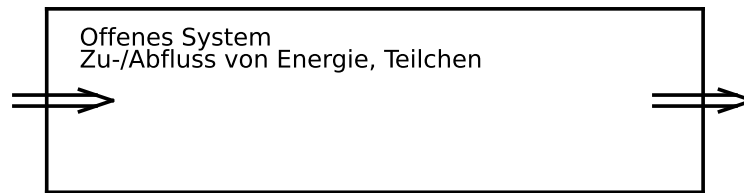


Abbildung 1.6: Skizze des Fließgleichgewichts: Teilchen strömen ins System hinein und wieder heraus. Das Verhalten einzelner Teilchen ist zeitabhängig, kollektive Größen bleiben jedoch stationär. Solche Situationen sind relevant u.a. in chemischen Reaktionen, technologischen Systemen im Dauerbetrieb, sowie in biologischen Prozessen.

Nach langen Zeiten $t > t_{\text{rel}}$ relaxieren große Systeme gegen einen “End”-Zustand, i.e. den wahrscheinlichsten Zustand (Gleichgewichtszustand) – im Beispiel 2 der Diffusion ist das der homogene Zustand. t_{rel} ist die Relaxationszeit. Nach dieser Zeit sind relevante Relaxationsprozesse praktisch abgeschlossen.

Für $t < t_{\text{rel}}$ ist das System noch stark zeitlich veränderlich. Es stellt sich die Frage danach, welche Prozesse zur Relaxation beitragen.

In Beispiel 2 würde man zum Beispiel Diffusion sowie Teilchenstöße als relevante Mechanismen erwarten. Die Relaxationszeit t_{rel} ist eine intrinsische Eigenschaft des Systems (Materialeigenschaft und wird somit als externer input benötigt) und darüber hinaus abhängig von äußeren Bedingungen wie Temperatur und Druck.

In Beispiel 1 ist der elektrische Widerstand abhängig von Gitterschwingungen (Phononen), Elektron-Elektron-Wechselwirkung sowie von der Temperatur.

Im Allgemeinen ist t_{rel} noch weiter unterteilt je nach Prozessen.

Ein wichtiges **Ziel der statistischen Physik** besteht darin, Prozesse, ihre Wahrscheinlichkeit und Zeitskalen qualitativ beschreiben.

Bemerkung: Die **Thermodynamik** beschäftigt sich dagegen vor allem mit Gleichgewichtseigenschaften der Materie. Auch stationäre Nichtgleichgewichtszustände können thermodynamisch beschrieben werden (sog. Fließgleichgewicht, Abb. 1.6).

Zusammenfassung: Theoretische Beschreibung von Vielteilchensystemen

Sofern die mechanische Beschreibung praktisch möglich wäre, könnte man damit die beiden anderen Gebiete ersetzen. So lassen sich kollektive Größen im Prinzip problemlos aus der mikroskopischen Information durch entsprechende Summationen über alle Teilchen gewinnen.

Praktisch ist dies in der Regel allerdings nicht der Fall [Bonitz, 1998]: Quantenmechanische Systeme skalieren exponentiell im CPU- und RAM-Bedarf mit der Teilchenzahl, klassische aber immerhin quadratisch (abgesehen von modernen hierarchischen Verfahren). Makroskopische Systeme haben Größenordnung 10^{23} Teilchen, wo die ungünstigen Skalierungen dramatisch zu Buche schlagen. Die größten Computer werden in naher Zukunft in der Lage sein, solche klassischen Systeme zu berechnen. Dennoch wird dies im Allgemeinen nicht sinnvoll und nicht erforderlich sein, da die relevanten kollektiven Prozesse (Beispiel 2) viel langsamer sind und zum anderen auf viel größeren Längenskalen als die Zeit- und Längenskalen eines einzelnen Teilchens passieren (10^3 m/s vs. cm/s). Das „Herausfiltern“ der makroskopischen kollektiven Informationen

ist extrem aufwendig und ineffizient. Der mechanische Zugang verhindert den Fokus auf kollektive Prozesse. Der mechanische Zugang ist nur dann sinnvoll, wenn keine alternativen statistischen Modelle existieren, oder zur Entwicklung von solchen Modellen.

Beispiele für sinnvolle mechanische Modellierungen:

- Phasenübergänge. Molekulardynamik-Simulation eines Gas-Flüssig-Fest-Phasenüberganges liefert die kritischen Parameter (T_{Pu} , kollektive Größe) in Abhängigkeit vom Wechselwirkungspotential (mikroskopische Größe).
- Chemie, Materialwissenschaften, Festkörperphysik: Klassische Molekulardynamik für Atome und Moleküle werden auch heute oft durchgeführt. Aus diesen Rechnungen erhält man zum Beispiel Beweglichkeiten, Reaktionsraten, wenn die Wechselwirkungskräfte "Kraftfelder" (force fields) hinreichend genau bekannt sind (z.B. aus Dichtefunktionaltheorie-Simulationen, in Kombination mit Neuronalen Netzen).

⇒ Statistische Physik und Thermodynamik sind nach wie vor unverzichtbar. Die Basis ist eine wahrscheinlichkeitstheoretische Beschreibung mit geeigneter Mittelung über Mikrozustände (dadurch erfolgt eine Verbindung zur Mechanik).

1.2 Gegenstand der Thermodynamik und Statistischen Physik

Die Statistische Physik ist relevant in nahezu allen Fachgebieten der Physik und Chemie, sowie in zunehmendem Maße auch in der Biologie. Auch in den Geisteswissenschaften (z.B. Soziologie, Psychologie, Medizin) werden zunehmend statistische Methoden angewandt (Befragungen, pharmazeutische Studien), die von Methoden und Erfahrungen der Statistik, Wahrscheinlichkeitstheorie aber auch der Statistischen Physik profitieren.

Die wohl prominentesten Systeme, für die traditionell eine statistische bzw. thermodynamische Beschreibung entwickelt wurde, sind Gase. Die Methoden wurden inzwischen aber auf alle Vielteilchensysteme ausgedehnt. Hier die wichtigsten Stichworte für aktuelle Untersuchungen:

Gase:

- ideales Gas (wichtiges Modellsystem)
- „Reale“ Gase (Berücksichtigung der Wechselwirkung der Teilchen untereinander)
- Quantengase (Fermi-/Bosegase)
- Photonen-„Gas“
- Homogenes Elektronengas, bzw. -Flüssigkeit (wichtiges Modell für geladene Quantenteilchen)

Flüssigkeiten:

- ideale und reale Flüssigkeiten (Berücksichtigung von Viskosität, Turbulenz u.a.)
- Lösungen, Elektrolyte
- chemische reagierende Systeme
- Quantenflüssigkeit (Fermi-/Boseflüssigkeit), Suprafluidität

Festkörper:

- kristalline, amorphe Festkörper
- kollektive Phänomene: Schwingungen (Phononen), magnetische Eigenschaften, Transporteigenschaften wie Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit, optische Eigenschaften (von allgemeinem Interesse, auch für Gase und Flüssigkeiten)

Plasmen:

- geladene Teilchen: starke Wechselwirkung, kollektive Phänomene (Plasmaschwingungen, -wellen, Abschirmung etc.)

Hochenergiephysik:

- Kernmaterie, Ionenstöße
- Quark-Gluon-Plasma, Deconfinement-Übergang
- Struktur des frühen Universums

Die Übergänge zwischen diesen Systemen sind häufig fließend, können aber auch durch abrupte Zustandsänderungen (Phasenübergänge) gekennzeichnet sein.

Allgemeine Fragen der Thermodynamik und Statistik:

- Welche allgemeinen, d.h. materialunabhängigen Gesetzmäßigkeiten gibt es?
- Welche kollektive Größen lassen sich finden und wie lauten ihre Bestimmungs- bzw. Bewegungsgleichungen?

Teilchenzahlen von Interesse umfassen:

- makroskopische Systeme (thermodynamischer Limes) enthalten $N \sim 10^{23}$ Teilchen;
- mesoskopische Systeme mit nur $N \sim 100 \dots 10000$ Teilchen sind derzeit ebenfalls von großem Interesse und werden auch mit Methoden der Statistischen Physik beschrieben, wobei die Resultate noch eine Teilchenzahlabhängigkeit besitzen.

Verwandte Gebiete, für die die Methoden relevant sind:

- Chemie: z.B. chemische Thermodynamik, Reaktionsdynamik
- Biologie: z.B. Populationsdynamik
- Soziale Systeme: z.B. Infektionsdynamik, Wahlprognosen, Wähler-Wanderungen, Aktienkurse u.v.a.m.

1.3 Historische Bemerkungen

Hier sollen ausgewählte wichtige Beiträge zur Thermodynamik und Statischen Physik aufgelistet werden, ohne Anspruch auf Vollständigkeit.

17.-19. Jahrhundert: • Gasgesetze: R. Boyle, Celsius (Lord Kelvin), W. Thomson...

- Hydrodynamische Gleichungen. Euler, Lagrange, Stokes...

2. Hälfte des 19. Jahrhunderts: • Energiesatz (1. Hauptsatz): Helmholtz, Kirchhoff, Mayer, Joule

- Axiomatische Thermodynamik: Clausius (Entropiebegriff, 2. Hauptsatz)
- Kinetische Gastheorie: Maxwell, Gleichgewichts(Maxwell)-Verteilung, $f^{\text{GG}}(v)$
- Kinetische Theorie: Boltzmann, Bewegungsgleichung für $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$
- Statistische Mechanik: Planck, Gibbs (Ensemble-Theorie, Gibbsverteilung f_N)

Quantenstatistik: • Planck (Strahlungsgesetz, Quantisierung)

- Fluktuationstheorie: Einstein, Langevin, Smoluchowski, Fokker, Planck
- 1925-27 Fermistatistik: Pauli, Jordan, Fermi, Dirac;
- 1925-26 Bosestatistik: Bose, Einstein
- 1935-47: Quantenstatistischer Operator: Landau, von Neumann u.a., Wahrscheinlichkeits-Verteilung: Wigner

2. Hälfte des 20. Jahrhunderts: • Nichtgleichgewichtsstatistik, kinetische Theorie: Bogolyubov, Born, Green, Kirkwood, Yvon (BBGKY), Kubo

- Quantenfeldtheorie: Feynmann, Schwinger, Dyson
- Mikroskopische Fluktuationstheorie: Klimontovich, Rostoker, Kadomtsev
- Nichtgleichgewichts-Greenfunktionen: Keldysh, Schwinger, Martin, Baym, Kadanoff, Danielewicz, reduzierte Dichteoperatoren
- Klassische first principles-Computersimulationen: Metropolis, Teller, Rosenbluth ("Monte Carlo"); Langevin-Molekulardynamik, Brownsche Dynamik
- Quanten-first principles-Computersimulationen: Quanten-Monte Carlo: Feynman, Ceperley u.v.a., Quanten-Molekulardynamik, Dichtematrix-Renormierungsgruppe (DMRG), Gittereichtheorie-Simulationen (Lattice QCD) u.v.a.m.

1.4 Macht die Computerrevolution die Statistische Physik überflüssig?

Dieser offensichtlichen Frage haben sich viele Autoren gewidmet. Die rasante Entwicklung der Computertechnik, die sich seit der 2. Hälfte des 20. Jahrhunderts immer weiter beschleunigt hat, suggeriert in der Tat, dass die "exakte" mechanische Beschreibung auf

immer größere Systeme ausgedehnt werden kann und Modelle der Statistischen Physik zunehmend überflüssig werden. Begleitet wurde dies durch rasante Fortschritte in der mathematischen Methoden und der Software: Entwicklung numerischer Methoden zur Lösung der Grundgleichungen der Theoretischen Physik und deren und effiziente Implementierung auf moderner Computerarchitektur. In den letzten 5-10 Jahren ist zusätzlich die Entwicklung “künstlicher Intelligenz”⁸ (neuronaler Netze, “generative KI”, big data u.a.) hinzugekommen, die mitunter suggeriert, dass durch Nutzung großer Datenmengen Modellierungen überflüssig werden.

Mit der oben genannten Frage habe ich mich in meinem Habilvortrag im Jahr 1998 in etwas scherzhafter und überspitzter Form auseinandergesetzt. Dabei verwendete ich ein *Gedankenexperiment*: Was wäre, wenn die Leistungsfähigkeit der verfügbaren Computer ausreichen würde, um für ein makroskopisches System mit größenordnungsmäßig 10^{23} Teilchen die Newtonschen Gleichungen exakt zu lösen? Ich habe des weiteren angenommen, dass dieser Moment bereits im Jahr 1686 gewesen sei, als Newton sich mit der Mechanik beschäftigte, so dass ihm ein solcher Computer zur Verfügung gestanden hätte. Wie wäre die Entwicklung der Physik dann verlaufen?

⁸Nobelpreis 2024 an G. Hinton und J. Hopfield

Bringt die Computer-Revolution das Ende der Statistischen Physik ?

Michael Bonitz

FB Physik, Universität Rostock

1. Die Antwort ist offensichtlich ?
2. Einleitung:
 - Statistische Physik oder exakte Wissenschaft?
 - Entwicklung der Computertechnik und ihre Konsequenzen
3. Mechanische (“exakte”) Beschreibung von Vielteilchen-Systemen
 - Gedankenexperiment
 - Möglichkeiten und Grenzen
4. Zweckmässigkeit der statistischen Beschreibung
5. Fazit. Die Antwort ist offensichtlich (?)

Rostock, 7.7. 1998

1. Die offensichtliche Antwort

Statistische Physik

⇒ benutzt Wahrscheinlichkeits-Methoden

⇒ ist eine ungenaue Wissenschaft

(z.B. Erdbebenvorhersage, Bauernregeln)

Computer

⇒ gestatten genaue Rechnungen

⇒ machen statistische Methoden überflüssig

?

2. Einleitung

Statistische Physik. Statistische Methoden

Gegenstand: $\Rightarrow$ *Makro*-Systeme aus *vielen* Teilchen (i.a. $N \sim N_L \sim 10^{23}$)

$\Rightarrow$ alle Erscheinungsformen der Materie:

gasförmige, flüssige und feste Stoffe;

interstellarer Staub;

Plasma;

im weitesten Sinne auch: chemische und biologische Objekte

Phänomene: $\Rightarrow$ Makroskopische (kollektive) Eigenschaften:

Thermodynamische:

Druck, Temperatur, chem. Zusammensetzung ...

Transport:

Diffusion, Leitfähigkeit, Strahlungsabsorption ...

Ziele: $\Rightarrow$ Analytische bzw. numerisch auswertbare Resultate

$\Rightarrow$ Ableitung makroskopischer Ausdrücke aus
mikroskopischer Theorie (elementarer Struktur)

Beispiele Statistischer Theorien

Theorie	Größen	Gleichungen
Thermodynamik	$p, V, T, N \dots$ $F(N, V, T) \dots$	Hauptsätze der TD, Zustandsgleichung, Massenwirk.gesetz ...
Ratenkinetik/ Populationskinetik	$n_a(t), T(t)$	Reaktions-/Bilanzgleichungen*, Räuber–Beute-Gleichungen ...
Hydrodynamik/ Gasdynamik ...	$n(\vec{r}, t), \vec{v}(\vec{r}, t),$ $\pi(\vec{r}, t), \vec{q}(\vec{r}, t) \dots$	Navier–Stokes-Gleichung, Reaktions–Diffusions–Gln. ...
Kinetische Theorie	$f(\vec{v}, \vec{r}, t),$ $g(\vec{v}_1, \vec{r}_1, \vec{v}_2, \vec{r}_2, t) \dots$	Boltzmann–Gleichung,

* z.B.:

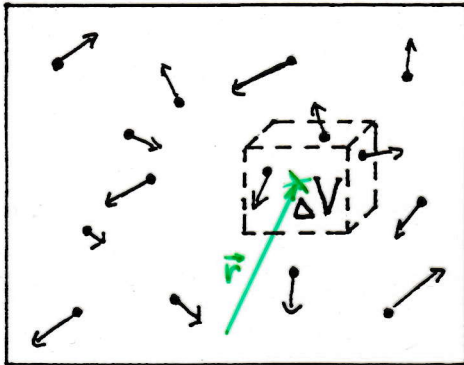


$$\frac{d}{dt}n_C(t) = W^{(+)} \cdot n_A(t)n_B(t) - W^{(-)} \cdot n_C(t)$$

Weitere Beispiele: Aktienkurs–Modelle,
Quantenstatistik, Quantenelektrodynamik u.a.

Mikroskopische Beschreibung von Vielteilchen-Systemen

Klassisches N-Teilchen-System



Exakte Bewegungsgleichungen (Newton)

$$m_i \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_i = \vec{F}_i, \quad i = 1 \dots N$$

$$\vec{r}_i(0) = \vec{r}_i^0$$

$$\vec{v}_i(0) = \frac{d}{dt} \vec{r}_i(0) = \vec{v}_i^0$$

Randbedingungen

z.B. Atome/Moleküle, oder
Elektronen und Kerne (Ionen)

Lösung: $\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t)$ für beliebige Zeiten

⇒ Vollständige Information über Zeitverhalten des N-Teilchen-Systems

⇒ Mikrozustand exakt bekannt, damit auch

⇒ Alle makroskopischen Eigenschaften direkt berechenbar:

$$\text{Teilchenzahl in } \Delta V : N_{\Delta V}(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \int_{\Delta V_{\vec{r}}} d\mathbf{r}' n_i(\mathbf{r}', t), \quad n_i(\vec{r}, t) = \delta[\vec{r} - \vec{r}_i(t)]$$

$$\text{z.B. Kin. Energie: } W_{\Delta V}(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \vec{v}_i^2(t) \int_{\Delta V_{\vec{r}}} d\mathbf{r}' n_i(\mathbf{r}', t)$$

⇒ Gültig für beliebige (klassische) Systeme und beliebige N (auch $N \sim 10^{23}$)

Die Gegen-Argumente der Statistischen Physiker

(a) “Das geht nicht immer”

→ insbesondere Quanteneffekte nicht beschreibbar

(b) “Wir würden ja gern, aber es geht praktisch nicht”

Standard-Lehrbücher: “Lösung der Bewegungsgleichungen ist ...”

“... für ein Vielteilchen-System *leider nicht möglich*”, Isihara 1971;

“... für thermodynamische Systeme *praktisch unmöglich*”,

Kluge/Neugebauer 1994;

“... für molekulare Systeme ... *ein lächerlich hypothetischer Zugang*”,

Mayer/Goeppert-Mayer 1977

(c) “Wir *wollen* das nicht”

→ Ausdehnung der mechanischen Beschreibungsweise

bringt keine neuen Einsichten, u.a. Feynman (Lectures)

(Rechen)Technische Grenzen der mechanischen Beschreibung

Haupt-Speicherbedarf: Zustand eines N-Teilchensystems:

2N Vektoren $\rightarrow$ 6N skalare reelle Zahlen, je 16 Byte $\Rightarrow$ $100 \cdot N$ Byte

Rechen-Leistung: Anzahl Operationen (FLOP) pro Zeitschritt Δt :

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \Delta t \cdot v(t) \quad 6 \cdot N \text{ FLOP}$$

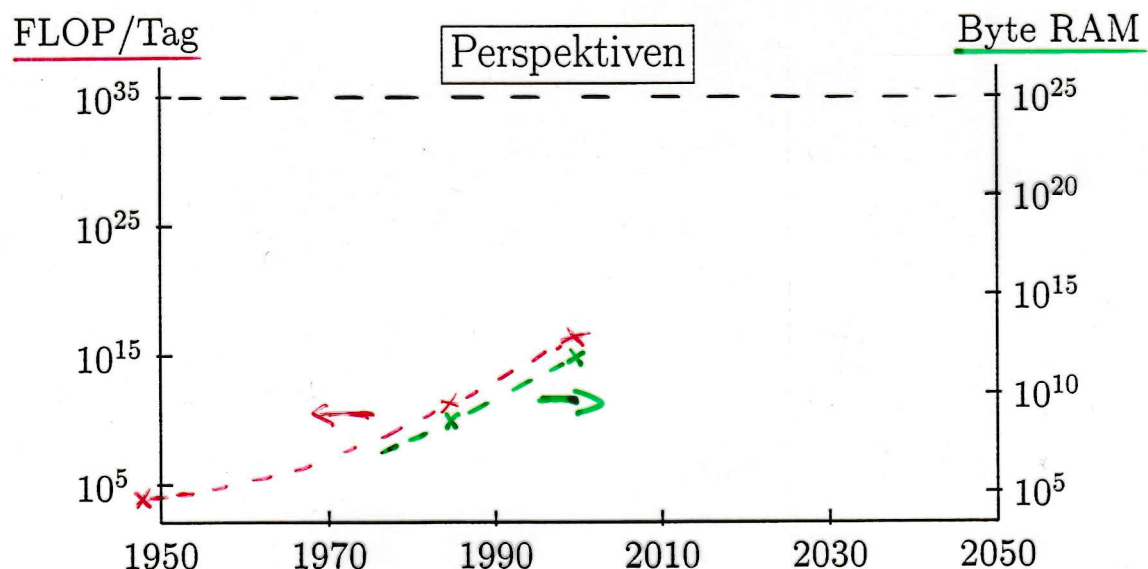
$$v(t + \Delta t) = v(t) + \Delta t \cdot F(t)/m \quad 6 \cdot N \cdot N_F \text{ FLOP}$$

$$F_i = F_i^{ext} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} F_{ij} \quad N_F \sim 1 + N/2, \quad \text{bzw.}$$

$$N_F \sim 1 + \log N \text{ (hierarch. Algorithmen)}$$

$\Rightarrow$ Gesamtzahl bei 10^{10} Schritten: $6 \cdot N \cdot (2 + \log N) \cdot 10^{10}$ FLOP

Beispiel: $N = 10^{23}$: 10^{25} Byte, 10^{35} FLOP



Der Alptraum der Statistischen Physiker

In X Jahren wird die dynamische Simulation von Makro-Systemen
($N \sim 10^{23}$) möglich sein

⇒ Angesichts allgemein leerer Kassen
einigen sich Kultus- und Finanzminister auf:

Einstellung der Statistischen Physik (in $X + 10$ Jahren)

Einstellung der Materialforschung (in $X + 15$ Jahren)

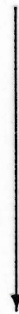
Einstellung der Chemie (in $X + 20$ Jahren)

Einstellung der Biologie (in $X + 25$ Jahren)

$X = ?$

“Worst case scenario”: $X \longrightarrow +0$

Es geht *noch* schlimmer!



Gedankenexperiment

PHILOSOPHIÆ
NATURALIS
PRINCIPIA
MATHEMATICA.

Autore *J. S. NEWTON*, *Trin. Coll. Cantab. Soc. Matheseos*
Professore Lucasiano, & Societatis Regalis Sodali.

IMPRIMATUR.
S. PEPYS, *Reg. Soc. PRÆSES.*
Julii 5. 1686.

LONDINI,
Jussu Societatis Regiæ ac Typis Josephi Streater. Prostat apud
plures Bibliopolas. Anno MDCLXXXVII.

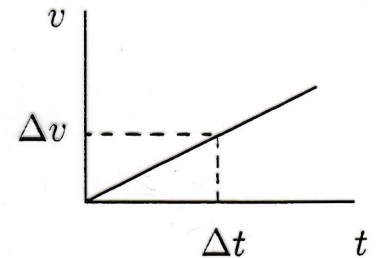
Der Beginn der Neuen Physik

1687 I. Newton: • Dynamisches Grundgesetz

$$mv(t + \Delta t) - mv(t) = \Delta t \cdot F$$

$$r(t + \Delta t) - r(t) = \Delta t \cdot v$$

[Differenz-Form!]



• Apparat zur Lösung der Newtonschen Gleichungen (SSS)

Technische Daten: nicht überliefert, integr. Tastatur/Monitor (s.u.)

Rechenzeit pro Job (wall clock): 24 Stunden

Superconducting Supernatural Supercalculator

y y y

INPUT

i

j

x	y	z	v_x	v_y	v_z
F_x^{ex}	F_y^{ex}	F_z^{ex}			
F_x^j	F_y^j	F_z^j			

t_{MAX}	Δt
Δr	Δv

OUTPUT

t	i

x	y	z	v_x	v_y	v_z

Fortschritte der Neuen Physik (17./18. Jh.)

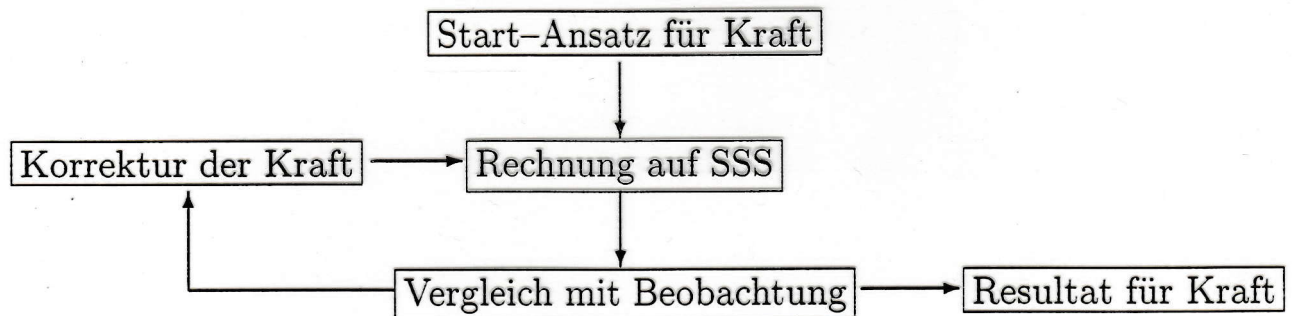
1. Mechanik einzelner Körper (Newton und Schüler):

- Überprüfung des Fallgesetzes (Obst und andere Körper)
- Anwendung des Newtonschen Grundgesetzes auf andere Kräfte

2. Himmels-Mechanik (Newton u.a.):

- Entdeckung des Gravitations-Gesetzes: $G_{mM} \sim -\frac{m \cdot M}{r_{mM}^2}$
- akurate Berechnung der Mondbewegung, Gezeiten
- Bahn-Berechnung Planeten, Kometen etc., Vorhersage neuer Planeten

3. Numerische Methoden (Newton): Verfahren der Interaktiven Iteration:



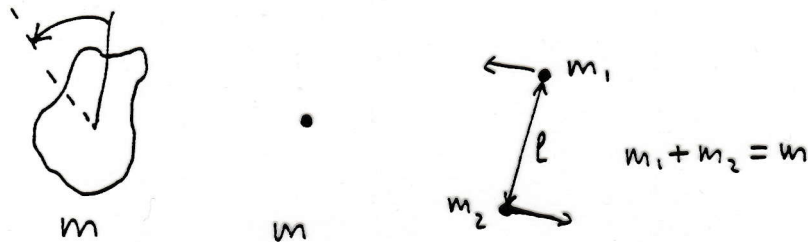
⇒ Beispielloser Aufschwung der Mechanik

⇒ Sehr gute Übereinstimmung mit Experiment

Erste Probleme

I. Rotation starrer Körper:

- Rotation nicht beschreibbar (Punkt)



L. Euler: Idee der Unterteilung des Körpers

→ “2-Punkt(3-Punkt)-Körper” (willkürlich)

II. “Formveränderliche” Körper (Flüssigkeiten, Gase):

- Geschwindigkeitsänderung im Gefäß



D. Bernoulli: Iterative Segmentierung + Interaktive Iteration

Konvergenz für jedes Gefäß, $\Delta l \sim d_{\min}/3$

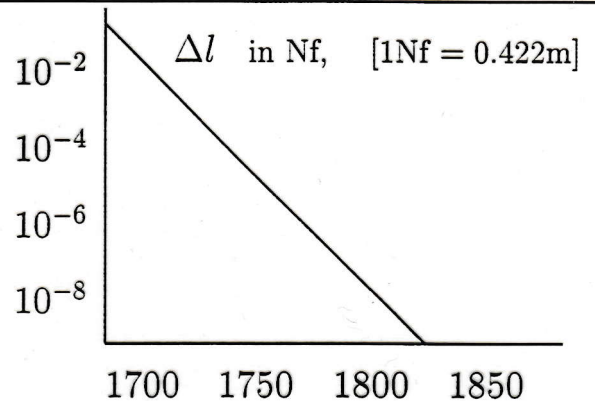
- Aber: unterschiedliche Resultate für verschiedene Gefäße

Der Triumph der Newtonschen Mechanik

18./19.Jh.:

⇒ Fortschreitende Segmentierung

- R. Brown 1827: Entdeckung der
Molekularbewegung



Revolutionierung der Wissenschaft:

⇒ Exakte universelle mikroskopische Theorie

Philosophie: ⇒ Sieg der Demokrit'schen Atomistik

Grosse Reform von Forschung und Lehre:

⇒ Starke Einschränkung der nichtexakten Forschungsrichtungen
in der Physik (Thermodynamik, Hydrodynamik usw.)

Letzter Durchbruch:

A. Coulomb 1785: Entdeckung einer universellen Mikro-Kraft $F(r) \sim \frac{1}{r^2}$

A. Ångström 1850: Absolute Konvergenz bei $\Delta l \sim 1 \dots 100 \text{ Å}$

⇒ SSS-Kalkulationen auf molekularer Ebene

⇒ "Molekular-Dynamik"

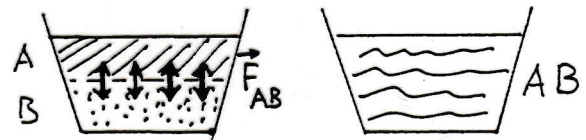
Kühne Anwendungen über die Physik hinaus

Chemie

Modellierung chem. Reaktionen:

→ Einführung "chemischer Kraft"

(Bestimmung durch Interaktive Iteration)



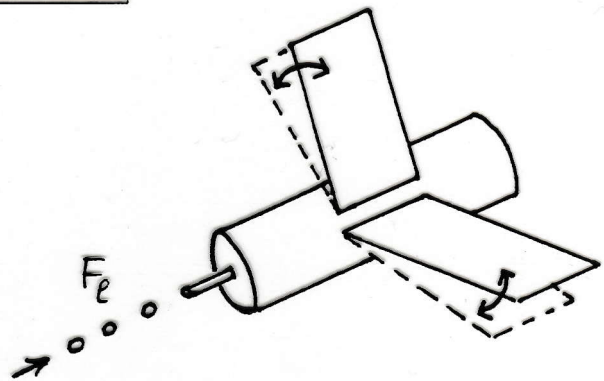
Biologie

Modellierung belebter Objekte:

→ Iterative Segmentierung und

Iterative Bestimmung der

"lebendigen Kraft"



⇒ Futuristische Projekte in Biologie, Medizin und Gesellschaft

("Gebt mir einen Sack mit Atomen, und ich baue euch daraus einen Menschen...")

Grosse Vereinigung der Wissenschaften

• Auseinanderstzung mit Separatisten (Darwin, Mendelejev u.a.)

⇒ Reduktion der nicht-mikroskopischen Forschung in allen Bereichen
(org. und anorg. Chemie, Biologie, Artenlehre usw.)

⇒ Einheitliche Naturkunde auf mechanischer Grundlage

Technische Details. Praktische Schwierigkeiten

1. Rechenzeit: 24 Std. ($N = 1 \dots 10^{28}$, bis zu 1000 Simulationen gleichzeitig)

2. Genauigkeit: - typisch: 1 – 5%, nur vereinzelte Pannen

- Leibnitz: analytische Untersuchungen für $\Delta t \rightarrow 0$,
exakte Erhaltungssätze, Reversibilität usf.

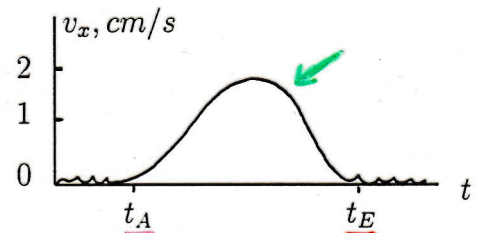
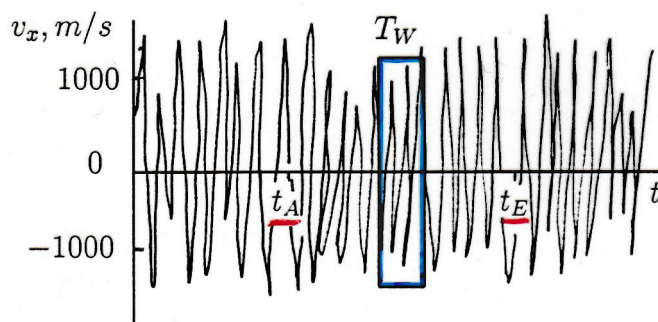
3. Datenauswertung: • Herausfiltern makroskopischer Bewegungen

- Identifikation beteiligter Teilchen N_{mac}
→ Paar-Korrelationen und Mittelung

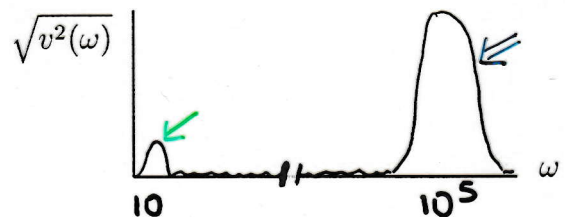
$$\vec{v}(t) = \frac{1}{N_{mac}} \sum_{i=1}^{N_{mac}} \vec{v}_i(t)$$

- Detektion schwacher Signale
→ Mittelung über Trajektorie (Zeit)

$$\overline{\vec{v}_i(t)} = \frac{1}{T_W} \int_t^{t+T_W} dt \vec{v}_i(t)$$



- Fourier: Spektralanalyse



- Maxwell: Universeller Hintergrund

4. Anfangswerte: → limitierender Faktor → Standardkonfigurationen

• starker Einfluss auf Trajektorien, Instabilitäten (Sinai)

• nicht exakt bekannt → mehrfache (M) Rechnungen, $\langle \vec{r}_i \rangle(t) = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M \vec{r}_i^{(k)}(t)$

• Gibbs: Vorschrift zur Wahl zulässiger Konfigurationen (Ensemble-Theorie)

THE STUDY OF UNCERTAINTIES
IN PHYSICAL MEASUREMENTS

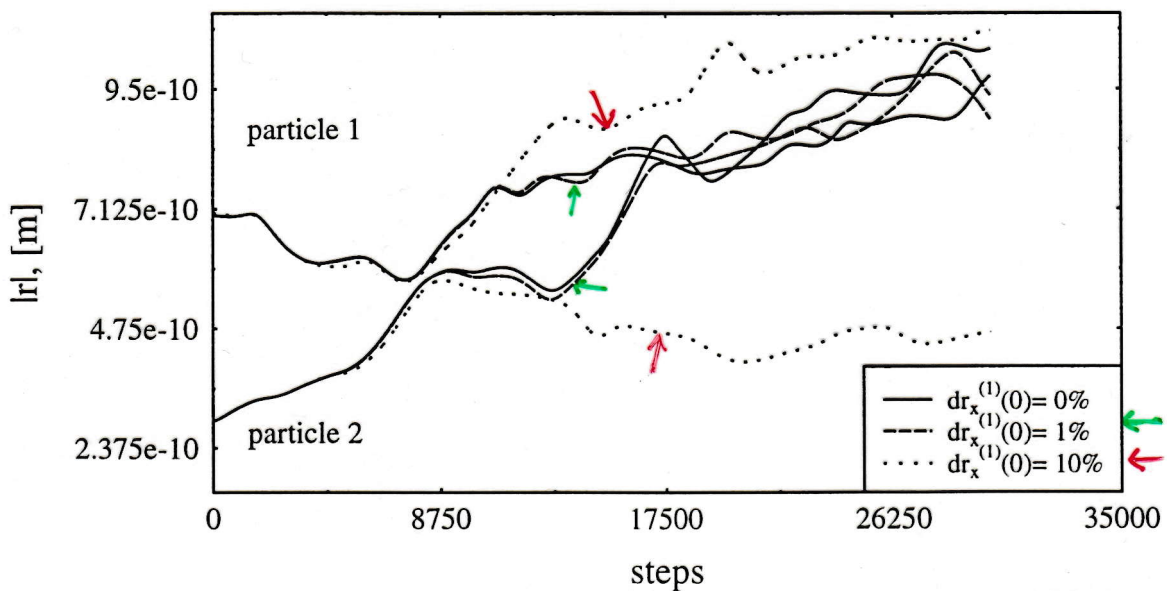
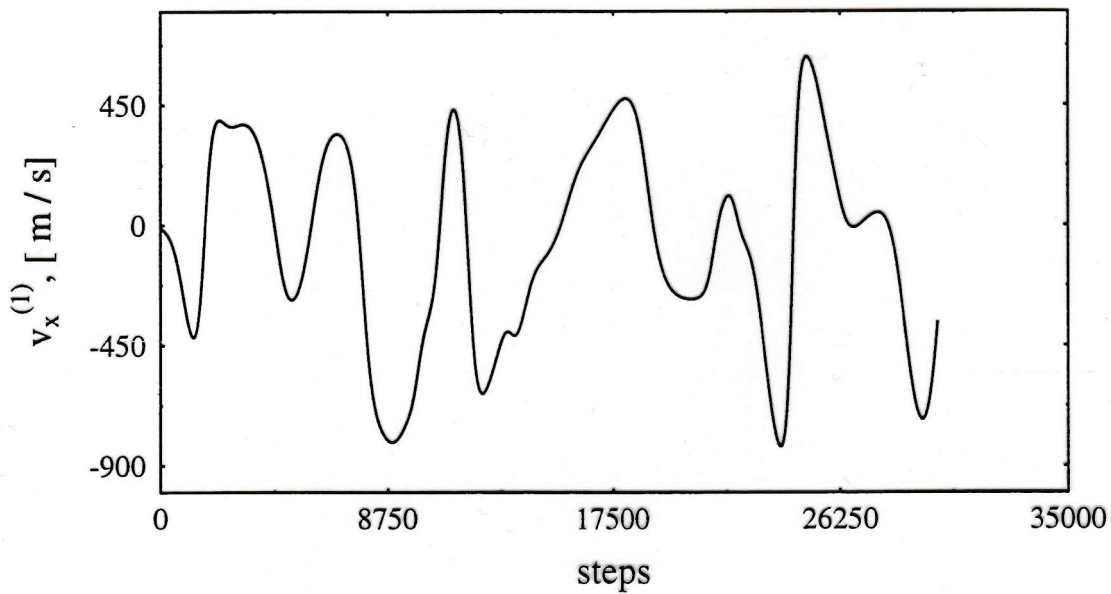
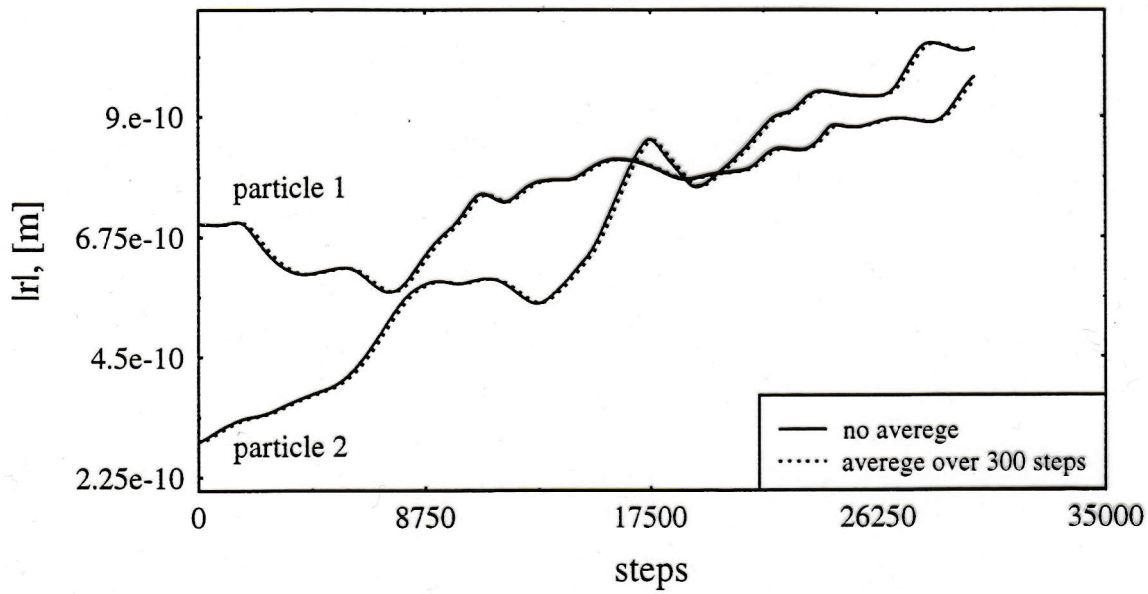
SECOND EDITION

John R. Taylor



Molecular Dynamics Simulation of Argon

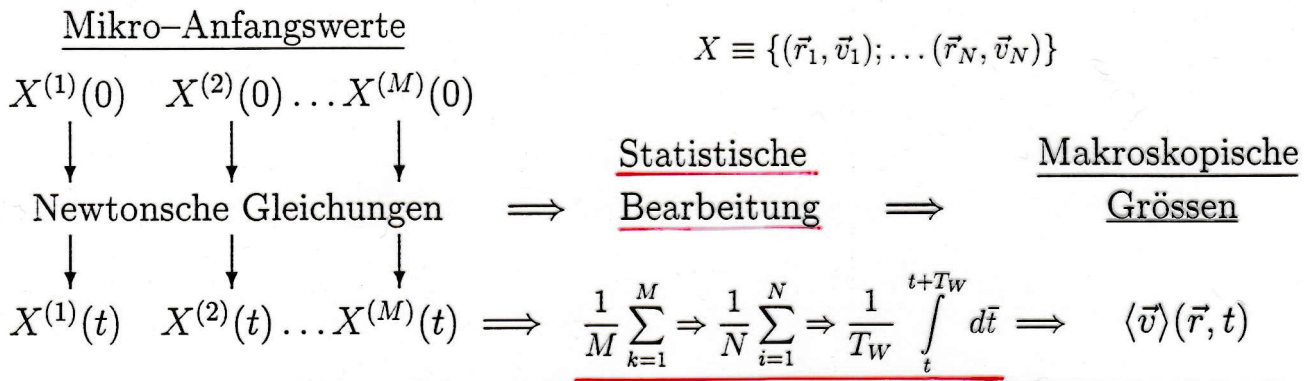
$T(0) = 83.26$; $n = 34.97 \text{ Mol/cm}^3$; Lennard-Jones potential; $N = 50$; $dt = 0.1 \text{ fs}$;



Molekularodynamik auf dem Höhepunkt. Das Jahr 1872

Ende 19. Jh.: $\Rightarrow$ Vollendung der Naturwissenschaften

Endgültiges Universal-Schema

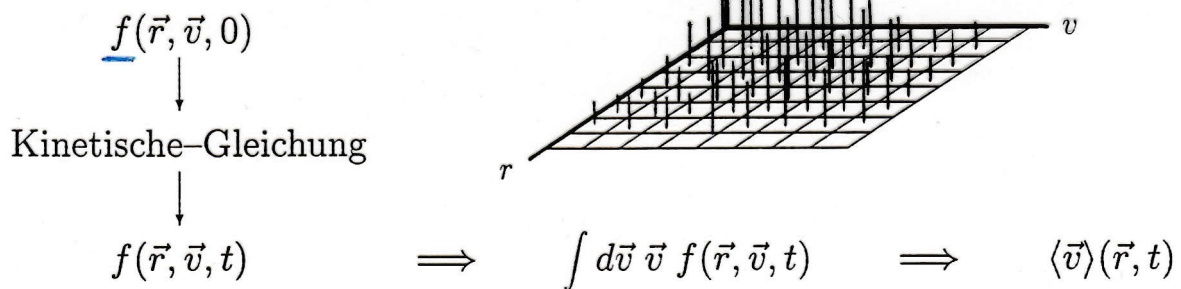


Die Querelen des L. Boltzmann

- Irrelevanz von Einzeltrajektorien, Ununterscheidbarkeit der Teilchen
 $\Rightarrow$ wesentlich nur Häufigkeits-Verteilung

- Irrelevanz therm. Hintergrund

Makro-Anfangswert



- Proteste gegen "Abweichler" $\rightarrow$ "unphysikalisch" (molekul. Chaos)
 Widersprüche: Existenz einer Endverteilung, Irreversibilität ...

Das Ende der Newtonschen Mechanik

Die Zerstörung des SSS

- 1925, W. Heisenberg: Präzisions-Modellierung eines Wasserstoff-Atoms
† **Irreparabler Absturz des SSS**, $[\vec{r}(0) \text{ auf } 10^{-20}m, \vec{p}(0) \text{ auf } 10^{-15}kgm/s]$
- 1927, Erklärung durch "Unschärferelation": $\Delta r \Delta p \geq \hbar/2$,
L. De Broglie: Wellennatur der Mikro-Teilchen, $\lambda = h/p$
 $\Rightarrow$ Teilchen-Zustand hat nur *statistischen* Sinn: $(\vec{r}, \vec{p}) \rightarrow |\psi_{\vec{p}}(\vec{r})|^2$
- 1927, E. Schrödinger: **Newtonsche Gleichungen** für $(\vec{r}, \vec{p})$ ersetzt
durch Wellengleichung für $\psi_{\vec{p}}(\vec{r})$: $i\hbar \frac{d}{dt} \psi(t) = H \psi(t); \quad \psi(0) = \psi^{(0)}$

Quantenstatistik von N-Teilchen-Systemen

- N Teilchen: $\Rightarrow \psi \rightarrow \psi_{1\dots N}, \quad H \rightarrow H_{1\dots N} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + U_i + \sum_{j < i} V_{ij}$
- J. Bose/E. Fermi: Spinstatistik, (Anti-)Symmetrie der Wellenfunktion
 - Multiple Mikrozustände $|\psi^{(1)}\rangle \dots |\psi^{(M)}\rangle$, stat. Gewichte $P^{(1)} \dots P^{(M)}$, $\sum_{k=1}^M P^{(k)} = 1$
- J. von Neumann: Dichteoperator: $\rho \equiv \sum_{k=1}^M P^{(k)} |\psi^{(k)}\rangle \langle \psi^{(k)}|$
- Enthält Wahrscheinlichkeiten für alle Mikro-
Zustände sowie Übergänge zwischen ihnen
- $$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho - [H, \rho] = 0$$
- N. Bogolyubov 1946 u.a.: Ableitung der Boltzmann-Gleichung
 - Verallgemeinerte quanten-kinetische Gleichungen (reversibel)
- $\Rightarrow$ Klärung Korrespondenz Kinetik – klassische/Quanten-Mechanik

Zusammenfassung und Fazit

Das Schicksal der Newtonschen Mechanik

- ⇒ Verlust der materiellen Grundlage (SSS) für “Makro”-Simulationen
- ⇒ völlig unzweckmässig, ignoriert/verdeckt vorhandene Skalen-Hierarchie
- Sehr wertvoll für Gleichgewichtseigenschaften, z.B. in Gasen, Flüssigkeiten
 - ⇒ Prinzipielle Beschränkung auf klassische Systeme

Das Ende der Statistischen Physik[†]

- Statistische Physik hat hervorragende Resultate erbracht:
 - Gase, Flüssigkeiten, Festkörper, Kernmaterie, Chemie etc.
 - ⇒ Adäquater Zugang zu makroskopischen Eigenschaften
 - ⇒ Eliminierung irrelevanter (Einzelteilchen-)Freiheitsgrade

Konsequenzen der Computer-Revolution

[Leistungsfähigkeit noch weit entfernt von SSS]

- Enorme Möglichkeiten für gesamte Vielteilchen-Theorie, bei
 - ⇒ sinnvoller Ergänzung, Vergleich und Kombination von statistischen, mechanischen und analytischen (exakt lösbare Modelle) Methoden

[†] ist nicht in Sicht

Die Gegen-Argumente der Statistischen Physiker

(a) “Das geht nicht immer”

→ insbesondere Quanteneffekte nicht beschreibbar

~~(b) “Wir würden ja gern, aber es geht *praktisch* nicht”~~

(c) “Wir wollen das nicht”

→ unmittelbare Ausdehnung der mechanischen Beschreibungsweise
erschwert Erkennen von Naturgesetzen

→ Der Mensch ist mehr
als die Gesamtheit der in ihm steckenden Atome und Moleküle ...

Danksagung

Numerische Resultate:

- Volodya Golubnichy (Molekular-Dynamik)
- Valery Beskrovny (HNC)
- Dirk Semkat (Kadanoff-Baym)

Anregung:

- Willis Lamb Jr. (Gedankenexperiment)

Diskussion:

- Dietrich Kremp (MD-Kinetik)

Kapitel 2

Grundprinzipien der Statistischen Physik

2.1 Einführung

Der Ausgangspunkt sei ein mechanischer Mikrozustand $\Omega = (\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N) \in \Gamma_{6N}$ aus dem $6N$ -dimensionalen Phasenraum. Gesucht ist die mikroskopische Dynamik $\Omega(t)$, die aus dem Anfangszustand Ω_0 folgt. Externe Einflüsse (Beispiel 1) werden zum Teil als zufällig modelliert (Konfiguration der Atome). Durch Mittelung über Konfigurationen erhalten wir eine mittlere Anfangsbedingung.

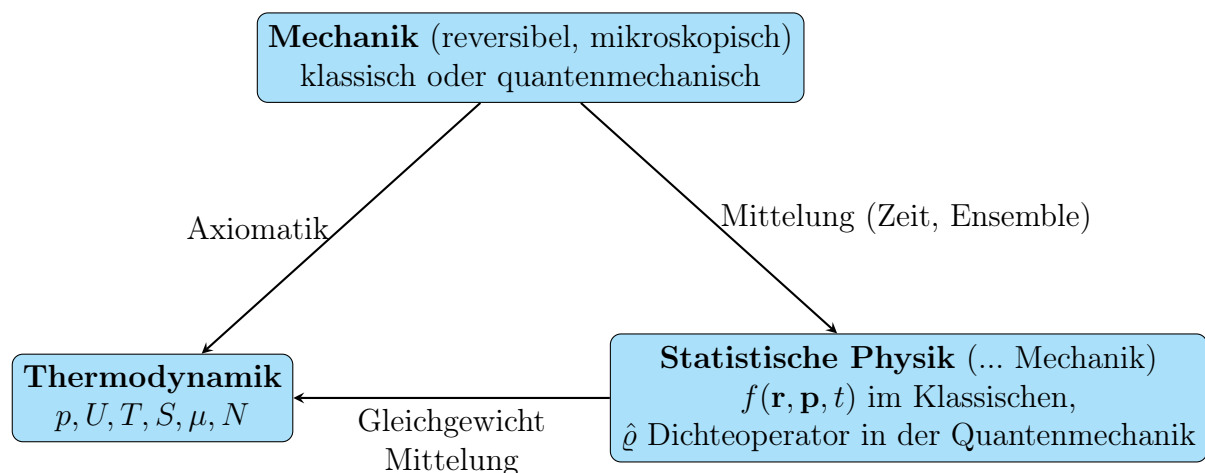


Abbildung 2.1: Zusammenfassung der Zusammenhänge zwischen der klassischen oder Quanten-Mechanik und den zwei Gebieten dieses Kurses: Thermodynamik und Statistische Physik.

2.2 Mathematischer Einschub: Wahrscheinlichkeitstheorie

2.2.1 Mathematische Definition des Wahrscheinlichkeitsraumes

In der Mathematik fußt die Wahrscheinlichkeitstheorie auf dem Begriff des Maßraums und ist in diesem Sinne eine verallgemeinerte Volumenmessung. Ein Wahrscheinlich-

keitsraum ist ein Maßraum und somit ein Tripel $(\Omega, \mathcal{A}, P)$ aus einer Grundmenge Ω (= „Elementarereignisse“), einer σ -Algebra $\mathcal{A}$ (= „Ereignisse“) und einem Wahrscheinlichkeitsmaß P . Die Ereignisse sind Teilmengen von Ω , also $\mathcal{A} \subseteq \text{Pot}(\Omega)$, wobei Pot die Potenzmenge notiert. σ -Algebren enthalten Ω und $\emptyset$ und sind abgeschlossen unter abzählbar unendlicher Vereinigung,

$$A_1, A_2, \dots \in \mathcal{A} \quad \Rightarrow \quad \bigcup_{i=1}^{\infty} A_i \in \mathcal{A},$$

sowie unter Komplementbildung: $A \in \mathcal{A} \rightarrow \bar{A} \in \mathcal{A}$.¹ Die Abgeschlossenheit unter abzählbar unendlichen (oder endlichen) Schnitten folgt aus diesen zwei Axiomen. Das Wahrscheinlichkeitsmaß ist nun eine Abbildung $P : \mathcal{A} \rightarrow [0, 1]$, die jedem Ereignis eine Wahrscheinlichkeit zuordnet. Dabei gilt $P(\Omega) = 1$ und für $A_1, A_2, \dots$ disjunkt:

$$P\left(\bigcup_{i=1}^{\infty} A_i\right) = \sum_{i=1}^{\infty} P(A_i).$$

Die Wahrscheinlichkeit sich gegeneinander ausschließender Ereignisse ist also additiv.

2.2.2 Konkretisierung, weitere Definitionen

Als **Beispiel** betrachten wir einen Würfel. Die Elementarereignisse sind hier die Würfe der Augenzahlen 1 bis 6. Bei einem fairen Würfel beträgt die Wahrscheinlichkeit für jede Zahl genau $P(\{i\}) = 1/6$. Dies sind also zugleich auch Ereignisse. Zudem sind aber auch alle denkbaren Vereinigungen dieser Elementarereignisse selbst wieder Ereignisse, z.B. $A = \{1, 3, 5\}$, das Ereignis, eine ungerade Zahl zu würfeln.

Zwei besondere Ereignisse, die es in jedem Wahrscheinlichkeitsraum gibt, erhalten Namen: Einmal $S = \Omega$, das sichere Ereignis mit $P(S) = 1$, und das unmögliche Ereignis $U = \emptyset = \bar{S}$ mit $P(U) = 0$. (Beim Würfel unmöglich: Irgendetwas muss stets eintreffen.)

Indem wir in der Definition des Maßes $A_i = \emptyset$ für $i \geq 3$ wählen, erhalten wir eine nützliche schwächere Version,

$$P(A \cup B) = P(A) + P(B), \quad \text{für } A, B \text{ disjunkt (einander ausschließend)}. \quad (2.1)$$

Damit erhalten wir für komplementäre Ereignisse $A, \bar{A}$ wegen $S = A \cup \bar{A}$ sowie $A \cap \bar{A} = \emptyset$:

$$P(A) + P(\bar{A}) = P(A \cup \bar{A}) = P(S) = 1.$$

Für nicht-disjunkte Ereignisse erhalten wir in Glg. (2.1) einen Korrekturterm², um Doppelzählung zu verhindern (vgl. mit Volumina, die man sonst doppelt zählen würde)

$$P(A \cup B) = P(A) + P(B) - P(A \cap B).$$

¹In der Literatur wird oft auch A^C statt $\bar{A}$ geschrieben.

²Dies ist ein Spezialfall der allgemeineren *Siebformel von Sylvester*.

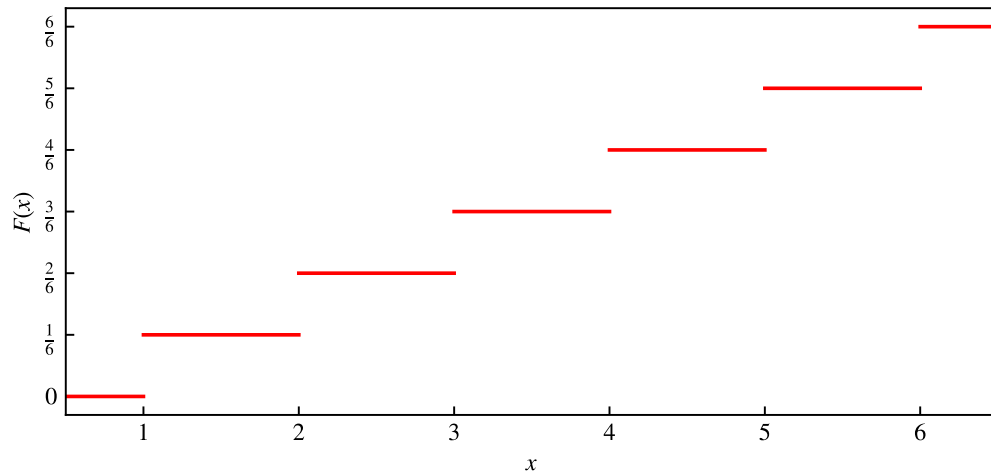


Abbildung 2.2: Verteilungsfunktion für einen fairen Würfel.

Wir definieren die **bedingte Wahrscheinlichkeit** „ B gegeben A “ durch

$$P(B|A) := \frac{P(B \cap A)}{P(A)},$$

welche die Wahrscheinlichkeit beschreibt, dass B eintritt, sofern bekannt ist, dass A bereits eingetreten ist. Damit lässt sich auch schreiben

$$\begin{aligned} P(A \cap B) &= P(B|A)P(A) \\ &= P(A|B)P(B). \end{aligned}$$

Wir nennen zwei Ereignisse $A, B \in \mathcal{A}$ **stochastisch unabhängig**, wenn $P(A \cap B) = P(A) \cdot P(B)$ gilt. Diese Annahme ist in der Physik zum Beispiel in Systemen mit Molekülen ohne Wechselwirkung oder im idealen Gas (Modell!) gerechtfertigt: Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen am Ort $\mathbf{r}_1$ zu finden ist dann unabhängig davon, ein anderes Teilchen am Ort $\mathbf{r}_2$ zu finden. Man spricht in diesem Zusammenhang auch gern von „idealen Systemen“ (ideales Gas, ideale Flüssigkeit etc.).

2.2.3 Wahrscheinlichkeitsverteilung und Wahrscheinlichkeitsdichte

Oft ist man überhaupt nicht an der gesamten Information interessiert, die Ω enthält. In einem physikalischen Vielteilchensystem könnte dies zum Beispiel der $\mathbb{R}^{6N}$ sein, der alle denkbaren Phasenraumkoordinaten enthält. Was jedes einzelne Teilchen genau tut, ist für makroskopische Fragen unerheblich. Aus diesem Grund betrachtet man oft **Zufallsvariablen**. Zufallsvariablen sind Abbildungen $X : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ aus dem Maßraum in die reellen Zahlen³ so, dass $X^{-1}(A) \in \mathcal{A}$ ist für jede offene oder abgeschlossene (oder halboffene) Teilmenge von $\mathbb{R}$ ist. X könnte zum Beispiel die mittlere kinetische Energie sein, oder das Ergebnis eines Würfelwurfs.

Wir definieren nun die Verteilungsfunktion einer reellen Zufallsvariable durch $F(x) = P(X \leq x) := P(\{\omega \in \Omega \mid X(\omega) \leq x\})$. Am Beispiel des Würfelwurfs, Abb. 2.2, erhalten wir eine Erhöhung von F bei $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6$. Es ist leicht ersichtlich, dass

³Oder einen anderen Messraum, wie $\mathbb{R}^d$ s. Literatur.

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} F(x) = 0 \text{ sowie } \lim_{x \rightarrow \infty} F(x) = 1$$

Wir sagen, dass X eine Wahrscheinlichkeitsdichte besitzt, falls $F(x) = \int_{-\infty}^x f(t) dt$ für eine reelle Funktion f . Ist F differenzierbar, haben wir $f(x) = \frac{dF(x)}{dx}$. Formal betrachten wir auch bei diskreten Verteilungen Dichten, die dann δ -Funktionen erhalten. Am Beispiel des Würfels:

$$f(x) = \sum_{i=1}^6 \frac{1}{6} \delta(x - i).$$

Beispiel 2: Betrachte Gasmoleküle mit Geschwindigkeiten $-\infty < v_x < \infty$. Es gilt

$$\lim_{v_x \rightarrow \infty} F(v_x) = 1 = \int_{-\infty}^{\infty} dv_x f(v_x)$$

Die Interpretation lautet: $f(v_0) \cdot dv = dP(v_0) = dF(v_0)$. Dabei ist dP das Wahrscheinlichkeitselement⁴. F kann als kumulative Wahrscheinlichkeit interpretiert werden. Sind wir zum Beispiel an der Wahrscheinlichkeit $P(v_a \leq v \leq v_b)$ interessiert, können wir dies im Fall, dass F stetig ist, schreiben als $P(v_a \leq v \leq v_b) = F(v_b) - F(v_a)$.⁵ Die Dichte f bzw. die Verteilungsfunktion F enthalten viele wichtige Vielteilcheneigenschaften, z.B.: $\langle v \rangle$, $\langle E_{\text{kin}} \rangle$ und viele weitere.

2.2.4 Erwartungswert (Mittelwert)

Der **Erwartungswert** ist definiert als

$$\langle x \rangle = \int x dP_X(x).$$

Insbesondere können wir hier $dP_X(x) = f_X(x)dx$ aus dem vorigen Abschnitt einsetzen. Dies kann auch als Grenzfall $M \rightarrow \infty$ des **arithmetischen Mittelwerts** aus M unabhängigen Wiederholungen, erzeugt werden:

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M x_i = \sum_{j=1}^N \frac{N_j}{M} x_j, \\ \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^N \frac{N_j}{M} x_j &= \sum_{j=1}^N P_j x_j = \langle x \rangle. \end{aligned}$$

Dabei wurde im zweiten Schritt N_j eingeführt, welches zählt, wie oft der Messwert x_j gemessen wurde. N ist die Anzahl der betrachteten möglichen Messwerte.

Der Erwartungswert lässt sich auch auf abgeleitete Observable $g(v)$ verallgemeinern,

$$g(v) \longrightarrow \langle g(v) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dv g(v) f(v).$$

Wichtig sind zum Beispiel die Potenzen $g(v) = v^n$. Ein prominentes Beispiel ist die kinetische Energie, $\frac{v^2}{2m}$.

⁴In der Stochastik ist dies formal ein Bildmaß, oder das Wahrscheinlichkeitsmaß zur Zufallsgröße „Geschwindigkeit“

⁵Für nichtstetiges F , d.h. F hat Sprünge und ist insbesondere nicht differenzierbar, müssen wir genauer den unteren Limes betrachten, $F(v_b) - \lim_{v \rightarrow v_a-} F(v)$

2.2.5 Mittlere Schwankung. Fluktuation. Varianz. Standardabweichung

Oft ist die Information, die im Erwartungswert enthalten ist, nicht ausreichend, schließlich treten im Allgemeinen alle anderen möglichen Messwerte ebenfalls auf. Die erste Zusatzinformation ist gegeben durch die **Varianz**, bzw. deren Quadratwurzel, die **Standardabweichung**. Die Varianz ist gegeben durch

$$\mathbb{V}_X = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2,$$

wo das Quadrat zunächst ausmultipliziert und anschließend die Linearität des Erwartungswertes genutzt wurde. Im diskreten Fall bedeutet dies

$$\mathbb{V}_X = \sum_{i=1}^k P_i x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^k P_i x_i \right)^2,$$

sowie im kontinuierlichen Fall

$$\mathbb{V}_X = \int dx f(x) \cdot x^2 - \left(\int dx f(x) \cdot x \right)^2.$$

Am Beispiel des Würfels finden wir den Mittelwert $\langle X \rangle = 3.5$ und die Varianz $\mathbb{V}_X = \frac{35}{12}$. Die Standardabweichung, $\sigma_X = \sqrt{\mathbb{V}_X}$, charakterisiert die Breite der Verteilung und ist beim Würfel gegeben durch 1.71. Wie signifikant diese Breite ist, lässt sich durch den Vergleich mit dem Erwartungswert einschätzen, also durch die *relative Schwankungsbreite*,

$$u_X = \frac{\sigma_X}{\langle X \rangle}. \quad (2.2)$$

Beim Würfel erhalten wir $u_x \approx 0.49$. Dieser vergleichsweise große Wert ist bedingt durch die breite Verteilung P_i , die ja für alle Ereignisse konstant ist.

2.3 Fluktuationen in makroskopischen Systemen

In diesem Abschnitt betrachten wir „große“ Systeme. Ob ein System groß ist, muss stets in Relation zu einer anderen Größe betrachtet werden. Hier betrachten wir ein System, welches unterteilt ist in N identische Teilsysteme und betrachten die zuvor eingeführten Kennzahlen $\langle x \rangle, \sigma_x, u_x$ einer Zufallsgröße x . Wir unterscheiden bei Vielteilchen-Zufallsgrößen zwischen *extensiven* und *intensiven* Größen. **Extensiv** heißt eine Größe dabei, falls sie additiv ist, d.h. mit der Vergrößerung des Systems linear skaliert. Dies ist zum Beispiel der Fall bei der kinetischen Energie, Teilchenzahl, oder beim Volumen. Zu den **intensiven** Größen, die von der Systemgröße unabhängig sind, zählen Temperatur, chemisches Potential oder Druck.

Angenommen, wir haben bereits die Mittelwerte $\langle x_l \rangle$ der Teilsysteme (z.B. einzelne Teilchen oder Teilmoleküle) einer extensiven Größe x ermittelt. Dann ergibt sich für den Erwartungswert des Gesamtsystems

$$\langle x \rangle = \sum_{l=1}^N \langle x_l \rangle \sim N,$$

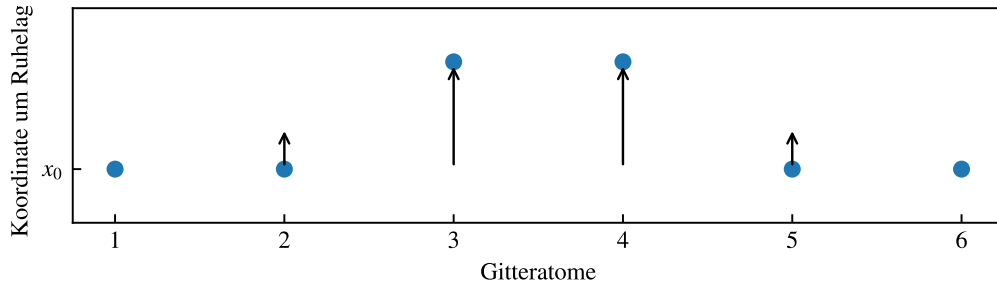


Abbildung 2.3: In wechselwirkenden Systemen wie Festkörpern beeinflussen sich die Gitteratome durch Schwingungen auch über lange Distanzen: Hier bewirken die ausgelenkten Atome auf Positionen 3 und 4 eine Auslenkung der nächsten Nachbarn, die sich weiter fortsetzen wird.

wobei die Skalierung $\sim N$ die oben erwähnte charakteristische Eigenschaft der extensiven Größe ist. Für die Schwankung ergibt sich

$$\sigma_x^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{l=1}^N \Delta x_l \right)^2 \right\rangle = \left\langle \sum_{l=1}^N \Delta x_l \cdot \sum_{k=1}^N \Delta x_k \right\rangle = \left\langle \sum_{l=1}^N (\Delta x_l)^2 \right\rangle + \left\langle \sum_{\substack{l,k \\ l \neq k}} \Delta x_l \cdot \Delta x_k \right\rangle.$$

Dabei haben wir die verschobene Zufallsvariable (die Fluktuation), $\Delta x_l = x_l - \langle x_l \rangle$, genutzt. Wenn die Ereignisse in allen Teilsystemen statistisch unabhängig sind, dann geht der letzte Summand gegen 0, und es folgt

$$\sigma_x^2 = \sum_{l=1}^N \sigma_{x,l} \sim N.$$

Damit folgt für die **relative Fluktuation** im Gesamtsystem

$$u_x = \frac{\sigma_x}{\langle x \rangle} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}},$$

so dass ihre relative Wichtigkeit mit der Systemgröße abnimmt. Dies ist ein sehr häufig auftretendes Verhalten.

Diskussion: Für makroskopische Systeme ($N \sim 10^{23}$) ist diese Situation sehr gut gerechtfertigt. Allerdings gibt es auch wichtige Ausnahmen:

1. Ein Beispiel für abhängige Ereignisse in Teilsystemen findet man in Festkörpern (und Flüssigkeiten): Lenkt man ein Atom (oder eine Gruppe von Atomen) aus, so erzeugt dies eine Gitterschwingung (kollektive Anregung/kollektive Mode) und beeinflusst damit auch weit entfernte Atome. Damit sind verschiedene Teilsysteme miteinander gekoppelt (korreliert), siehe Skizze in Abb. 2.3.
2. Ein anderes Beispiel ist gegeben durch Quantenkohärenz/Verschränkung). Bei sehr niedrigen Temperaturen können dann die Wellenfunktionen der Teilchen in benachbarten Systemteilen einander überlappen und eine verschränkte Gesamtwellenfunktion bilden. Dann sind beide Teile nicht mehr unabhängig und man spricht von Quantenkorrelationen.

3. In der Nähe von bei Phasenübergängen beobachtet man spontanes Anwachsen von “Kritischen Fluktuationen”. Auch hier werden Gruppen von Teilchen gemeinsam angeregt und bilden z.B. Tropfen bei der Kondensation eines Gases oder magnetische Domänen beim Übergang eines Festkörpers in den ferromagnetischen Zustand. Die Reichweite dieser kollektiven Moden kann dabei sehr groß sein (“long range order”) und wiederum mehrere Systemteile umfassen.

2.4 Random walk und Binomialverteilung

Der Random walk ist eine Modellierung eines gedächtnislosen Zufallsprozesses, die ein Teilchen durch den $\mathbb{R}^d$ führt. In der allgemeinsten Variante betrachtet man eine Folge $(Z_1, Z_2, \dots)$ von identisch und unabhängig verteilten⁶ Zufallsgrößen, die jeweils die Wahrscheinlichkeit für verschiedene Schrittweiten beschrieben. Der „zeitabhängige“ Ort ist dann gegeben durch die Zufallsgröße

$$X_n = x_0 + \sum_{j=1}^n Z_j.$$

Der random Walk ist ein Beispiel für einen sogenannten *Markov*-Prozess, was bedeutet, dass der nächste Schritt nicht abhängig von allen vorigen ist: Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Schrittweite eines Schrittes Z_j ist per Definition komplett unabhängig von allen vorher getätigten Schritten. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Ortes X_j hingegen ist direkt davon abhängig, wo das Teilchen beim $j - 1$ -ten Schritt gefunden wurde.

Von besonderem Interesse sind hier noch diskrete Random walks mit

$$P(Z_j = 1) = p, \quad P(Z_j = 0) = 1 - p.$$

Um nach N Schritten den Ort $k \in \mathbb{N}_0$ mit $0 \leq k \leq N$ zu erreichen, müssen von den N Schritten genau k Schritte „nach rechts“, d.h. $Z_j = 1$ getätigt werden, sowie $N - k$ Schritte mit $Z_j = 0$. Ein solcher Pfad ist gegeben durch

$$\underbrace{(1, 1, 1, \dots, 1, 1)}_{k\text{-mal}}, \underbrace{(0, 0, 0, \dots, 0, 0)}_{N-k\text{-mal}} \quad (2.3)$$

und besitzt die Wahrscheinlichkeit $P = p^k(1 - p)^{N-k}$. Allerdings ist dies nicht der einzige Pfad, der zum Ort k führt: Für jede Permutation $\sigma \in S_N$ auf N Elementen führt

$$\sigma(1, 1, 1, \dots, 1, 1, 0, 0, 0, \dots, 0, 0)$$

zu einer anderen Schrittfolge, die zum selben Ort führt, denn die Anzahl der Schritte jeweils bleibt dieselbe. Insgesamt existieren $N!$ Permutationen auf N Elementen.

Nun müssen wir aber beachten, dass bei nicht-unterscheidbaren Schritten, wie zum Beispiel die 1-en untereinander, viele Permutationen effektiv gar keine andere Schrittfolge ergeben. Zum Beispiel: Wenn σ lediglich Vertauschungen innerhalb der ersten

⁶In der Literatur werden solche Zufallsvariablen oft mit *iid* für independent and identically distributed bezeichnet.

k Elemente vornimmt, erhalten wir, angewandt auf die Folge aus Glg. (2.3), die exakt selbe Schrittfolge. Um hierfür Rechnung zu tragen, werden alle Permutationen, die in dieser Weise das Ergebnis nicht beeinflussen, miteinander identifiziert. (In der abstrakten Algebra entspricht dies einer Faktorgruppe, vgl. Homomorphiesatz.) Dies entspricht wiederum den Permutationen auf den nicht-unterscheidbaren 1-en, was uns erlaubt, die Anzahl der Permutationen effektiv um einen Faktor $k!$ zu reduzieren. Komplet analog können wir aber auch alle Permutationen miteinander identifizieren, die 0-en miteinander vertauschen, was uns erlaubt, die Zahl der Permutationen um einen Faktor $(N - k)!$ zu reduzieren.

Zusammengefasst: Für k aus N Schritten nach rechts gibt es

$$\frac{N!}{k!(N - k)!} =: \binom{N}{k}$$

Möglichkeiten. Allgemeiner ist dies die Anzahl Möglichkeiten, aus N Teilchen genau k auszuwählen, ohne Beachtung der Reihenfolge. Eine andere Interpretation ist die Anzahl Möglichkeiten, k identische Gegenstände auf N Fächer aufzuteilen, welche aber nur maximal einen Gegenstand aufnehmen können ($\sim k$ 1-en auf N Münzwürfe). Damit erhalten wir die Wahrscheinlichkeit für den Ort k , für $x_0 = 0$,

$$P(X_N = k) = \binom{N}{k} p^k (1 - p)^{N - k}.$$

Diese Verteilung wird auch **Binomialverteilung** genannt. Die Verteilung von X_1 trägt auch den Namen **Bernoulliverteilung**.

2.5 Gauss-Verteilung

Die Gauss-Verteilung (auch Normalverteilung genannt) ist eine wichtige kontinuierliche Wahrscheinlichkeitsverteilung, welche durch zwei Parameter bestimmt wird,

$$f_{\mu, \sigma}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right).$$

Dabei wird μ der Mittelwert und σ die Standardabweichung bzw. σ^2 die Varianz der Normalverteilung. Die Sinnhaftigkeit dieser Bezeichnung lässt sich leicht nachrechnen (Übung), d.h. die Parameter haben tatsächlich diese Bedeutung,

$$\begin{aligned} \langle x \rangle_f &= \mu \\ \langle (x - \mu)^2 \rangle_f &= \sigma^2. \end{aligned}$$

Die Verteilung $f_{0,1}(x)$ zu $\mu = 0$ und $\sigma = 1$ trägt den besonderen Namen **Standardnormalverteilung**⁷. Die Normalverteilung tritt an vielen Stellen in der Natur unmittelbar auf (z.B. Maxwellverteilung für die Geschwindigkeitsverteilung in einem klassischen Gas im Gleichgewicht), besitzt aber noch eine fundamentalere Bedeutung durch den zentralen Grenzwertsatz, der Gegenstand des nächsten Kapitels ist.

⁷Jede Normalverteilung lässt sich durch Variablen-Transformation auf diese Form bringen.

2.6 Zentraler Grenzwertsatz

Wir stellen uns die Frage, was passiert, wenn wir eine Messgröße X_1 haben, die Messung N mal wiederholen (führe Messgrößen $X_2, X_3, \dots, X_N$ ein, unabhängig und identisch verteilt), und die gemessenen Werte mitteln. Wir sind also an der Messgröße

$$\frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N}$$

interessiert. Tatsächlich stellt sich heraus, dass wir das anschaulichste Ergebnis erhalten, wenn wir unsere **standardisierte Summe** etwas anders definieren, nämlich

$$S_N = \sum_{i=1}^N Z_i = \sum_{i=1}^N \frac{X_i - \mu}{\sqrt{N}\sigma}.$$

Dabei wird implizit angenommen, dass der Erwartungswert μ und die Standardabweichung σ existieren.⁸

Die Aussage des zentralen Grenzwertsatzes von Lindeberg-Lévy ist nun, dass die Verteilungsfunktion punktweise

$$F_N(x) = P(S_N \leq x) \rightarrow \text{erf}(x)$$

geht für $N \rightarrow \infty$, wobei erf die Gauss'sche Fehlerfunktion notiert mit $\text{erf}(x) = \int_{-\infty}^x d\tilde{x} f_{0,1}(\tilde{x})$. Falls X_i selbst eine Dichte besitzt, d.h. keinen diskreten Anteil besitzt, lässt sich dies auch so deuten, dass die Dichte der standardisierten Summe gegen die Dichte der Gaußverteilung (punktweise) konvergiert.

Einen Beweis kann man z.B. über die **charakteristische Funktion** führen: So wird in der Stochastik die Größe

$$\varphi(\omega) = \langle e^{-i\omega x} \rangle$$

bezeichnet. Bei einer Verteilung mit Dichte entspricht dies einfach der Fouriertransformation. Bei diskreten Anteilen gibt es in φ noch weitere Beiträge. Es lässt sich elementar mit Mitteln aus Analysis III zeigen, dass eine Folge von Zufallsgrößen (hier S_N) gegen eine andere Zufallsgröße S in Verteilung konvergiert genau dann, wenn die charakteristischen Funktionen der S_N punktweise gegen die charakteristische Funktion von S konvergiert. Diese Hilfsaussage möchten wir hier nicht beweisen, aber nutzen sie für einen Beweis des zentralen Grenzwertsatzes.

Eine weitere wichtige Aussage, die wir nutzen werden, betrifft die Summe von unabhängigen Zufallsvariablen: Seien X und Y unabhängige Zufallsgrößen. Dann gilt

$$\langle e^{i\omega(X+Y)} \rangle = \langle e^{i\omega X} \rangle \langle e^{i\omega Y} \rangle. \quad (2.4)$$

Hier ist das Auseinanderziehen des Erwartungswertes und der Exponentialfunktion wegen der stochastischen Unabhängigkeit möglich.

⁸Dies ist nicht selbstverständlich: Man betrachte z.B. die Dichte $\frac{1}{\pi} \frac{1}{1+x^2}$, bei der kein Momentenintegral konvergent ist. Diese Verteilung heißt auch Cauchy-Verteilung.

Nun untersuchen wir, wie die charakteristische Funktion von Z_i aufgebaut ist:

$$\begin{aligned}\varphi_1(\omega) &= \langle e^{i\omega Z_i} \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} (i\omega)^k \langle Z_i^k \rangle = 1 - \frac{\omega^2}{2} \langle Z_i^2 \rangle + \dots \\ &= 1 - \frac{\omega^2}{2} \frac{1}{N} + \mathcal{O}(N^{-2}).\end{aligned}$$

Mit $S_N = Z_1 + Z_2 + \dots + Z_N$ finden wir dank Gleichung (2.4) die charakteristische Funktion φ_N von S_N , (vernachlässige die kleineren Terme $\mathcal{O}(N^{-2})$)

$$\varphi_N(\omega) = \left(1 - \frac{\omega^2}{2N}\right) \left(1 - \frac{\omega^2}{2N}\right) \dots \left(1 - \frac{\omega^2}{2N}\right) = \left(1 - \frac{\omega^2}{2N}\right)^N \longrightarrow e^{-\omega^2/2}.$$

Dabei wurde im letzten Fall die Exponentialfunktion aus der Folge identifiziert. Der Ausdruck auf der rechten Seite ist aber die charakteristische Funktion der Standardnormalverteilung. Aus der ersten Hilfsaussage folgt nun, dass S_N gegen eine Standardnormalverteilung in Verteilung konvergiert.

Anmerkung: Für die standardisierte Summe teilt man durch $\sqrt{N}$. Beim arithmetischen Mittel teilt man durch N , sodass man aus dem zentralen Grenzwertsatz direkt erhält, dass **mittlere Fehler des Mittelwertes** wie $1/\sqrt{N}$ abfällt. Dies ließe sich aber auch elementar zeigen. Das arithmetische Mittel wird für viele Messwiederholungen Gaußverteilt, wobei die Breite immer geringer wird. Da der Erwartungswert des arithmetischen Mittels unabhängig von N ist, folgt hieraus, dass die relativen Fluktuationen bei Messwiederholung und Mittelung stets gegen 0 gehen, sofern der Erwartungswert nicht 0 ist.

Aus dem zentralen Grenzwertsatz folgt auch schnell das **schwache Gesetz der großen Zahlen**, welches besagt, dass das arithmetische Mittel ‘*in Wahrscheinlichkeit*’ gegen den Erwartungswert konvergiert, d.h. für alle $\epsilon > 0$ gilt

$$\lim_{N \rightarrow \infty} P \left(\left| \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i - \langle X_i \rangle \right| > \epsilon \right) = 0$$

Dieses gilt sogar dann noch (mit anderem Beweis), wenn die Varianz unendlich ist. In diesem Sinne sind für $N \rightarrow \infty$ Erwartungswert und arithmetisches Mittel dasselbe.

2.7 Phasenraum. Gibbs-Verteilung. Liouville-Gleichung. Gleichgewichts-Verteilung

Ziel: Unser Ziel ist nun die Überführung der klassischen Mechanik (die deterministisch und “exakt” ist) in eine Wahrscheinlichkeits-Beschreibung. Insbesondere geht es um:

- Definition einer Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasenraum f_N^D .
- Statistische Mittelung von f_N^D (entsprechend einem relevanten Ensemble, wodurch sich insbesondere Umgebungseinflüssen berücksichtigen lassen)
- Dies führt uns auf eine gemittelte Größe $f_N = \langle f_N^D \rangle$ – die Gibbsverteilung. Für diese werden wir eine Bewegungsgleichung finden – die Liouville-Gleichung.
- Wir klären die Struktur von f_N im thermodynamischen Gleichgewicht auf.

2.7.1 Wahrscheinlichkeitsbeschreibung der klassischen Mechanik

In der Mechanik sei ein System mit N identischen Teilchen beschrieben durch ihre Phasenraumkoordinaten $\{\mathbf{r}_i(t), \mathbf{p}_i(t)\} = \Omega(t) \in \Gamma_{6N}$. Bei zufälligen Anfangsbedingungen, $\Omega(0)$, werden auch die Trajektorien als zufällige Ereignisse aufgefasst. $\Omega(t)$ folge aus $\Omega(0)$ durch die Newton'schen Gleichungen, der quantenmechanische Fall wird später separat behandelt.

Diese sehr fein aufgelöste Beschreibung soll nun in eine Wahrscheinlichkeitsdichte, f_N^D , überführt werden, und zwar tun wir dies in Analogie zur Elektrodynamik: Punktladungen Q werden dort beschrieben durch eine Ladungsdichte, ρ , die unmittelbar verknüpft ist mit einer Wahrscheinlichkeitsdichte

$$f_1(\mathbf{r}, t) := \frac{Q}{Q}(\mathbf{r}, t) = \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}(t)].$$

Dabei ist f_1 normiert: $\int d^3r f_1(\mathbf{r}, t) = 1$ und erfüllt die Eigenschaften einer Wahrscheinlichkeitsdichte.

Verallgemeinert auf zwei Punktteilchen, ergibt sich eine Zweiteilchen-Wahrscheinlichkeitsdichte

$$f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \delta[\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1(t)]\delta[\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_2(t)],$$

und analog für N Teilchen. Implizit scheint in diesem Ausdruck die Annahme zu stecken, dass die Aufenthalte der Teilchen unkorreliert sind. Dies ist aber nicht der Fall. Das Produkt beschreibt lediglich einen N -Teilchen-Zustand (einen Schnappschuss der Trajektorie), der keine Informationen darüber enthält, ob die Teilchen miteinander wechselwirken oder nicht.

Wir gehen nun noch einen Schritt weiter und beziehen auch die Impulsinformation in die Wahrscheinlichkeitsdichte ein. Wir erhalten damit eine Verallgemeinerung auf N Punktteilchen mit Phasenraumkoordinaten Ω . Die Wahrscheinlichkeitsdichte hat dann die Bedeutung einer "Phasenraumdicke" und ist gegeben durch

$$f_N^D(\Omega, t) = \delta^{(6N)}[\Omega - \Omega(t)],$$

wobei der superscript "D" den deterministischen Charakter der Trajektorien hervorhebt. Dabei lässt sich $\delta^{(6N)}$ durch ein Produkt von $6N$ eindimensionalen δ -Funktionen ausdrücken. Analog zu unseren vorigen Überlegungen ist auch f_N^D auf 1 normiert⁹. Das Wahrscheinlichkeitselement, das ganze System (alle N Teilchen) in der Nähe eines $6N$ -dimensionalen Phasenraumpunkts Ω (in einem infinitesimal kleinen PR-Volumen $d\Omega$) zu finden¹⁰, ist dabei gegeben durch $dP_N(\Omega) = f_N^D(\Omega)d\Omega$. Mit dieser Wahrscheinlichkeitsdichte lassen sich beliebige Erwartungswerte ausrechnen. Für eine Phasenraumfunktion $A(\Omega)$ (z.B. die Gesamtenergie) folgt dann ihr zeitabhängiger Erwartungswert zu

$$\langle A(\Omega) \rangle(t) = \int d^{6N}\Omega A(\Omega) f_N^D(\Omega, t).$$

⁹Man formuliere die Normierungsbedingung.

¹⁰Wir wissen aus der Quantenmechanik, dass x und p_x nicht gleichzeitig messbar sind und ihr Unschärfeprodukt von der Größenordnung $\hbar$ ist. Daher ist es häufig sinnvoll, PR-"Zellen" von endlicher Größe, nämlich $\Delta x \Delta p_x = \hbar$ zu betrachten. f_N^D ist dann nur für jede Zelle definiert, und die Wahrscheinlichkeit wird zu $\Delta P_N(\Omega_i) = f_N^D(\Omega_i) \Delta\Omega$.

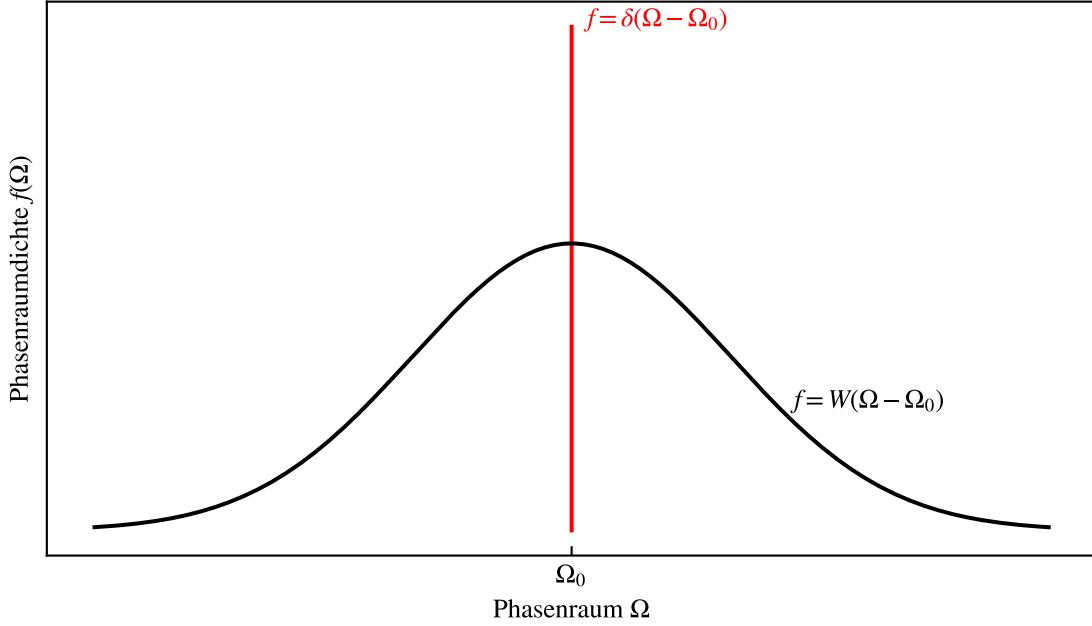


Abbildung 2.4: In Rot ist die deterministisch Verteilungsfunktion f^D gezeigt, welche einen einzelnen Phasenraumpunkt beschreibt, wie er bei einer klassischen Trajektorie gegeben ist. In Schwarz ist die Verteilung dargestellt, die man erhält, wenn man die Einflüsse von Störungen W mitberücksichtigt (Mittelung, d.h. Faltung von δ mit W).

Problem: Diese Resultate sind nur sinnvoll, wenn es die Trajektorien auch sind. Dies ist der Fall, wenn ihre Anfangsbedingungen und Bewegungsgleichungen exakt bekannt sind (vgl. unsere Diskussion in Kap. 1). In der Praxis treten i.d.R. allerdings aus unserer Sicht zufällige Trajektorien auf, unter anderem wegen zufälliger Anfangsbedingungen (Beispiel 2), sowie unbekanntem Zustand der Umgebung, der die Teilchenbewegung beeinflusst (Beispiel 1).

Lösung durch Ensemble-Mittelung: Der eingeführte Ansatz, die Trajektorien über eine Phasenraumdichte zu beschreiben, ist jedoch mächtiger und in der Lage, eine Vielzahl von Trajektorien mit verschiedenen Wahrscheinlichkeiten (“Ensemble”) gleichzeitig zu beschreiben. Als Konsequenz der genannten zufälligen Einflüsse wird die Trajektorie durch eine zufällige Störung $\Delta\Omega$ modifiziert, $\Omega(t) \rightarrow \Omega(t) + \Delta\Omega$. Störungen sind also Zufallsereignisse, für die wir eine Wahrscheinlichkeitsdichte $W(\Delta\Omega, \Omega, t)$ definieren, die ebenfalls auf 1 normiert ist: $\int d^{6N} \Delta\Omega W(\Delta\Omega, \Omega, t) = 1$. Dies ist Ausdruck dessen, dass zu einem gegebenen (Ω, t) irgendeine Störung ($\Delta\Omega = 0$ ist auch möglich) realisiert werden muss.

$W(\Delta\Omega, \Omega, t)$ führt also zu einer Verbreiterung der Verteilung, vgl. Abbildung 2.4. Die Funktion $f_N^D(\Omega, t)$ wird gemittelt bezüglich W , sodass wir übergehen von

$$f_N^D(\Omega, t) \xrightarrow{\text{Mittelung } W} \langle f_N^D(\Omega, t) \rangle_W = f_N(\Omega, t),$$

zu einer gemittelten Verteilung, der “Gibbs-Verteilung”. Unter Einfluss der Störung ergeben sich modifizierte Trajektorien mit $f_N^D \rightarrow \delta^{(6N)}[\Omega - \Omega(t) - \Delta\Omega]$, wobei $\Delta\Omega$ zufällig ist. Die erwähnte Mittelung ist explizit gegeben durch [zur Vereinfachung nehmen wir

an, dass $W(\Delta\Omega, \Omega, t) \approx W(\Delta\Omega)$,

$$\begin{aligned} f_N(\Omega, t) &= \int_{\Gamma_{en}} d^{6N} \Delta\Omega W(\Delta\Omega) \delta^{(6N)}[\Omega - \Omega(t) - \Delta\Omega] \\ &= W(\Omega - \Omega(t)). \end{aligned} \quad (2.5)$$

Hier haben wir den Integrationsbereich mit Γ_{en} bezeichnet, wodurch das Ensemble der zufälligen Störungen bezeichnet ist.

Bemerkungen:

- Der Fall ohne Störung ($W \sim \delta$, **reiner Zustand**) wird korrekt reproduziert.
- Ansonsten stellen wir fest, dass $f_N(t)$ als Funktion der Zeit W folgt.
- Im mit $\Omega(t)$ *mitbewegten System* ist f_N *stationär*. Das Resultat (2.5) wird auch als *Liouville-Theorem* bezeichnet, das wir im folgenden Abschnitt diskutieren.
- Aufgabe: Wir haben bei der Mittelung angenommen, dass sich W nicht zeitlich ändert. Es gibt allerdings Fälle, wo W zeitlich veränderlich ist, z.B. durch Zeitabhängigkeit des Hamiltonians oder der Umgebung. Man diskutiere, wie sich das Ergebnis ändert, wenn W zeitlich veränderlich ist.

2.7.2 Liouville-Gleichung und -Theorem

Nach Formulierung des Liouville-Theorems (2.5) im letzten Abschnitt möchten wir nun die Dynamik im Ruhesystem betrachten. Die Gesamtwahrscheinlichkeit ist eine Invariante, sofern sich die Teilchenzahl nicht ändert (Erhaltungssatz), was wir annehmen. Darüber hinaus gibt es einen lokalen Erhaltungssatz: In Analogie zur Ladungserhaltung in der Elektrodynamik [eine analoge Relation kennen wir aus der Quantenmechanik für die Wahrscheinlichkeitsdichte] gibt es nur dann eine lokale zeitliche Änderung der Dichte am Ort $\mathbf{r}$ zur Zeit t , falls es dort einen Zu- oder Abfluss (von Wahrscheinlichkeitsdichte oder elektrischer Stromdichte) gibt. Der mathematische Zusammenhang ist die Kontinuitätsgleichung¹¹, $\frac{\partial}{\partial t}\rho(\mathbf{r}, t) + \text{div}\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0$, mit der Stromdichte $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \dot{\mathbf{r}}\rho(\mathbf{r}, t)$.

Jetzt übertragen wir dies auf den Phasenraum und ersetzen die Einteilchengrößen, $\rho(\mathbf{r}, t)$ [bzw. $f_1(\mathbf{r}, t)$] und $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ durch N-Teilchengrößen mit Orts- und Impulsabhängigkeit.

1. Der erste Fall ist der einer einzigen Trajektorie (reiner Zustand, $W \sim \delta$, s.o.)

$$0 \equiv \frac{df_N^D}{dt} = \frac{\partial f_N^D}{\partial t} + \text{div}_\Omega \mathbf{j}_\Omega^{f_N^D}, \quad (2.6)$$

mit $\mathbf{j}_\Omega^{f_N} = \mathbf{v}_\Omega f_N^D$ und $\mathbf{v}_\Omega = \{\dot{\mathbf{r}}_1, \dot{\mathbf{r}}_2, \dots, \dot{\mathbf{r}}_N, \dot{\mathbf{p}}_1, \dots, \dot{\mathbf{p}}_N\}$. Die Phasenraumdivergenz ist gegeben durch $\text{div}_\Omega = \{\nabla_{\mathbf{r}_1}, \dots, \nabla_{\mathbf{p}_N}\}$, die besprechen wir unten noch genauer.

¹¹Es sei daran erinnert, dass die 0 auf der rechten Seite voraussetzt, dass keine Ladungen erzeugt oder nach außen abgegeben werden.

2. Jetzt betrachten wir die Ensembl-gemittelte Verteilung, $f_N(\Omega, t) = \langle f_N^D(\Omega, t) \rangle_W$, für die analog eine Kontinuitätsgleichung gilt. Durch den Effekt der Mittelung erhalten wir allerdings aus der Zeitableitung i.a. einen zusätzlichen Beitrag¹², der für ein stationäres Ensemble ($\dot{W} = 0$) verschwindet¹³,

$$0 = \frac{\partial f_N}{\partial t} + \left\{ \frac{\delta f_N}{\delta W} \frac{\partial W}{\partial t} \right\} + \text{div}_\Omega \mathbf{j}_\Omega^{f_N}.$$

3. **Poisson-Klammer:** Für beide Fälle lässt sich der Divergenz-Term in eine interessante Form umschreiben. Dazu führen wir die Ableitungen in div_Ω aus (wie aus Gleichung (2.6) ersichtlich, beschreibt dieser Term die implizite Zeitabhängigkeit von f_N durch die Koordinaten und Impulse der Teilchen-Trajektorien):

$$\begin{aligned} \text{div}_\Omega \mathbf{j}_\Omega^{f_N} &= \sum_{i=1}^N \{ \partial_{\mathbf{r}_i} f_N \cdot \dot{\mathbf{r}}_i + \partial_{\mathbf{p}_i} f_N \cdot \dot{\mathbf{p}}_i \} \\ &= \{ f_N, H_N \}, \end{aligned}$$

wobei wir $\dot{\mathbf{r}}_i = \partial_{\mathbf{p}_i} H_N$ und $\dot{\mathbf{p}}_i = -\partial_{\mathbf{r}_i} H_N$, aufgrund der Hamilton'schen Bewegungsgleichungen, eingesetzt haben. Die Abkürzung $\{, \}$ bezeichnet die *Poisson-Klammer*. Allgemeiner – für zwei beliebige Phasenraumfunktionen A, B – ist sie definiert als

$$\{A, B\} = \sum_{i=1}^N \{ \partial_{\mathbf{r}_i} A \cdot \partial_{\mathbf{p}_i} B - \partial_{\mathbf{r}_i} B \partial_{\mathbf{p}_i} A \}.$$

Zusammenfassend stellen wir fest, dass die N-Teilchen-Funktion f_N die

$$0 = \frac{\partial f_N}{\partial t} + \{f_N, H_N\}, \quad \textbf{Liouville-Gleichung},$$

erfüllt, d.h., die “Kontinuitätsgleichung” (im Phasenraum) der Statistischen Mechanik, die beschreibt, wie ihre Dynamik von der Hamiltonfunktion abhängt.

Einschub: Die Poisson-Klammer hat ein paar nützliche Eigenschaften:

1. $\{B, A\} = -\{A, B\},$
2. $\{A, A\} = 0,$
3. $\{A, A^m\} = \{A, F(A)\} = 0, \quad m \in \mathbb{N}, \quad F \text{ differenzierbar}.$
4. Zusammenhang mit der Quantenmechanik: die Dynamik eines Operators $\hat{A}$ ist dort gegeben durch die Heisenberg-Gleichung, $i\hbar \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} - [\hat{H}, \hat{A}] = 0$, die neben der Zeitableitung den Kommutator mit dem Hamilton-Operator enthält. Wir werden

¹²Aufgabe: Man verallgemeinere Glg. (2.6) auf eine gemischte Gesamtheit. Dabei nutze man aus, dass das Ensemble-Mittel durch eine lineare Superposition beschrieben wird.

¹³Analog könnte es Zusatzterme aus dem Strombeitrag geben, wenn W explizit orts- oder impulsabhängig wäre, was aber eine sehr besondere Situation wäre, die wir nicht betrachten.

in Abschnitt 2.8 feststellen, dass die Poisson-Klammer der klassische Limes des Kommutators ist,

$$\{A, B\} \longleftarrow \frac{1}{i\hbar}[\hat{A}, \hat{B}],$$

und die Gibbsverteilung der klassische Limes des Dichteoperators.

Mit der Poissonklammer lässt sich elegant die Dynamik von Observablen $A(\Omega)$ ausdrücken (Beispiele sind die Gesamtenergie aller Teilchen oder der Gesamtimpuls), die sich direkt aus f_N berechnen lassen:

$$\begin{aligned} \text{Erwartungswert: } \langle A(\Omega) \rangle_{f_N}(t) &= \int d^{6N} \Omega A(\Omega) \cdot f_N(\Omega, t), \\ \text{Zeitliche Änderung: } \frac{d}{dt} \langle A(\Omega) \rangle_{f_N}(t) &= \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle_{f_N} + \int d^{6N} \Omega A(\Omega) \frac{\partial f_N}{\partial t} \\ &= \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle_{f_N} + \langle \{A(\Omega), H_N\} \rangle_{f_N}. \end{aligned}$$

Mit dem Subscript f_N wird verdeutlicht, dass die Ensembl-Mittelung mit der Wahrscheinlichkeitsdichte f_N erfolgt. Dabei haben wir eine Eigenschaft des Phasenraumintegrals im Zusammenhang mit Poissonklammern genutzt¹⁴:

$$\int d^{6N} \Omega A(\Omega) \{H_N, f_N\} = \int d^{6N} \Omega f_N(\Omega) \{A(\Omega), H_N\}.$$

Schlussfolgerungen für die Statistische Physik:

- Für stationäre Observable, $\frac{\partial A}{\partial t} = 0$, folgt $\frac{d}{dt} \langle A \rangle_{f_N} \equiv 0$ genau dann, wenn $\{A(\Omega), H_N\} = 0$. Dann ist A eine *Erhaltungsgröße*.
- Sei $\frac{d}{dt} \langle H_N \rangle_{f_N} \equiv 0$, dann ist das System abgeschlossen.
- Wir finden nun die *stationäre Gibbs-Verteilung*, für die gilt: $\frac{\partial}{\partial t} f_N^{\text{st}} \equiv 0$. Dieses immer noch sehr allgemein gestellte Problem lässt sich bereits drastisch durch Betrachtung der Liouville-Gleichung eingrenzen, denn es folgt sofort $\{H_N, f_N^{\text{st}}\} \equiv 0$. Mit Eigenschaft 3 der Poisson-Klammer folgt, dass

$$f_N^{\text{st}} = f_N^{\text{st}}[H_N, A_N],$$

wobei A_N stellvertretend für alle Erhaltungsgrößen steht, sowie die eckigen Klammern einen *funktionalen* Zusammenhang notieren. Dies ist eine hinreichende Bedingung für die Stationarität von f_N^{st} .

Beispiel: für ein isoliertes System aus N Teilchen erwarten wir folgende Erhaltungsgrößen $N, H_N, \mathbf{P}_N, \mathbf{L}_N$. Im Vergleich zur allgemeinen Gibbs-Verteilung, $f_N = f_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$, welche $6N$ skalare Variablen besitzt, verbleiben in obiger Beschreibung lediglich $1 + 1 + 3 + 3 = 8$ skalare Größen, was eine drastische Reduktion der Komplexität darstellt.

Fazit: Für die Untersuchung eines N -Teilchen-Systems im Gleichgewicht können wir wie folgt vorgehen:

¹⁴Dies zeigt man durch direkte Rechnung. Die Eigenschaft ist analog zur Invarianz der Spur unter zyklischen Vertauschungen in der Quantenmechanik.

1. spezifiziere die Umgebung (das Ensemble Γ_{en});
2. finde Erhaltungsgrößen in Γ_{en} ;
3. finde f_N^{st} für diese Erhaltungsgrößen.

Bevor wir uns nun wichtigen Beispielen von Ensembles zuwenden, übertragen wir zunächst diese Resultate auf den Quantenfall.

2.8 Quanten-Vielteilchensysteme. Dichteoperator $\hat{\varrho}$. Von Neumann-Gleichung. $\hat{\varrho}$ im Gleichgewicht

In diesem Kapitel untersuchen wir Quanten-Vielteilchensysteme mit N identischen Teilchen¹⁵, beschrieben durch einen Hamiltonoperator $\hat{H}_N$. Zunächst betrachten wir einen reinen Zustand mit Anfangsbedingung $|\Psi_N(0)\rangle = |\Psi_{N0}\rangle \in \mathcal{H}_N$. Dieser Zustand entwickelt sich gemäß der zeitabhängigen Schrödingergleichung,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_N(t)\rangle = \hat{H}_N |\Psi_N(t)\rangle,$$

mit der Normierungsbedingung

$$\langle \Psi_N(t) | \Psi_N(t) \rangle = 1, \quad \forall t.$$

Diese Gleichung ist deterministisch (analog zu f_N^D im klassischen Fall).

Bemerkungen:

- Im Allgemeinen existieren sehr viele Lösungen der stationären oder zeitabhängigen Schrödingergleichung. Wir fügen daher einen Index i hinzu: $|\Psi_N(t)\rangle \longrightarrow |\Psi_N^{(i)}(t)\rangle$.
- Die verschiedenen Wellenfunktionen werden jeweils statistisch interpretiert. Zu jedem i definieren wir eine Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\varrho_N^{(i)}(\mathbf{R}, t) = |\Psi_N^{(i)}(\mathbf{R}, t)|^2 \in \mathbb{R},$$

welche normiert ist:

$$\int d^3N \mathbf{R} \varrho_N^{(i)}(\mathbf{R}, t) = 1, \quad \forall t, \quad \forall i$$

- $\varrho_N^{(i)}$ entspricht der deterministischen N-Teilchen-Verteilung f_N^D der klassischen Mechanik.
- Erwartungswerte von Observablen werden dargestellt durch

$$\hat{A}(\mathbf{R}) \implies \langle \hat{A}(\mathbf{R}) \rangle_{\varrho_N^{(i)}}(t) = \int d^3N \mathbf{R} \Psi_N^{(i)*}(\mathbf{R}, t) \hat{A}(\mathbf{R}) \Psi_N^{(i)}(\mathbf{R}, t)$$

¹⁵Die Betrachtung lässt sich problemlos auf Systeme mehrerer Teilchensorten erweitern.

Berücksichtigung der Umgebungseffekte

Die Umgebungseffekte modellieren wir als zufälligen Einfluss auf das N -Teilchen-System.

Beispiel 1: Atom-Stöße führen zu Übergängen $|\Psi_N^{(i)}\rangle \longrightarrow |\Psi_N^{(j)}\rangle$. Allgemein gilt: Alle Zustände $|\Psi_N^{(i)}\rangle$ werden mit endlicher Häufigkeit $W^{(i)}(t)$ realisiert. Dabei ist im Allgemeinen keine präzise Phaseninformation vorhanden.

2.8.1 Mathematische Beschreibung einer gemischten Gesamtheit. Dichteoperator

Der Formalismus um die quantenmechanischen Zustände $|\Psi_N^{(i)}\rangle$ wird nun ersetzt durch den *Dichteoperator* (eingeführt von L.D. Landau und J. von Neumann):

$$\hat{\varrho}_N(t) = \sum_i W^{(i)} |\Psi_N^{(i)}(t)\rangle \langle \Psi_N^{(i)}(t)|, \quad (2.7)$$

wobei die $|\Psi_N^{(i)}(t)\rangle$ Lösungen der zeitabhängigen Schrödingergleichung sind. Der Dichteoperator ist also eine mit $W^{(i)}$ gewichtete Summe von Projektoren auf die Strahlen durch diese Zustände¹⁶. Dabei sind

$$W^{(i)} \in \mathbb{R}, \quad 0 \leq W^{(i)} \leq 1, \quad \sum_i W^{(i)} = 1.$$

In dieser Form beschreibt $\hat{\varrho}_N$ eine “**gemischte Gesamtheit**”. Den Spezialfall eines “**reinen Zustandes**” erhalten wir zurück bei spezieller Wahl der Gewichte, nämlich durch $W^{(i)} := \delta_{ik}$ (definiert Dichteoperator des Zustandes $|\Psi_N^{(k)}\rangle$), und genau dann lässt sich $\hat{\varrho}_N(t)$ in der Form $\hat{\varrho}_N = |\Psi_N(t)\rangle \langle \Psi_N(t)|$ schreiben. Im Allgemeinen werden die Wahrscheinlichkeiten $W^{(i)}$ durch den Einfluss der Umgebung festgelegt, analog zum klassischen Fall, Abschnitt 2.7 (die verschiedenen Ensembles diskutieren wir genauer später in der Vorlesung, in Kap. 3).

Eigenschaften von $\hat{\varrho}$

- Der Dichteoperator ist normiert durch $\text{Tr} \hat{\varrho}_N(t) = 1$
- Erwartungswerte können kompakt formuliert werden durch $\langle \hat{A} \rangle(t) = \text{Tr} \hat{A} \hat{\varrho}_N(t)$

Bemerkung: Die Spur entspricht dabei einer Summe über die Diagonalelemente in einer Orthonormalbasis $\{|n\rangle\}$:

$$\begin{aligned} \hat{\varrho}_N(t) &\longrightarrow \langle n | \hat{\varrho}_N | n' \rangle =: \varrho_{n,n'}, \\ \text{Tr} \hat{\varrho}_N(t) &\longrightarrow \sum_n \langle n | \hat{\varrho}_N | n \rangle = \sum_n \varrho_{n,n} = 1. \end{aligned} \quad (2.8)$$

- Die in (2.8) eingeführte Basisdarstellung in einer Orthonormalbasis $\{|n\rangle\}$, $\langle n | m \rangle = \delta_{n,m}$, ergibt die (N -Teilchen-) **Dichtematrix**, $\varrho_{n,n'}$, die äquivalent zum Dichteoperator $\hat{\varrho}$ ist.

¹⁶Die $W^{(i)}$ sind die quantenmechanische Verallgemeinerung der $W(\Delta\Omega)$ bei der klassischen Phasenraumverteilung, s. Abschnitt 2.7.

- Hermitezität, $\hat{\varrho}_N^\dagger = \hat{\varrho}_N$. Als Konsequenz besitzt $\hat{\varrho}_N$ eine Spektraldarstellung,

$$\hat{\varrho}_N = \sum_i \lambda_i |i\rangle \langle i|.$$

Im Gegensatz zur allgemeinen obigen Definition (2.7) sind die $|i\rangle$ nun orthonormal gewählt, und es gilt ebenfalls

$$0 \leq \lambda_i \leq 1, \quad \sum_i \lambda_i = 1.$$

- Es liegt genau dann ein reiner Zustand vor, wenn Idempotenz gilt, d.h. $\hat{\varrho}_N^2 = \hat{\varrho}_N$.¹⁷
- Betrachte den Spezialfall, dass die Basiszustände stationäre Eigenzustände des Hamiltonians sind, $|n\rangle \equiv |\Psi_N^{(i)}\rangle$, mit $\hat{H}_N |\Psi_N^{(i)}\rangle = E^{(i)} |\Psi_N^{(i)}\rangle$, wobei $\dot{H} = \dot{E}^{(i)} = 0$. Dann kennen wir die Zeitentwicklung dieser Zustände

$$|\Psi_N^{(i)}(t)\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E^{(i)} t\right) |\Psi_N^{(i)}\rangle,$$

die durch einen einfachen Phasenfaktor gegeben ist. Bildet man den Dichteoperator mit den Zuständen $|\Psi_N^{(i)}(t)\rangle$, so entfällt diese triviale Zeitabhängigkeit vollständig: der Dichteoperator ist zeitunabhängig.

- Wir gehen nun in (2.7) in eine Basisdarstellung bezüglich $\{|n\rangle\}$ über (i.a. keine Eigenzustände von $\hat{H}_N$),

$$\begin{aligned} \hat{\varrho}_N(t) &\longrightarrow \varrho_{N,nm}(t) = \sum_i W^{(i)} \underbrace{\langle n | \Psi_N^{(i)}(t) \rangle}_{c_n^{(i)}(t)} \underbrace{\langle \Psi_N^{(i)}(t) | m \rangle}_{c_m^{(i)*}(t)} \\ &= \sum_i W^{(i)} c_n^{(i)}(t) c_m^{(i)*}(t) \end{aligned}$$

Es liegen zwei Arten von Matrixelementen $\varrho_{N,nm}$ vor:

1. $m = n$ beschreibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Zustand $|n\rangle$.
 2. Für $n \neq m$ dagegen werden die Matrixelemente als *Übergangswahrscheinlichkeiten* von $|n\rangle$ nach $|m\rangle$ interpretiert.
- Mit Hilfe der Basisdarstellung lassen sich Erwartungswerte explizit berechnen,

$$\langle \hat{A} \rangle_{\hat{\varrho}_N}(t) = \text{Tr} \hat{A} \hat{\varrho}_N = \sum_n \langle n | \hat{A} \hat{\varrho}_N | n \rangle = \sum_{n,m} \langle n | \hat{A} | m \rangle \langle m | \hat{\varrho}_N | n \rangle = \sum_{n,m} A_{nm} \varrho_{N,mn}$$

- **Koordinatendarstellung:** Wählen wir als Basis die Ortsbasis, so finden wir die Koordinatendarstellung. Dazu betrachten wir $\mathbf{R} = \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$ und starten

¹⁷Aufgabe: man beweise diese Aussage.

zunächst in einer Basisdarstellung $\{|n\rangle\}$. Damit können wir die Dichtematrix schreiben als

$$\begin{aligned}\varrho_N(\mathbf{R}, \mathbf{R}', t) &= \langle \mathbf{R} | \hat{\varrho}_N | \mathbf{R}' \rangle \\ &= \sum_{nm} \langle \mathbf{R} | n \rangle \varrho_{N,nm} \langle m | \mathbf{R}' \rangle.\end{aligned}$$

Dabei wurden im zweiten Schritt zwei Einsen eingefügt. Alternativ kann man den zweiten Ausdruck direkt auswerten, wenn man sich an die Definition des Dichteoperators erinnert,

$$\varrho_N(\mathbf{R}, \mathbf{R}', t) = \sum_i W^{(i)} \Psi_N^{(i)}(\mathbf{R}, t) \Psi_N^{(i)*}(\mathbf{R}', t)$$

- Die Diagonalelemente der Dichtematrix sind nicht-negativ,

$$\varrho_{N,nn} = \sum_i W^{(i)} |c_N^{(i)}|^2 \geq 0.$$

Insbesondere erhalten wir in Ortsdarstellung auf der Diagonalen die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte:

$$\varrho_N(\mathbf{R}, \mathbf{R}, t) = \sum_i W^{(i)} |\Psi_N^{(i)}(\mathbf{R}, t)|^2 \geq 0$$

2.8.2 Bewegungsgleichung des Dichteoperators. Spezialfall stationärer Zustand

- Die Bewegungsgleichung des Dichteoperators ist die **von-Neumann-Gleichung**. Sei dafür die Zeitableitung $\dot{W}^{(i)} = 0$, für alle i , dann ergibt sich aus der Definition (2.7) und der Schrödingergleichung direkt

$$\begin{aligned}i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\varrho}_N(t) &= \sum_i W^{(i)} i\hbar \left\{ \left[\frac{\partial}{\partial t} |\Psi_N^{(i)}(t)\rangle \right] \langle \Psi_N^{(i)}(t)| + |\Psi_N^{(i)}(t)\rangle \left[\frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi_N^{(i)}(t)| \right]^\dagger \right\} \\ &= \sum_i W^{(i)} \left\{ \hat{H}_N |\Psi_N^{(i)}(t)\rangle \langle \Psi_N^{(i)}(t)| - |\Psi_N^{(i)}(t)\rangle \langle \Psi_N^{(i)}(t)| \hat{H}_N \right\},\end{aligned}$$

oder in kompakter Notation,

$$i\hbar \partial_t \hat{\varrho}_N(t) - [\hat{H}_N, \hat{\varrho}_N] = 0 \quad \text{von-Neumann-Gleichung}$$

Dabei wurde ausgenutzt, dass $\hat{H}_N$ hermitesch ist.

Die von-Neumann-Gleichung ist exakt und lösbar mit der Anfangsbedingung $\hat{\varrho}(t_0) = \sum_i W^{(i)} |\Psi_{N0}^{(i)}\rangle \langle \Psi_{N0}^{(i)}|$.

Bemerkung: Die von-Neumann-Gleichung hat dieselbe Form wie die Liouville-Gleichung für $f_N(t)$, bei Zuordnung

$$\begin{aligned}\hat{\varrho}_N &\longleftrightarrow f_N \\ \frac{1}{i\hbar} [\hat{\varrho}_N, \hat{H}_N] &\longleftrightarrow \{f_N, H_N\}.\end{aligned}$$

Diese Darstellung erlaubt deshalb auch den direkten Übergang zum klassischen Grenzfall. Die von-Neumann-Gleichung und die Liouville-Gleichung haben daher analoge Eigenschaften. Hier konzentrieren wir uns auf den zeitunabhängigen Grenzfall:

- **Dichteoperator im Gleichgewicht (Stationärer Zustand)**

Unter der Annahme¹⁸, dass $\dot{W}^{(i)} = 0$, und $\dot{H}_N = 0$ ist ein stationärer Zustand¹⁹ vermittelt $\partial_t \hat{\varrho}_N^{\text{St}} \equiv 0$ äquivalent zu $[\hat{\varrho}_N^{\text{St}}, \hat{H}_N] = 0$. Aus der Quantenmechanik kennen wir diese Bedingung bereits (man erinnere sich an die Heisenberg-Gleichung der quantenmechanischen Dynamik) und folgern, dass $\hat{\varrho}_N^{\text{St}}$ und $\hat{H}_N$ gemeinsame Eigenzustände besitzen. Damit ist $\hat{\varrho}_N^{\text{St}}$ selbst eine Erhaltungsgröße. Insbesondere ist $\hat{\varrho}_N^{\text{St}}$ darstellbar als Funktional aller Erhaltungsgrößen $\hat{A}_1, \hat{A}_2, \dots, \hat{A}_l$, in Analogie zum klassischen Fall. Der Gleichgewichts-Dichteoperator nimmt also die Form

$$\hat{\varrho}_N^{\text{St}} = \hat{\varrho}_N^{\text{St}} \left[\hat{H}_N, \hat{A}_1, \hat{A}_2, \dots, \hat{A}_l \right] ,$$

an. Wie im klassischen Fall ergibt dies eine drastische Reduktion der Abhängigkeiten und der Information, die den Vielteilchen-Zustand charakterisiert.

Aufgaben der Statistischen Physik: Analog zum klassischen Fall können wir somit als Aufgaben formulieren

- Charakterisiere das Ensemble, d.h. die Randbedingungen, Kopplungen, etc., finde die Erhaltungsgrößen und die entsprechende Darstellung des N-Teilchen-Dichteoperators. Aus ihm folgen dann alle relevanten Vielteilchengrößen.
- Beispiel Kanonisches Ensemble: seien Teilchenzahl N , Volumen V und die Temperatur T konstant (das entspricht dem kanonischen Ensemble). Dann findet man einen Dichteoperator im Gleichgewicht, der gegeben ist durch (s. Kapitel 3)

$$\hat{\varrho}_K^{\text{EQ}} = \frac{1}{Z_K} e^{-\beta \hat{H}_N} ,$$

dabei ist $Z_K = \text{Tr } e^{-\beta \hat{H}_N}$ die **kanonische Zustandssumme** (Normierung) und $\hat{\varrho}_K^{\text{EQ}}$ der **kanonische Dichteoperator**. $\beta = 1/(k_B T)$ enthält dabei die Temperaturabhängigkeit.

Eigenbasis von $\hat{H}_N$: Die Darstellung des kanonischen Dichteoperators in einer Eigenbasis des Hamiltonoperators $\{|n\rangle\}$ ist besonders einfach. Mithilfe von $\hat{H}_N |n\rangle = E_n |n\rangle$ und $\langle n | \hat{H}_N | m \rangle = \langle n | E_m | m \rangle = E_m \delta_{nm}$ erhalten wir

$$\varrho_{nm}^K = \frac{1}{Z_K} \delta_{nm} e^{-\beta E_n} .$$

¹⁸Das ist analog zur Forderung der Stationarität der Wahrscheinlichkeitsdichte $W(\Delta\Omega)$ im klassischen Fall, s. Abschnitt 2.7.2.

¹⁹Dies kann der Gleichgewichtszustand sein aber auch ein stationärer Nichtgleichgewichtszustand (Fließgleichgewicht).

Die kanonische Dichtematrix ist also diagonal, und alle Terme lassen sich als Wahrscheinlichkeiten interpretieren. Darüber hinaus lesen wir ab, dass der Grundzustand (Minimum von E_n) der wahrscheinlichste ist. Alle angeregten Zustände sind bei $T \neq 0$ ebenfalls besetzt, wenn auch mit steigender Energie exponentiell weniger, $W^{(n)} \sim e^{-\beta E_n}$.

- Beispiel Integrables System: Wir betrachten ein *integrables System* (isoliertes System) mit einer finiten Teilchenzahl N , wobei $\dot{H} = 0$, für $t \geq 0$ gelten soll, das sich in einem reinen Zustand befindet. Das System werde von außen gestört (bei $t < 0$), wodurch eine Zeitentwicklung ausgelöst wird (z.B. durch schnelle Änderung von Systemparametern, ein sog. “quench”). Dabei möge das System Erhaltungsgrößen $I_1, \dots, I_k$ besitzen, mit $I_i(t) = I_i(0) = \text{const}$, für $t \geq 0$. Die Zeitentwicklung eines beliebigen Zustandes ist gegeben durch

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}|\Psi(0)\rangle = \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} c_n |n\rangle,$$

wobei die $|n\rangle$ ein vollständiges Orthonormalsystem bilden mögen, mit den Entwicklungskoeffizienten $c_n := \langle n|\Psi(0)\rangle$.

Uns interessieren im Folgenden die zeitabhängigen Erwartungswerte. Diese sind gegeben durch

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle_\Psi(t) &= \langle \Psi(t) | \hat{A} | \Psi(t) \rangle = \sum_{nm} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t} c_n c_m^* A_{mn} \\ &= \sum_{\substack{nm \\ E_n \neq E_m}} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t} c_m^* c_n A_{mn} + \sum_{\substack{nm \\ E_n = E_m}} c_m^* c_n A_{mn} \\ &\equiv \langle \hat{A} \rangle_\Psi^{\text{OD}}(t) + \langle \hat{A} \rangle_\Psi^{\text{D}}(t), \end{aligned} \quad (2.9)$$

wobei der erste Term die Nichtdiagonal-Beiträge (OD) und der zweite die Diagonalbeiträge (D) bezeichnet.

Wir betrachten zunächst den zweiten Term. Im Folgenden nehmen wir zur Vereinfachung an, die Eigenwerte seien nicht entartet²⁰. Dann ergibt sich das einfachere Resultat

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle_\Psi^{\text{D}}(t) &= \sum_n |c_n|^2 A_n = \text{Tr } \hat{\rho}_{\text{DE}} \hat{A}, \\ \hat{\rho}_{\text{DE}} &= \sum_n \rho_{\text{DE},n} |n\rangle \langle n| \end{aligned}$$

Das heißt, obwohl wir uns in einem reinen Zustand befinden, hat das Resultat die Form des Erwartungswertes mit einem Dichteoperator $\hat{\rho}_{\text{DE}}$ eines diagonalen Ensembles (DE), wobei die Wahrscheinlichkeiten gegeben sind durch $\rho_{\text{DE},n} = |c_n|^2$. Dieser Dichteoperator hat also die selbe (Diagonal-)Form wie im Gleichgewicht. Die k Erhaltungssätze lassen sich dann schreiben als

$$I_i = \langle \Psi_0 | \hat{I}_i | \Psi_0 \rangle = \text{Tr } \hat{I}_i \hat{\rho}_{\text{DE}}, \quad i = 1 \dots k,$$

²⁰Im Fall von Entartung korrespondiert ein Energie-Eigenwert $E_n = E_m$ zu verschiedenen Zuständen $|n\rangle$ und $|m\rangle$, und die Rechnung lässt sich in analoger Weise durchführen.

d.h. der Endwert ist identisch zum Anfangswert.

Stationärer Zustand. Falls für dieses System ein stationärer Zustand existiert, dann sollte er natürlich vollständig durch die Erhaltungsgrößen (die Integrale $\hat{I}_1, \dots, \hat{I}_k$) bestimmt sein. Der stationäre Dichteoperator lässt sich aus dem Variationsprinzip (maximum der Entropie) mit Nebenbedingungen (Erhaltungsgrößen) ableiten²¹ und hat die Form eines verallgemeinerten Gibbs-Dichteoperators (dieses Ensemble wird “Generalized Gibbs ensemble, GGE” genannt)²²:

$$\hat{\rho}_{\text{GGE}} = \frac{1}{Z_{\text{GGE}}} e^{-\sum_{i=1}^k \lambda_i \hat{I}_i}$$

Da diese Operatoren mit $\hat{H}$ kommutieren, besitzen sie gemeinsame Eigenzustände, $\hat{I}_i|n\rangle = I_{in}|n\rangle$, mit den Eigenwerten I_{in} , so dass die Dichtematrix die Form hat

$$\rho_{\text{GGE},nm} = \frac{\delta_{nm}}{Z_{\text{GGE}}} e^{-\sum_{i=1}^k \lambda_i I_{in}}$$

Das bedeutet, dass ein integrables System sehr ähnliche Eigenschaften besitzen kann wie ein System im Gleichgewicht.

Dies gilt natürlich nur, wenn in Glg. (2.9), der erste Term verschwindet. Diesen schauen wir uns daher noch etwas genauer an:

$$\langle \hat{A} \rangle_{\Psi}^{\text{OD}}(t) = \sum_{\substack{nm \\ E_n \neq E_m}} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t} c_m^* c_n A_{mn}.$$

Er besteht aus einer Summe oszillierender Terme, wobei die einzelnen Beiträge von einander unabhängig sind. Es kommt daher zu einer weitgehenden Auslöschung dieser Beiträge, insbesondere wenn t zunimmt, sowie wenn die Zahl der Summanden wächst. Dieser Trend ist besonders stark für große N und eine große Basis-Dimension (viele Summanden). Eine solche Kompensation oszillierender komplexer Terme wird häufig als *Dephasierung* oder *Dekohärenz* bezeichnet. Diese Effekte führen zu einem Verschwinden der Summe, genauso wie es im Falle einer Dämpfung (Dissipation) der Fall wäre, die zu einer irreversiblen Dynamik führen würden. Hier ist die Dynamik streng genommen immer noch reversibel, aber eine Rückkehr in den Anfangszustand erfolgt erst nach einer Zeit t_{rev} , die mit wachsendem N sehr schnell wächst. Dieses Verhalten ist analog zum Verhalten der Gleichungen der klassischen Mechanik für ein Vielteilchensystem²³, vgl. unsere Diskussion der Diffusion (Beispiel 2) in Abschnitt 2.1.

Fazit: für ein großes System ist das Weglassen von $\langle \hat{A} \rangle_{\Psi}^{\text{OD}}(t)$ häufig gerechtfertigt. Damit werden alle Nichtdiagonal-Beiträge, die Quanten-Kohärenzeffekte beschreiben, unterdrückt. Der dabei entstehende Informationsverlust führt zu einer irreversiblen Dynamik hin zum diagonalen “Gleichgewichts-ähnlichen” Dichteoperator $\hat{\rho}_{DE}$.

²¹s. Kapitel 3 und Übungsaufgabe II.1

²²Diese Ergebnisse gehen vor allem zurück auf L. Vidmar und M. Rigol [Vidmar and Rigol, 2016]. Ähnliche Überlegungen wurden vorher von Srednicki [Srednicki, 1994] und Deutsch [Deutsch, 1991] durchgeführt und sind unter dem Begriff *Eigenstate thermalization hypothesis (ETH)* bekannt geworden.

²³sehr große Poincare Revival-Zeit

Bemerkung: derartige Dekohärenz-Effekte haben in letzter Zeit großes Interesse hervorgerufen, insbesondere bei der Diskussion des Messprozesses in der Quantenmechanik (dort führen Einflüsse der Umgebung oder der Messapparatur zu Dekohärenz), sowie im Zusammenhang mit kohärenten Zuständen, Teleportation und insbesondere Quantum Computing.

Dichtematrix im Makroskopischen Grenzfall.

Wie im klassischen Fall erlaubt der Limes $N \rightarrow \infty$ weitere Vereinfachungen. Erinnern wir uns an die Abnahme der Bedeutung von Fluktuationen, da die relativen Fluktuationen die Skalierung $u \sim 1/\sqrt{N}$ besitzen. Das bedeutet, dass im Gleichgewichtsdichteoperator die eingehenden Erhaltungsgrößen durch ihre Erwartungswerte approximiert werden können. Zum Beispiel im kanonischen Ensemble kann der Energie-Eigenwert durch den Erwartungswert $E = \langle E \rangle + \delta E$ ersetzt werden,

$$\rho_{nm}^K(E_n, V, T) \rightarrow \frac{\delta_{n,m}}{Z_K} e^{-\beta \langle E_n \rangle}.$$

Die Möglichkeit, die Beschreibung auf die Erwartungswerte der Erhaltungsgrößen zu reduzieren, ist eine weitere drastische Vereinfachung und bildet letztlich die Basis für die gesamte Thermodynamik.

Kapitel 3

Statistische Theorie des Gleichgewichts

3.1 Entropie. Information. Gleichgewichtsverteilung

3.1.1 Thermodynamisches Gleichgewicht und statistische Ensembles

Wir betrachten ein Vielteilchensystem im Gleichgewicht. Der Begriff des Gleichgewichts wurde bisher nicht definiert. Für diese Definition verwenden wir ein pragmatisches Herangehen, das sich an den bereits besprochenen Beispielen orientiert und diese verallgemeinert:

Beispiel 2 (Diffusion), vgl. Abb. 1.4: Entwicklung hin zu räumlich homogener Verteilung. Der Endzustand ist der Gleichgewichtszustand (GG), der charakterisiert ist durch folgende Eigenschaften:

- Der Endzustand ist Resultat einer irreversiblen Dynamik;
- es ist der Zustand, den das System *spontan* erreicht, wenn es sich selbst überlassen ist, im Limes langer Zeiten;
- es ist der wahrscheinlichste Zustand.

Fragen: Wie hängt der Gleichgewichtszustand ab von der Umgebung bzw. den Randbedingungen, welchen Einfluss hat das Ensemble?

Wichtigste Beispiele für thermodynamische Ensemble:

1. *Isoliertes (abgeschlossenes) System*, mit Erhaltungsgrößen N, V, E , wo E die Gesamtenergie bezeichnet. $\hat{\rho}^{\text{st}}, f_N^{\text{st}}$ sollten im Gleichgewicht daher lediglich abhängig sein von den Erwartungswerten von N, V, E .
2. *Thermostat (kanonisches Ensemble)*, hier seien die Erwartungswerte von N, V, T (Temperatur) vorgegeben. Hier ist Energieaustausch möglich, dafür ist die Temperatur T fixiert¹, d.h. es liegt die gleiche Temperatur in System und in der Umgebung (im Thermostat bzw. Wärmebad) vor.

¹Die Definition der Temperatur geben wir im Abschnitt 3.5.1.

3. *Großkanonisches Ensemble.* Hier werden V, T und μ vorgegeben, wobei μ das chemische Potential beschreibt. Im großkanonischen Ensemble ist neben Energieaustausch zusätzlich Teilchenaustausch mit der Umgebung möglich. Das chemische Potential μ beschreibt die Energie, die mit dem Hinzufügen eines Teilchens verbunden ist².

Bemerkungen: Es existieren weitere Ensembles, wie etwa der Barostat (dort ist $p = \text{const}$). Darüber hinaus gibt es Mischformen in Mehrsortensystemen. Z.B. in Systemen bestehend aus Elektronen, Ionen und Atome kann die Systemwand so beschaffen sein, dass Teilchenaustausch nur für eine Sorte gibt.

Physikalische Größen im thermodynamischen Gleichgewicht

Über die Abhängigkeit des Ensembles von den ihm zu Grunde liegenden Größen sind auch alle anderen Vielteilchengrößen funktional abhängig von diesen. Wir definieren zwei Grundtypen von Vielteilchengrößen:

- (a) Größen, die additiv in N sind, d.h. linear mit Vervielfältigung des Systems wachsen, nennen wir **extensiv**. Dafür sind Beispiele die Teilchenzahl N , das Volumen V , die Entropie S und die freie Energie F . Letztere lässt sich z.B. schreiben lässt als

$$F(T, V, N) = Nf(T, V/N),$$

mit der Dichte der freien Energie f .

- (b) Größen die invariant unter Vervielfältigung des Systems bleiben, nennen wir **intensiv**. Dazu zählen f im obigen Beispiel, sowie die Temperatur T , Druck p , chemisches Potential μ oder Teilchendichte $n = N/V$. Extensive Größen können intensiv gemacht werden, indem durch eine andere extensive Größe geteilt wird, z.B. $s = S/N$ oder $f = F/N$. Gerade die Quotienten durch N tauchen in der Thermodynamik oft auf, und die intensiv gemachten Größen werden oft mit dem zugehörigen kleinen Buchstaben notiert.

Als *thermodynamischen Limes (TDL)* A^∞ einer Größe $A(N, V)$ bezeichnen wir den Limes

$$\begin{aligned} N &\rightarrow \infty \\ V &\rightarrow \infty \\ n &= \text{const} \end{aligned}$$

Insbesondere ließe sich $V = N/n$ schreiben und sich unter dieser Ersetzung der thermodynamische Limes schreiben als einfacher Limes $\lim_{N \rightarrow \infty} A(N, N/n)$. Im thermodynamischen Limes müssen alle intensiven Größen in einer solchen Form gekoppelt werden.

Dieser mathematische Prozess ist natürlich in vielen praktischen Anwendungen nicht ohne weiteres möglich. Insbesondere, wenn die Daten numerisch oder experimentell mit endlicher und ggf. kleiner Systemgröße generiert werden, muss man ausgehend von diesen Daten in den thermodynamischen Limes extrapolieren. Dieser Prozess ist nicht trivial, da die endliche Größe des Testsystems im Allgemeinen Artefakte mit sich

²Das chemische Potential wird im Abschnitt 3.6.1 definiert.

bringt, sogenannte finite-size-Effekte. Hat man die finite size Korrekturen³, $\Delta A(N)$ einer Größe A gefunden, bietet das den Vorteil, bereits mit einer kleinen Systemgröße präzise Vorhersagen für dasselbe System im TDL zu treffen: $A^\infty = A(N) + \Delta A(N)$.

3.1.2 Entropie und Gleichgewichtsverteilung

Die bisherigen Betrachtungen des Gleichgewichtszustands sind eher heuristisch gewesen. In diesem Kapitel entwickeln wir auf Grundlage von Wahrscheinlichkeitstheorie einen allgemeinen mathematischen Ansatz, der auf alle genannten Ensembles anwendbar ist. Dieser Zugang ist eng verwandt mit dem Konzept der Information, welches wir separat in Abschnitt 3.1.3 besprechen.

Die **thermodynamische Entropie** wurde von Rudolf Clausius im Jahr 1865 bereits weit vor der wahrscheinlichkeitstheoretischen Definition eingeführt, basierend rein auf thermodynamischen Betrachtungen. Die Entropie S hat folgende Eigenschaften:

- (a) S ist maximal im Gleichgewicht (im isolierten System);
- (b) Die Entropie ist eine extensive Zustandsgröße;
- (c) Die Entropie ist allgemein anwendbar auf alle Systeme/Ensembles.

Bemerkung: S hat eine vergleichbare Bedeutung wie die Energie, welche Gegenstand des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik ist. Gegenstand des 2. Hauptsatzes ist die Entropie, welche unter allen relevanten Zuständen genau im Gleichgewicht ihr Maximum annimmt.

Clausius betrachtete verschiedene stationäre Mikrozustände des Gesamtsystems, aber noch keine Zeitentwicklung. Ludwig Boltzmann untersuchte 1872 dann die Zeitentwicklung aus einem Nichtgleichgewichtszustand in einen Gleichgewichtszustand und stellte sein *H-Theorem* (Boltzmann definierte eine Größe $H = -S$) auf: Es besagt $\frac{dS}{dt} \geq 0$, im Allgemeinen, und $\frac{dS}{dt} = 0$, im Gleichgewicht. Damit ist S auch eine wichtige Größe im Nichtgleichgewicht, und die Größe der Ableitung sagt etwas aus über die Relaxations-Geschwindigkeit.

Zusammenhang zwischen S und Zustandswahrscheinlichkeit

Wir konstruieren im Folgenden S :

- (i) Unser System bestehe aus zwei Teilen A und B . In beiden Teilsystemen können viele Ereignisse eintreten, welche wir ebenfalls mit A und B bezeichnen. Diese treten jeweils mit Wahrscheinlichkeiten $P(A)$ und $P(B)$ auf. Wir nehmen an, dass diese Ereignisse der Teilsysteme unabhängig sind, sodass wir $P(A \cap B) = P(A) \cdot P(B)$ schreiben können. Wir suchen nun aber für die Entropie eine additive (extensive) Größe, die die Systeme beschreibt. Diese Eigenschaft bieten nur die Logarithmen (Übung),

$$\ln P(A \cap B) = \ln P(A) + \ln P(B).$$

- (ii) Verallgemeinerung: A und B seien nun unabhängige, aber identische Kopien desselben Systems und Teil des Ensembles (verschiedene Realisierungen).

³Ein Beispiel für finite size Korrekturen ist in Ref. [Dornheim et al., 2016] zu finden.

- (iii) Wir mitteln nun den logarithmischen Ausdruck oben über die zufälligen Realisierungen und finden

$$\langle \ln P(A \cap B) \rangle_P = P(A) \ln P(A) + P(B) \ln P(B).$$

- (iv) Nun verallgemeinern wir weiter und betrachten anstelle von zwei Realisierungen N disjunkte Ereignisse mit den Wahrscheinlichkeiten $P(i)$, also $\sum_i P(i) = 1$, mit $0 \leq P(i) \leq 1$, für alle i . Darüber hinaus betrachten wir die Wahrscheinlichkeit P , dass N Ereignisse gleichzeitig eintreten.

Der Logarithmus von P ist wieder additiv, und wir berechnen den Erwartungswert

$$\langle \ln P \rangle_P = \sum_{i=1}^N P(i) \ln P(i).$$

Im kontinuierlichen System betrachten wir analog $f_i \rightarrow f(x)$ und damit

$$\langle \ln f \rangle_f = \int dx f(x) \ln f(x).$$

In diesen Formeln haben wir die Wahrscheinlichkeitsverteilung, über die gemittelt wird, als Subskript angegeben. Im Folgenden lassen wir das weg, so lange es nicht zu Unklarheiten führt.

Die thermodynamische Entropie ist nun dieser Erwartungswert, bis auf eine dimensionsbehaftete Konstante (die von Planck eingeführte Boltzmann-Konstante k_B),

$S = -k_B \begin{cases} \langle \ln P \rangle, & \text{diskrete Zustände} \\ \langle \ln f \rangle, & \text{kontinuierliche Zustände} \end{cases}$	Definition der Entropie für beliebige Verteilungen (3.1)
--	--

mit $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} J/K$. Damit hat das Produkt aus Entropie und Temperatur die Dimension einer Energie.

Prüfung der Extremal-Eigenschaft:

Seien $1, 2, \dots, N$ mögliche Ereignisse mit den Wahrscheinlichkeiten $P_1, P_2, \dots, P_N$, $0 \leq P_i \leq 1$, mit $\sum_{i=1}^N P_i = 1$. Dann ist i.a. $S = S(P_1, P_2, \dots, P_N)$

Behauptung: S ist maximal für $P_1 = P_2 = \dots = P_i = \text{const.}$

Beweis: Wir leiten die Entropie S/k_B einzeln nach allen P_i ab und berücksichtigen die Nebenbedingung (Normierung) über einen Lagrange-Multiplikator λ :

$$\frac{\partial}{\partial P_i} \left\{ - \sum_{j=1}^N P_j \ln P_j - \lambda \left[1 - \sum_{j=1}^N P_j \right] \right\} \stackrel{!}{=} 0$$

$$0 = -\ln P_i - 1 + \lambda \implies P_i = \exp(\lambda - 1) \quad \forall i, \quad P_i = \text{const.}$$

Damit folgt, da alle P_i gleich sind und sich zu 1 aufaddieren, $P_i = \frac{1}{N}$.

Der Wert von S, bei $P_i = \frac{1}{N}$, ist nun leicht zu bestimmen:

$$\frac{S}{k_B} = - \sum_{i=1}^N P_i \ln P_i = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{N} \ln \frac{1}{N} = \ln N. \quad (3.2)$$

Wir können auch die zweite Ableitung berechnen, für die wir erhalten $\frac{\partial^2 S}{\partial P_i^2} = -\frac{1}{P_i}$, was uns bestätigt, dass ein Maximum vorliegt⁴.

Verallgemeinerung auf Zufallsprozesse mit weiteren Nebenbedingungen

Weiterhin betrachten wir N Ereignisse mit den Wahrscheinlichkeiten $\{P_i\}$ mit $\sum_{i=1}^N P_i = 1$, und einer zusätzlichen Bedingung $\langle E \rangle = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i P_i := \bar{E}$: Wir fordern also zusätzlich, dass ein weiterer Erwartungswert von der Verteilung erfüllt wird. Analog zu oben maximieren wir also die Entropie und führen einen weiteren Lagrange-Multiplikator ein:

$$0 = \frac{\partial}{\partial P_i} \left\{ - \sum_{j=1}^N P_j \ln P_j - \lambda \left[1 - \sum_{j=1}^N P_j \right] + \beta \left[\bar{E} - \sum_{j=1}^N \varepsilon_j P_j \right] \right\}$$

$$0 = -\ln P_i - 1 + \lambda - \beta \varepsilon_i \implies P_i = e^{\lambda-1-\beta \varepsilon_i},$$

Die Wahrscheinlichkeit ist nun also auch abhängig vom Wert der Variable ε_i im Zustand "i", es liegt keine Gleichverteilung mehr vor. Der Lagrange-Parameter λ ergibt sich wieder aus der Normierung:

$$1 = e^{\lambda-1} \sum_{i=1}^N e^{-\beta \varepsilon_i} \implies P_i = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_{j=1}^N e^{-\beta \varepsilon_j}},$$

und β ergibt sich aus der Nebenbedingung

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i P_i = \frac{\sum_{i=1}^N \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_{i=1}^N e^{-\beta \varepsilon_i}}.$$

Bemerkung: 1 für den Fall $E \longrightarrow$ Energie ist der Lagrange-Parameter gegeben durch $\beta = 1/k_B T$

Bemerkung 2: Hiermit haben wir einen Zusammenhang zwischen Entropie und der Wahrscheinlichkeitsverteilung gefunden.

⁴Streng genommen muss man die Ableitungen des Ausdrucks mit den Lagrange-Multiplikator(en) begutachten, und dann auch die Kreuzableitungen $\partial_i \partial_j$. Dies berechnet dann die Hesse-Matrix, die bei einem Maximum negativ definit ist. Die Hesse-Matrix ist hier diagonal mit nur negativen Einträgen und daher negativ definit.



Abbildung 3.1: Grab von Ludwig Boltzmann auf dem Zentralfriedhof in Wien. Seine Entropieformel ist am oberen Rand eingraviert.

Analog existiert aber auch ein Zusammenhang zwischen S und der *Zahl W der möglichen (gleichwahrscheinlichen) Mikrozustände*⁵. Dieser Zusammenhang wurde von L. Boltzmann gefunden:

$$S = k_B \ln W. \quad \text{Entropie nach Boltzmann} \quad (3.3)$$

Dieses Ergebnis stimmt mit unserem Resultat (3.2) für eine Gleichverteilung überein. Boltzmanns Verdienst ist die Verknüpfung der Entropie (und damit der Thermodynamik) mit der Wahrscheinlichkeitsbeschreibung.

Aufgabe: Für ein ideales Gas im Gleichgewicht mit einer beliebigen Phasenraumverteilung $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ bestimme man die Entropie, ausgehend von Boltzmanns Formel, (3.3).

Lösung: Die Wahrscheinlichkeitsdichte f der Teilchen im Phasenraum ist normiert gemäß

$$\int d^3r d^3p f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = 1.$$

Für die Berechnung der Zustandssumme (Boltzmanns W) diskretisieren wir den Phasenraum durch M Phasenraumvolumina der Größe $\Delta\Omega$, welche um einen Phasenraum-

⁵ W werden wir im Folgenden als *Zustandssumme* bezeichnen.

punkt $\Omega_i = \mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i$ lokalisiert sind. Die Wahrscheinlichkeit, ein beliebiges Teilchen in der Zelle “i” zu finden, ist gegeben durch die normierte und dimensionslose Wahrscheinlichkeit

$$\Delta P_i = f(\Omega_i) \Delta \Omega,$$

$$\sum_{i=1}^M \Delta P_i = 1.$$

Gemäß Aufgabenstellung wechselwirken die Teilchen nicht mit einander, d.h. diese Wahrscheinlichkeit gilt für jedes Teilchen, so dass die mittlere Zahl der Teilchen in Zelle “i” gegeben ist durch [wir verwenden die Abkürzung $f_i = f(\Omega_i)$]

$$\Delta N_i = N f_i \Delta \Omega = N \Delta P_i, \quad \Delta N_i = 1, 2, \dots, N.$$

Sei W nun die Anzahl der Möglichkeiten, N Teilchen auf M Zellen zu verteilen, wobei $N \gg M$ gelte. Diese Fragestellung ist in der Kombinatorik als „Kombination mit Wiederholung“ bekannt, für die es

$$W = \frac{N!}{(\Delta N_1)! \dots (\Delta N_M)!} \quad (3.4)$$

Möglichkeiten gibt⁶. Wir berechnen nun die Entropie mithilfe der Stirling-Formel, bzw. deren Logarithmus:

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} N^N e^{-N},$$

$$\ln(N!) \approx N[\ln(N) - 1],$$

wobei hier Terme vernachlässigt wurden, die klein gegen N sind.

Damit berechnen wir nun näherungsweise $\ln W$, Glg. (3.4), und erhalten die N-Teilchen-Entropie:

$$\begin{aligned} \frac{S_N}{k_B} &= \ln W \\ &= \left(N[\ln(N) - 1] - N \sum_{i=1}^M \Delta P_i [\ln(N) + \ln(f_i) + \ln(\Delta \Omega)] - 1 \right) \\ &= -N \sum_{i=1}^M \Delta P_i \ln \Delta P_i, \end{aligned}$$

was sich nach Kürzen und Ausnutzen der Normierungsbedingung ergibt. Die Einteilchen-Entropie ergibt sich wegen der Additivität zu $S = S_N/N$ und stimmt unserer Entropie-Definition (3.1) überein.

Aufgabe: Man verallgemeinere die Rechnung a) auf ein Mehrsortensystem and b) auf ein ideales Quantensystem (ohne Spin) und verifiziere die Entropieformel $\frac{S}{k_B} = -\text{Tr } \hat{\rho} \ln \hat{\rho}$.

⁶Die Herleitung erfolgt analog zum Binomialkoeffizienten bei der Binomialverteilung.

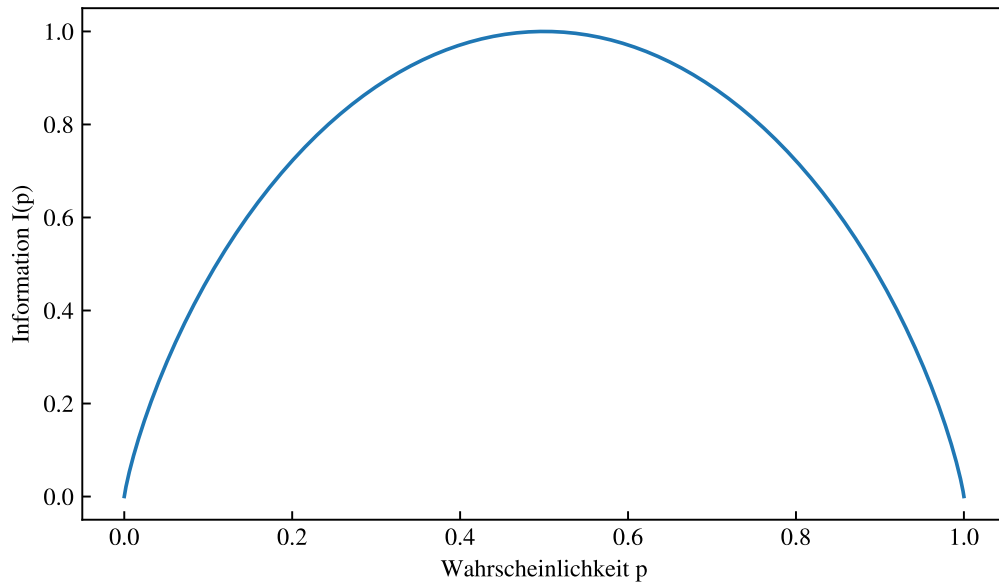


Abbildung 3.2: Informationsentropie beim Wurf einer Münze mit Wahrscheinlichkeit P (für Kopf bzw. Zahl) als Funktion von P . Die Grenzwerte am Rand sind 0, die Steigung wird dort jedoch unendlich. (analog zur Halbkreisfunktion $\sqrt{1-x^2}$)

3.1.3 Entropie und Information

Später, deutlich nach ihrer Einführung in der Thermodynamik, wurde die Entropie von Claude E. Shannon als Begriff in der Informationstheorie eingeführt. Für einen diskreten Wahrscheinlichkeitsraum, dessen Elementarereignisse die Wahrscheinlichkeiten $P_1, P_2, \dots, P_N$ besitzen, also $0 \leq P_i \leq 1$ und $\sum_i P_i = 1$, ist sie definiert als

$$I = - \sum_j P_j \text{ld}(P_j).$$

$\text{ld} = \log_2$ steht dabei für den Logarithmus Dualis. Die Shannon-Entropie (oder *Information*) gibt Aufschluss darüber, *wieviele Bit im Mittel gebraucht werden*, um den Ausgang des Zufallsexperimentes zu beschreiben (bei optimaler, an das Experiment angepasster Codierung). Werte $I < 1$ erhalten diese Bedeutung erst bei unabhängiger Wiederholung des Experiments.

Beispiel: unfaire Münze, mit Wahrscheinlichkeit P für Kopf und $Q = 1 - P$ für Zahl. Die Entropie ist

$$I(P) = -P \text{ld} P - Q \text{ld} Q,$$

und es gilt $I(P = 0) = I(P = 1) = 0$. Dies repräsentiert den Umstand, dass wir kein einziges Bit brauchen, um den Ausgang zu kodieren, denn dieser ist sowieso festgelegt. Ist $P > 0$, aber sehr klein, und wiederholen wir den Münzwurf, so ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass alle Würfe Zahl ergeben. Daher kodieren wir mit dem ersten Bit, ob alle Würfe Zahl ergeben haben, und in vielen Fällen ist dann kein weiteres Bit mehr notwendig, weil dieses Ereignis eingetreten ist. Im Gegensatz dazu ist für $P \approx 0.5$ überhaupt nicht klar, wie oft Kopf und wie oft Zahl geworfen werden, und noch weniger, *welche* Würfe dies jeweils ergeben. Daher ist dort die Entropie (Information) am größten. In Abbildung 3.2 ist dieses Resultat illustriert.

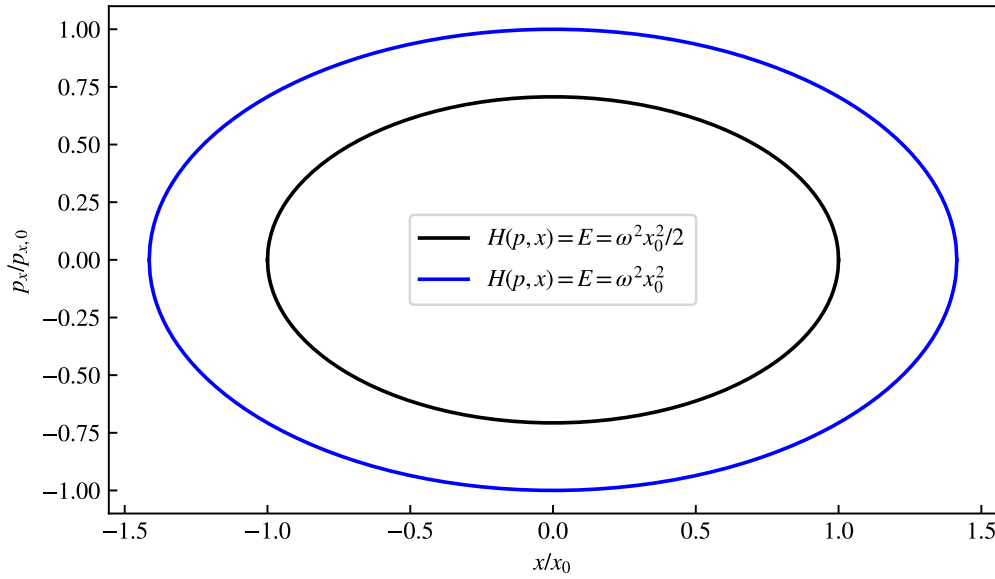


Abbildung 3.3: Die Phasenraumpunkte des 1D-harmonischen Oszillators, die mit einer gegebenen Energie E vereinbar sind, liegen auf einer Ellipse, der Phasenraumtrajektorie zu dieser Energie.

3.2 Isoliertes System. Mikrokanonische Verteilung. Zustandssumme

In diesem Kapitel untersuchen wir Systeme, die von der Umwelt abgeschnitten sind. Dies hat direkte Auswirkungen auf das zugehörige Ensemble: Da kein Austausch mit der Umgebung stattfindet, sind die Teilchenzahl N und die Energie E fix, d.h. lediglich Zustände mit N Teilchen und der Energie E sind möglich. Oft betrachtet man ein System, das eingeschlossen in ein Volumen V ist. Für den allgemeinen Fall lassen wir noch weitere Parameter „ a “ zu, zum Beispiel externe Felder. Die festlegenden Parameter sind also N, V, E, a .

A: Wir betrachten ein **klassisches System** aus N Teilchen, d.h. der Phasenraum $\Gamma_{en} \subseteq \mathbb{R}^{6N}$ besitzt $6N$ Dimensionen. Am Beispiel des 1D-harmonischen Oszillators finden wir die Hamiltonfunktion

$$H(x, p_x) = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2 x^2 = E,$$

welche für zeitunabhängige Zwangsbedingung gleich der Energie ist. Die Menge der Ω , die mit E vereinbar sind, sind die *Mikrozustände des mikrokanonischen Ensembles* (also im allgemeinen Fall die Koordinaten und Impulse aller Teilchen) und liegen auf einer Ellipse, siehe Abbildung 3.3. Wir untersuchen nun, mit welcher Wahrscheinlichkeitsdichte diese auftauchen müssen.

Wir setzen die Dichte auf $f_N(\Omega) = 0$, falls $H_N(\Omega) \neq E$, und $f_N(\Omega) = \infty$ sonst. Dabei wählen wir f_N proportional zu einer Deltafunktion, um die Normierung zu diskutieren

$$f_N(\Omega) = \frac{1}{Z} \delta[H(\Omega) - E]$$

mikrokanonische Verteilung

mit der mikrokanonischen Zustandssumme (bzw. im kontinuierlichen Fall auch *Zustandsintegral*) Z . Diese ist gegeben durch

$$Z_{\text{mikr}} = \int d^{6N} \Omega \delta[H(\Omega) - E] \quad \text{mikrokanonisches Zustandsintegral}$$

und gewährleistet die Normierung, $\int d^{6N} \Omega f(\Omega) = 1$. In allen hier relevanten Fällen entspricht das $6N$ -dimensionale Integral, dank der Deltafunktion, einem Integral über eine $6N-1$ -dimensionale Untermannigfaltigkeit (Hyperfläche)⁷. Die praktische Berechnung der mikrokanonischen Zustandssumme ist nur in Spezialfällen möglich.

In obiger Definition ging ein entscheidendes **Postulat** ein: Alle Mikrozustände, die mit den gegebenen makroskopischen Parametern N, V, E, a vereinbar sind, sind gleichwahrscheinlich. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Maximum-Entropie-Verfahren, welches unter diesen Voraussetzungen konstante Wahrscheinlichkeiten ergibt. Damit lässt sich auch schreiben

$$Z_{\text{mikr}}(N, V, E, a) = \frac{1}{P(N, V, E, a)} = \text{const.}$$

Kommentar:

- Exakte (infinitesimal kleine) Phasenraumpunkte sind lediglich ein Modell, das praktisch nicht realisierbar ist.
- Daher ist eine Diskretisierung sinnvoll, und zwar für alle Dimensionen, da $\Delta x_i \Delta p_i \geq \hbar/2$ nach der Heisenberg'schen Unschärferrelation gilt. Eine bessere Auflösung ist also gar nicht möglich.
- Eine sinnvolle Wahl können also Phasenraum-Zellen in $3D$ für N Teilchen sein mit

$$\Delta \Gamma = (2\pi\hbar)^{3N}.$$

Für Integrale gilt dann $\int \frac{dx dp}{2\pi\hbar}$ nach Konvention.⁸

⁷Man beachte jedoch die Rechenregeln bei Verkettung mit der δ -Funktion, $\delta[f(x)] = \sum_i \delta(x - x_i)/|f'(x_i)|$, wobei die x_i die Nullstellen von f sind. Damit wird auf der Hyperfläche insbesondere nicht die 1-Funktion integriert, sondern die $\frac{1}{\|\nabla H\|_2}$ -Funktion. Auch kann $\delta(E - H) = \frac{d}{dE} \Theta(E - H)$ hilfreich sein.

⁸Die Wahl dieses Faktors haben wir bereits in der Quantenmechanik begründet. Die Wellenfunktion eines freien Teilchens in einer Dimension mit Impuls p_x ließ sich normieren mit dem Resultat

$$\begin{aligned} \Psi_{p_x}(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ip_x x/\hbar}, \\ \rho_{p_x}(x) &= |\Psi_{p_x}(x)|^2 = \frac{1}{2\pi\hbar} \end{aligned}$$

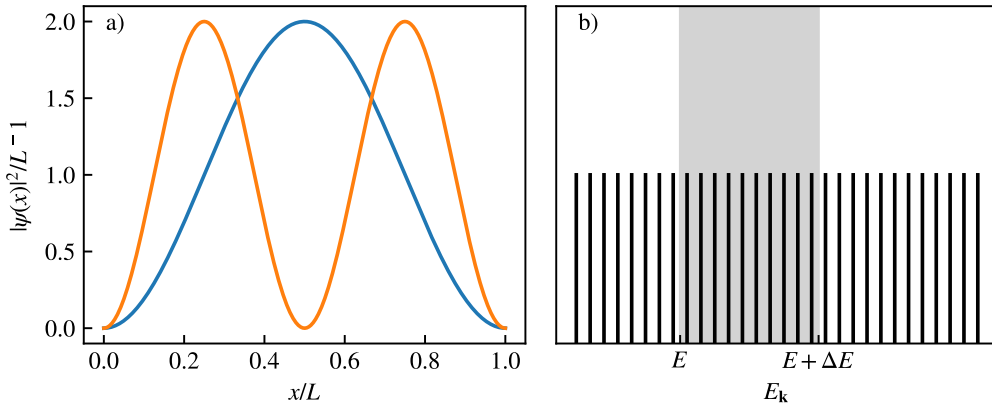


Abbildung 3.4: a) Wahrscheinlichkeitsdichte der niedrigsten Eigenzustände des Potentialkastens. Auch in der Dichte sind Oszillationen, die Vielfache einer Grundfrequenz sind, erkennbar. b) Schematische Darstellung des mikrokanonischen Ensembles: Alle Zustände mit Energien im Intervall $[E, E + \Delta E]$ zählen zum Ensemble (sind Mikrozustände), alle anderen nicht.

- Auch experimentell sind x_i, p_i nur mit endlicher Genauigkeit bestimmbar (durch Messapparatur und die Heisenberg-Unschärferelation bedingt), d.h. auch die Energie E ist nicht exakt messbar. In der Praxis erwartet man also Energien in einem Intervall, $E_{\text{ges}} \in [E, E + \Delta E]$. Dieses Problem ist in der Quantenstatistik automatisch gelöst, wie wir im Folgenden sehen werden.

B: Quantensystem aus N Teilchen im mikrokanonischen Ensemble.

Am Beispiel des eindimensionalen unendlich tiefen Kastens finden wir die Eigenenergien

$$\begin{aligned} E_k &= \frac{\pi^2 \hbar^2 k^2}{2mL^2}, \quad k = 1, 2, \dots \\ &= \frac{p_k^2}{2m}, \quad p_k = \frac{\hbar\pi}{L}k, \end{aligned}$$

mit den diskreten Impulsen p_k , vgl. Abb. 3.4 a). Der Abstand zwischen zwei Energieniveaus $\Delta E_k = E_{k+1} - E_k \sim \frac{1}{L^2}$. Diese Eigenschaft gilt auch für würfelförmigen 3D-Potentialkästen mit Länge $L = V^{1/3}$. Führen wir weiter die Teilchendichte $n = N/L^3$ ein, so finden wir, dass im 3D-Kasten $\Delta E_k \sim \frac{n^{2/3}}{N^{2/3}}$ gilt, was im thermodynamischen Limes (Dichte n konstant, aber $N, L \rightarrow \infty$) wie $\mathcal{O}(N^{-2/3})$ geht. Wir erhalten also, dass die Energieniveaus im thermodynamischen Limes quasi-kontinuierlich werden.

Diese Beobachtung gilt allgemein: In großen Quantensystemen werden die Eigenenergien $E_{\mathbf{k}}(V, N, a)$ mit

$$\hat{H}(V, N, a)|\mathbf{k}a\rangle = E_{\mathbf{k}}(V, N, a)|\mathbf{k}a\rangle$$

kontinuierlich. Der Zustand $|\mathbf{k}a\rangle$ mit $\mathbf{k} = k_1, \dots, k_N$ ist dabei ein N -Teilchen-Eigenzustand des Hamiltonians $\hat{H}(V, N, a)$. Die Argumente V, N, a des N -Teilchen-Eigenwertes $E_{\mathbf{k}}$ notieren eine parametrische Abhängigkeit, wie im obigen Beispiel die Eigenenergien von L abhängen. Im Allgemeinen wird in Systemen mit Wechselwirkung ein Teil der Entartung aufgehoben (welche in demselben System ohne

Wechselwirkung existieren könnte), wodurch die Vielteilchenenergien noch einmal „kontinuierlicher“ werden.

Fazit: Mit einem Makrozustand $(N, V, [E + \Delta E])$ vereinbar sind alle Mikrozustände mit Energie $E_{\mathbf{k}} \in [E, E + \Delta E]$, siehe Abbildung 3.4 b), womit wir den Zusammenhang zwischen makroskopischen und mikroskopischen Zuständen dieses Systems gefunden haben.

Analog zum klassischen Fall wird die Entropie maximal, wenn alle Zustände innerhalb des Energieintervalls gleichwahrscheinlich sind:

$$P_{\mathbf{k}}^{\text{mikr}}(E; V, N, a) = \frac{1}{Z_{\text{mikr}}(E, V, N, a)} \Delta[E - E_{\mathbf{k}}(V, N, a)], \quad (3.5)$$

mit einer **verbreiterten Deltafunktion** $\Delta(x) = 1$, für $x \in [-\Delta x, 0]$ und $\Delta(x) = 0$ sonst.

Durch die **mikrokanonische Zustandssumme**

$$Z_{\text{mikr}}(E, V, N, a) = \sum_{\mathbf{k}} \Delta[E - E_{\mathbf{k}}(V, N, a)] = \sum_{E_{\mathbf{k}} \in [E, E + \Delta E]} 1 \quad \text{mikrokanonische Zustandssumme}$$

sind die Wahrscheinlichkeiten auf 1 normiert. Die mikrokanonische Zustandssumme beschreibt direkt die Zahl der Zustände im vorgegebenen Energieintervall (daher auch der Name), s. auch Abb. 3.4.

Dichteoperator im mikrokanonischen Ensemble.

Für Elemente einer N-Teilchen-Energie-Eigenbasis $|\mathbf{k}\rangle, |\mathbf{k}'\rangle$, die orthonormiert sein soll, also $\langle \mathbf{k} | \mathbf{k}' \rangle = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$, gilt

$$\begin{aligned} \hat{\varrho}^{\text{mikr}} &= \sum_{\mathbf{k}} P_{\mathbf{k}}^{\text{mikr}} |\mathbf{k}a\rangle \langle \mathbf{k}a| = \frac{1}{Z_{\text{mikr}}} \sum_{\mathbf{k}} \Delta[E - E_{\mathbf{k}}(V, N, a)] |\mathbf{k}a\rangle \langle \mathbf{k}a| \\ \langle \mathbf{k} | \hat{\varrho}^{\text{mikr}} | \mathbf{k}' \rangle &= \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} P_{\mathbf{k}}^{\text{mikr}}(E, V, N, a), \end{aligned} \quad (3.6)$$

wie man durch direktes Einsetzen der Definition (3.6) erhält. Das ist im Einklang damit, dass im Gleichgewicht $\hat{H}$ zeitunabhängig ist, und daher $[\hat{\varrho}, \hat{H}] = 0$ (siehe von-Neumann-Gleichung) gilt, so dass $\hat{\varrho}^{\text{mikr}}$ gemeinsame Eigenzustände mit $\hat{H}$ hat.

Die klassische mikrokanonische Zustandssumme geht aus der quantenmechanischen hervor unter der Annahme, dass die Energieniveaus kontinuierlich sind, und unter dem Grenzwert $\lim_{\Delta E \rightarrow 0} Z_{\text{mikr}}(\Delta E)/\Delta E$.

3.3 Statistische Entropie im mikrokanonischen Ensemble

Mit Definition (3.1) und den Wahrscheinlichkeiten $P_{\mathbf{k}}$ der Mikrozustände, Glg. (3.5), berechnen wir nun die Entropie im mikrokanonischen Ensemble (wir verwenden im

Folgenden alternativ den Index μ an Stelle von “mikr”):

$$S_\mu(E, V, N, a) = -k_B \sum_{n=1}^{\infty} P_n \ln P_n = -k_B \sum_{E_k \in [E, E+\Delta E]} P_k \ln \frac{1}{Z_\mu} = k_B \ln Z_\mu \underbrace{\sum_{E_k \in [E, E+\Delta E]} P_k}_{=1}$$

$$S_\mu(E, V, N, a) = k_B \ln Z_\mu(E, V, N, a). \quad \text{Entropie im mikrokanonischen Ensemble} \quad (3.7)$$

Diese Größe ist sinnvoll und nichtnegativ, wenn die Zahl der Mikrozustände $Z_{\text{mikr}} \geq 1$. Ansonsten ist das Intervall ΔE zu schmal gewählt und physikalisch nicht sinnvoll für ein Vielteilchensystem.

Damit ist S sowohl durch die Mikrozustände als auch durch die makroskopische Größe Z_{mikr} definiert. S maximiert die Entropie unter der Zwangsbedingung $E_k \in [E, E + \Delta E]$. Dies ist auch im Einklang mit der Informationsinterpretation: Dadurch, dass alle mit der Zwangsbedingung verträglichen Zustände gleichwahrscheinlich sind, ist der „Entartungsgrad“ des Makrozustandes maximal.

Bemerkung: Dieses Ergebnis stimmt mit Boltzmanns statistischer Interpretation der Entropie, Glg. (3.3), überein: seine Größe W entspricht also der Zustandssumme, wobei das Postulat der Gleichwahrscheinlichkeit benutzt wurde.

Die mikrokanonische Entropie enthält eine gewisse Willkür dadurch, dass sie mit der Größe des Intervalls ΔE verknüpft ist. Verschiedene ΔE korrespondieren zu unterschiedlichen „Energieauflösungen“ in S . Aber ähnlich wie bei der Energie, ist der Absolutwert (bzw. der Nullpunkt der Energie) i.d.R. unerheblich. Wichtig sind Differenzen bzw. Vergleiche von Entropiewerten für verschiedene Zustände.

Wir fassen nun einige Eigenschaften der mikrokanonischen Entropie zusammen.

Eigenschaften der Entropie, Glg. (3.7):

- (1) Additivität: Gegeben seien zwei *unabhängige* Teilsysteme mit jeweils Wahrscheinlichkeiten $\{P_i\}$ bzw. $\{Q_j\}$. Dann ist die Gesamtentropie gegeben durch

$$\begin{aligned} S &= - \sum_{ij} P_i Q_j \ln(P_i Q_j) = - \sum_{ij} P_i Q_j (\ln P_i + \ln Q_j) = \\ &= - \sum_i P_i \ln P_i - \sum_j Q_j \ln Q_j = S_1 + S_2. \end{aligned}$$

Beim dritten Gleichheitszeichen wurde die Normiertheit der P_i bzw. Q_j verwendet.

- (2) Extremalprinzip: Die mikrokanonische Gesamtheit maximiert die Entropie, vgl. Abschnitt 3.1.2.
- (3) 2. Hauptsatz: Nach (2) besitzt jeder andere makroskopische Zustand $\{\tilde{P}_j\}$ eine kleinere Entropie als die Gleichverteilung, $\tilde{S} \leq S_\mu$, d.h. wenn $\{\tilde{P}_i\}$ der Anfangszustand ist, wächst S an. Die Monotonie für alle Zeiten t , $\frac{d}{dt}S(t) \geq 0$, können

wir allgemein nicht zeigen, da wird alle Informationen über die Dynamik des Systems aufgegeben haben. Dies ist eine Konsequenz aus der Annahme über die Stationarität.

- (4) Die mikroskopische Dynamik erhält die Entropie. Dies ist eine Konsequenz der Reversibilität der (klassischen oder Quanten-)Mechanik (isoliertes System).

Beweis für den Quantenfall: Die mikroskopische Entropie. $\frac{S}{k_B} = -\text{Tr} \hat{\rho} \ln \hat{\rho}$, berechnet sich zu einem Zeitpunkt $t > t_0$, ausgedrückt mithilfe des unitären Zeitentwicklungsoperators $\hat{U}(t, t_0)$ durch

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(t) &= \hat{U}(t, t_0) \hat{\rho}_0 \hat{U}^\dagger(t, t_0), \quad i\hbar \partial_t \hat{U}(t, t_0) = \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0), \quad \hat{\rho}_0 = \hat{\rho}(t_0) \\ S(t) &= -\text{Tr} \hat{\rho}(t) \ln \hat{\rho}(t) = -\text{Tr} \left\{ \hat{U} \hat{\rho}_0 \hat{U}^\dagger \hat{U} \ln \hat{\rho}_0 \hat{U}^\dagger \right\} = -\text{Tr} \left\{ \hat{U} \hat{\rho}_0 \ln \hat{\rho}_0 \hat{U}^\dagger \right\} \\ &= -\text{Tr} \left\{ \hat{U}^\dagger \hat{U} \hat{\rho}_0 \ln \hat{\rho}_0 \right\} = -\text{Tr} \left\{ \hat{\rho}_0 \ln \hat{\rho}_0 \right\} = S(t_0). \end{aligned}$$

Dabei wurde die Unitarität $\hat{U}^{-1} = \hat{U}^\dagger$ genutzt, sowie die Invarianz der Spur unter zyklischer Vertauschung der Operatoren. Diese lässt sich einfach zeigen durch Einfügen von Einsen. Wir erhalten also, dass die Entropie zu einem späteren Zeitpunkt dieselbe ist wie zum Anfangszeitpunkt. Analog kann man die Rechnung bei t beginnen und dann rückwärts bis nach t_0 propagieren (Unitäre Zeitentwicklung!) und findet hier ebenso Entropieerhaltung.

Wir erwarten also, dass $\frac{dS}{dt} > 0$, nur bei einer irreversiblen Dynamik auftreten kann. Solch eine “Dynamik” kann gegeben sein durch Prozesse wie statistische Mittelung, “Vergröberung” (o. *coarse graining*) der mikroskopischen Dynamik (z.B. durch Mittelung über zufällige Einflüsse der Umgebung, d.h. gemittelte Anfangsbedingungen, Kräfte). Der Beweis hierfür lässt sich nur im Rahmen konkreter Nichtgleichgewichtstheorien führen, z.B. kinetischer Theorie (Boltzmanns H-Theorem), s. z.B. [Bonitz, 2016].

3.4 Mikrokanonische Entropie des idealen Gases. Gibbs-Paradoxon

Als erstes und repräsentatives Beispiel für ein Vielteilchensystem im mikrokanonischen Ensemble betrachten wir ein ideales nichtentartetes Gas, für das wir die Entropie berechnen wollen.

3.4.1 Kopplungs- und Entartungsparameter

Dieses wichtige Modellsystem ist durch folgende Eigenschaften bestimmt:

1. Die *Wechselwirkung* zwischen den einzelnen Teilchen ist vernachlässigbar, d.h. der *Kopplungsparameter* verschwindet:

$$\Gamma_{\text{cl}} := \frac{|\langle \hat{V} \rangle|}{\langle \hat{T} \rangle} \ll 1, \quad (3.8)$$

wobei $\hat{V}$ die Wechselwirkungsenergie pro Teilchen und $\hat{T}$ die kinetische Energie pro Teilchen bezeichnen. Für ein klassisches System ist $\langle \hat{T} \rangle \sim k_B T$ (dies zeigen wir im nächsten Kapitel). Die mittlere Wechselwirkungsenergie ist bestimmt

durch die Abstandsabhängigkeit der Paarwechselwirkung. Für das Beispiel geladener Teilchen (Coulomb-Wechselwirkung) ist $\langle \hat{V} \rangle \sim \frac{1}{\bar{r}} \sim n^{1/3}$, wobei $\bar{r}$ der mittlere Abstand zweier Teilchen ist. Für den klassischen Kopplungsparameter (3.8) geladener Teilchen gilt also $\Gamma_{\text{cl}} \sim \frac{n^{1/3}}{T}$.

2. *Quanteneffekte* sind vernachlässigbar, wenn der sog. *Entartungsparameter* verschwindet:

$$\chi := n\Lambda_{\text{th}}^3 \ll 1, \quad (3.9)$$

wobei wir die DeBroglie-Wellenlänge, h/p , für den Fall eines idealen klassischen Gases im thermodynamischen Gleichgewicht unter Verwendung des mittleren thermischen Impulses, $p_{\text{th}} = (2\pi mk_B T)^{1/2}$, benutzen, was auf die *thermische DeBroglie-Wellenlänge* führt:

$$\Lambda_{\text{th}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}},$$

Warum die Relation (3.9) gleichbedeutend mit klassischem Verhalten ist, kann man leicht ersehen: dazu rechnen wir die dort eingehenden Größen in Längen um: da $n \sim \bar{r}^{-3}$, entspricht der Entartungsparameter $\chi \sim (\Lambda_{\text{th}}/\bar{r})^3$. Klassisches Verhalten ($\chi \ll 1$) liegt vor, wenn der mittlere Teilchenabstand viel größer ist als die quantenmechanische Ausdehnung Λ der Teilchen (siehe Dichtematrix des homogenen Gases, Übungsaufgabe). Umgekehrt bedeutet $\Lambda \gtrsim \bar{r}$ (also $\chi \gtrsim 1$) einen starken Überlapp der Wellenfunktionen der Teilchen, wodurch Quanteneffekte wichtig werden⁹.

Aufgabe: Berechnen Sie Γ_{cl} und χ für ein homogenes Elektronengas und zeichnen Sie in der $\ln n$ – $\ln T$ -Ebene Linien konstanter Werte von Γ_{cl} und χ (0.1, 1.0, 10.0) ein.

3.4.2 Mikrokanonische Zustandssumme und Entropie des idealen schwach entarteten Gases

Wir betrachten ein schwach gekoppeltes ($\Gamma \ll 1$) und schwach entartetes ($\chi \ll 1$) Vielteilchensystem. Der quantenmechanische Überlapp der Teilchen ist also gering, so dass Verschränkung und Spin-Effekte keine Rolle spielen. Zur Berechnung der mikrokanonischen Zustandssumme müssen wir alle Mikrozustände zählen, deren Energie in einem vorgegebenen Intervall $[E - \Delta E, E]$ liegt. Hierzu definieren wir uns eine Hilfsgröße Φ :

$$\Phi(E, V, N) = \sum_j \Theta(E - E_j).$$

$\Phi(E, V, N)$ beschreibt also die Anzahl der Zustände mit einer Energie kleiner als E . Damit schreibt sich die mikrokanonische Zustandssumme elegant als

$$Z_\mu(E, V, N) = \Phi(E, V, N) - \Phi(E - \Delta E, V, N).$$

⁹und damit u.a. auch Spin-Effekte, wodurch es auch zu unterschiedlichen thermodynamischen Eigenschaften von Bosonen und Fermionen kommt. Dies untersuchen wir später, in Kap. VI.

Im quantenmechanischen Potentialkasten¹⁰ schreiben wir nun¹¹

$$\Phi(E, V, N) = \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \dots \sum_{n_{3N}=1}^{\infty} \Theta \left[E - \sum_{j=1}^{3N} \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n_j^2 \right], \quad (3.10)$$

wobei die Summe in der Theta-Funktion die $3N$ Energie-Beiträge der N Teilchen im 3-dimensionalen Kastenpotential (Box) beschreibt. Liegen die Energien sehr dicht im Vergleich zur Größe der Energiekugel, so ist diese Summe gut durch einen Integralausdruck genähert, welcher einfacher zu behandeln ist. Für diesen Übergang ersetzen wir (man überlege sich, woher der Faktor kommt, Stichwort Zustandsdichte)

$$\sum_{n_i=1}^{\infty} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dp_i \frac{L}{\pi \hbar}.$$

Damit ergibt sich

$$\Phi(E, V, N) = \frac{1}{2^{3N}} \frac{V^N}{(\hbar \pi)^{3N}} \int dp_1 \dots \int dp_{3N} \Theta \left[2mE - \sum_{j=1}^{3N} p_j^2 \right].$$

Die Integrale beschreiben gerade das Volumen einer $3N$ -dimensionalen Kugel mit Radius $R = \sqrt{2mE}$. Dieses Volumen ist für geradzahliges¹² N gegeben durch

$$V_{3N}(R) = \frac{\pi^{3N/2}}{\frac{3N}{2} \Gamma(\frac{3N}{2})} R^{3N},$$

mit der Γ -Funktion, die die Funktionalgleichung $\Gamma(z+1) = z \cdot \Gamma(z)$ erfüllt und mit speziellen Werten $\Gamma(0.5) = \sqrt{\pi}$ und $\Gamma(n+1) = n!$. Damit ergibt sich

$$\Phi(E, V, N) = \frac{V^N}{(2\pi \hbar)^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{3N/2} \frac{(2mE)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)},$$

sodass wir finden

$$\Phi(E - \Delta E, V, N) = \Phi(E, V, N) \left(\frac{E - \Delta E}{E} \right)^{3N/2}.$$

Der hintere Faktor geht für $N \rightarrow \infty$ gegen 0 (man zeige dies explizit!), damit ist im thermodynamischen Limes dieser Term vernachlässigbar, und wir erhalten unsere Zustandssumme als

$$Z_0(E, V, N) \approx \Phi(E, V, N) = \frac{V^N}{(2\pi \hbar)^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{3N/2} \frac{(2mE)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)}. \quad (3.11)$$

Wir schreiben die Gammafunktion um:

$$\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) = (3N/2)! \approx \left(\frac{3N}{2}\right)^{3N/2} \frac{1}{e^{3N/2}},$$

¹⁰Aufgabe: Man formuliere die Schrödingergleichung für ein System von N nichtwechselwirkenden Teilchen in einem 3D Potentialkasten und bestimme die Eigenfunktionen und Energie-Eigenwerte.

¹¹Wir werden weiter unten sehen, dass dieser Ausdruck nicht vollständig ist. Man überlege, was fehlerhaft sein könnte.

¹²Es existiert eine ähnliche Formel für ungerades N , aber ebenfalls mit $V_{3N} \sim R^{3N}$.

wo wir den Wurzelterm weggelassen haben, da wir nun den Logarithmus bilden, und dieser dort vernachlässigbar wird:

$$\frac{S_0}{k_B} = \ln Z_0(E, V, N) \approx N \left\{ \frac{3}{2} + \ln \frac{V}{h^3} \left(\frac{4\pi m}{3} \frac{E}{N} \right)^{\frac{3}{2}} \right\}, \quad (3.12)$$

und auch die $+1$ im Argument der Gammafunktion haben wir vernachlässigt. Dies ist unser Ergebnis für die Entropie eines idealen Gases. Wie wir allerdings sehen werden, ist dies noch nicht das Endresultat.

Diskussion: Wir erwarten, dass $S = N \cdot s(E/N, V/N)$ eine extensive Größe und s eine intensive Größe ist, wobei letztere nur abhängig von anderen intensiven Größen ist. An unserem Resultat kann man bereits erkennen, dass dies nicht der Fall ist. Dazu müsste das Volumen auch nur in der Kombination V/N auftreten, genau wie bei der vorliegenden Kombination E/N . Dies ist ein fundamentales Problem des gefundenen Ergebnisses, das wir später korrigieren werden. Aus diesem Grund verwenden wir für die Zustandssumme (3.11) und die Entropie (3.12) die temporären Bezeichnung Z_0 und S_0 . Ein Beispiel, bei dem sich dieses Problem besonders deutlich äußert, ist das *Gibbssche Paradoxon*.

3.4.3 Gibbssches Paradoxon

Wir betrachten ein isoliertes System idealer Teilchen in zwei benachbarten Boxen A und B , die durch eine Wand getrennt sind. In beiden Systemen herrsche jeweils die selbe Temperatur T , und derselbe Druck p . Die Boxen enthalten N_A (N_B) Teilchen, die die Volumina V_A bzw. V_B einnehmen. Wir untersuchen nun die Durchmischung nach Entfernung der Wand. Im Endzustand liegen nun die Teilchenzahlen N_A und N_B im Volumen $V_A + V_B$ vor. Wir möchten nun die Entropien vorher (1) und nachher (2) berechnen und daraus ihre Differenz, $\Delta S_0 = S_0^{(2)} - S_0^{(1)}$ (die *Mischungsentropie*), untersuchen.

Sowohl vorher als auch nachher liegt ein thermodynamisches Gleichgewicht vor, für das das mikrokanonische Ensemble zutrifft. Wir nutzen, dass die Energie eines idealen Gases gegeben ist durch¹³ $E = \frac{3}{2} N k_B T$. Die Entropie ist additiv, so dass wir erhalten

$$\begin{aligned} S_0^{(1)} &= S_0^{(1)}(T, V_A, N_A) + S_0^{(1)}(T, V_B, N_B), \\ S_0^{(2)} &= S_0^{(2)}(T, V_A + V_B, N_A) + S_0^{(2)}(T, V_A + V_B, N_B). \end{aligned}$$

Damit steigt die Entropie durch den Misch-Prozess an:

$$\Delta S_0 = N_A \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + N_B \ln \frac{V_A + V_B}{V_B} > 0. \quad (3.13)$$

Dies war zu erwarten, denn es handelt sich um einen irreversiblen Prozess (ähnlich wie bei unserem Beispiel mit der Diffusion), der zu einem wahrscheinlicheren Zustand strebt.

Gibbs-Paradoxon: Nun betrachten wir folgenden Spezialfall: was passiert, wenn Sorte B und Sorte A identisch sind? Die Rechnung läuft dann völlig analog und man erhält dasselbe Resultat (3.13) –in den Endformeln ist nur N_B durch N_A zu ersetzen:

¹³Das zeigen wir in Kürze.

$\Delta S_0 > 0$, obwohl das System natürlich bereits zu Beginn durchmischt ist (Man stelle sich vor, man füge die Wand wieder ein).

Lösung des Gibbs-Paradoxons. Wir finden nun die Ursache dieses Paradoxons, sowie der Abweichung von der erwarteten Abhängigkeit der Entropiedichte $s_0 = S_0/N$ von ausschließlich intensiven Größen. Wir kehren zurück zur Berechnung der Zustandssumme: Der Ausdruck (3.10) für Φ enthält N Summen über $n_l = \{n_{lx}, n_{ly}, n_{lz}\}$ für alle Teilchen, welche auch Mehrfachzählungen enthalten, die durch Vertauschung auftreten: Ist Teilchen l im Zustand n_l und Teilchen p im Zustand n_p , so besitzt der Zustand, bei dem beide Teilchen ihre Quantenzahlen tauschen, dieselbe Energie und taucht ebenfalls in der Zustandssumme auf. Sind die Teilchen aber ununterscheidbar, so beschreiben beide Situationen denselben μ -Zustand, und dieser μ -Zustand wird zweimal gezählt. Insgesamt existieren bei N Teilchen $N!$ mögliche Vertauschungen der Teilchenindizes (bzw. der Quantenzahlen). Die korrekte Zustandssumme, die nur physikalisch verschiedene Mikrozustände enthält, ist also um einen Faktor $1/N!$ reduziert. Da die Entropie im Wesentlichen durch einen Logarithmus gegeben ist, wird aus dem Faktor $1/N!$ in Φ in der Entropie ein additiver Beitrag, den wir mit S_{SYM} bezeichnen. Wir schreiben damit

$$S_\mu(E, V, N) = S_0(E, V, N) + S_{\text{SYM}}(N),$$

mit $S_{\text{SYM}}/k_B = -\ln(N!) \approx -\ln(N/e)^N = -N \ln(N) + N$ (Stirlingformel). Damit folgt für die Gesamtentropie **die korrigierte Formel**

Gesamtentropie des homogenen idealen Gases ohne Spin

$$\frac{1}{k_B} S_\mu(E, V, N) = \ln Z_\mu(E, V, N) = N \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{N} \frac{1}{h^3} \left(\frac{4\pi m E}{3 N} \right)^{3/2} \right] \right\} \quad (3.14)$$

Diese Formel hat die korrekte Struktur einer extensiven Größe: $S_\mu(E, V, N) = N \cdot s_\mu(E/N, V/N)$. Es lässt sich darüber hinaus leicht nachrechnen, dass dieses Ergebnis auch das Gibbs-Paradoxon löst.

Aufgabe: Man zeige, dass die mikrokanonische Entropie (3.14) im Fall identischer Teilchen $A \equiv B$, zu einer Mischungsentropie von 0 führt und das Gibbs-Paradoxon löst.

3.4.4 Thermodynamische Funktionen des idealen Gases im Mikrokanonischen Ensemble

In diesem Kapitel diskutieren wir die Information, die in der Entropie enthalten ist. Dazu verwenden wir das gefundene Resultat S_μ , Glg. (3.14), für das ideale Gas mit all seinen Abhängigkeiten von den Parametern E, V, N . Wir berechnen das vollständige Differential

$$dS_\mu(E, V, N) = \left. \frac{\partial S_\mu}{\partial E} \right|_{V, N} dE + \left. \frac{\partial S_\mu}{\partial V} \right|_{E, N} dV + \left. \frac{\partial S_\mu}{\partial N} \right|_{E, V} dN.$$

Für das ideale Gas finden wir aus Glg. (3.14)

$$\begin{aligned}\frac{\partial S_\mu}{\partial E}\Big|_{V,N} &= Nk_B \frac{3}{2} \frac{1}{E} := \frac{1}{T}, \\ \frac{\partial S_\mu}{\partial V}\Big|_{E,N} &= Nk_B \frac{1}{V} := \frac{p}{T}, \\ \frac{\partial S_\mu}{\partial N}\Big|_{E,V} &= k_B \ln \left[\frac{V}{N} \frac{1}{h^3} \left(\frac{4\pi m E}{3} \frac{1}{N} \right)^{3/2} \right] = -k_B \ln \chi := -\frac{\mu}{T}.\end{aligned}\quad (3.15)$$

Die jeweils letzten Ausdrücke haben wir durch den Vergleich mit der Thermodynamik identifiziert¹⁴, unter der Annahme, dass beide Ausdrücke für die Entropie und die Koeffizienten vor den partiellen Ableitungen äquivalent sind:

$$dS_{\text{TD}} = \frac{1}{T_{\text{TD}}} (dU + p_{\text{TD}} dV - \mu_{\text{TD}} dN). \quad (3.16)$$

Aus diesen Ausdrücken finden wir sofort die bekannten Formeln für die Energie, den Druck und das chemische Potential des klassischen idealen Gases:

$$E = \frac{3}{2} Nk_B T, \quad (3.17)$$

$$pV = Nk_B T, \quad (3.18)$$

$$\mu = k_B T \ln \chi, \quad (3.19)$$

wobei χ der Entartungsparameter (3.9) ist. Hier ist Gleichung (3.18) die bekannte *Zustandsgleichung*, sowie Gleichung (3.17) die *kalorische Zustandsgleichung* des idealen Gases.

Aufgabe: Man leite das Ergebnis (3.15) für die Ableitung der Entropie nach N her und zeige, dass sich das Resultat, wie angegeben, durch den Entartungsparameter ausdrücken lässt. Untersuchen Sie das Vorzeichen von μ , Glg. (3.19).

3.4.5 Allgemeiner Zusammenhang zwischen Mikrokanonischer Zustandssumme und Thermodynamischen Funktionen. Temperatur. Operatoren des Drucks und des chemischen Potentials

Obige Relationen, die wir für das ideale Gas gefunden haben, nehmen wir nun als Grundlage, um Temperatur, Druck, und chemisches Potential für beliebige Systeme¹⁵

¹⁴Wir verwenden hier die *Gibbssche Fundamental-Gleichung* (3.16), die enie Kombintation des ersten und zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik ist, die wir in Kapitel IV. herleiten werden. Auch verwenden wir die in der Thermodynamik übliche Abkürzung U für die *innere Energie*, die wir im nächsten Kapitel diskutieren werden.

¹⁵Wir behalten den Subscript μ für das Mikrokanonische Ensemble bei, er impliziert jetzt aber nicht mehr das ideale Gas.

zu definieren und in Beziehung zum Hamilton-Operator zu setzen:

$$\begin{aligned}
S_\mu(E, V, N) &= k_B \ln Z_\mu(E, V, N) \\
\frac{1}{k_B T} &= \frac{\partial}{\partial E} \ln Z_\mu \Big|_{V, N} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial}{\partial E} S_\mu(E, V, N) \Big|_{V, N} \\
\frac{p}{k_B T} &= \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_\mu \Big|_{E, N} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial}{\partial V} S_\mu(E, V, N) \Big|_{E, N} \\
-\frac{\mu}{k_B T} &= \frac{\partial}{\partial N} \ln Z_\mu \Big|_{E, V} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial}{\partial N} S_\mu(E, V, N) \Big|_{E, V}.
\end{aligned}$$

Hat man Kenntnis über die Zustandssumme, kann man also diese Größen, auch ohne die Entropie zu kennen, berechnen. Wir drücken diese Größen als Erwartungswerte quantenmechanischer Operatoren aus. Dazu setzen wir formal

$$\begin{aligned}
\hat{\mu} &= \frac{\partial \hat{H}}{\partial N} \Big|_{E, V}, \quad \mu := \langle \hat{\mu} \rangle_\mu = \text{Tr } \hat{\mu} \hat{\varrho}^\mu, \\
\hat{p} &= -\frac{\partial \hat{H}}{\partial V} \Big|_{E, N}, \quad p := \langle \hat{p} \rangle_\mu = \text{Tr } \hat{p} \hat{\varrho}^\mu,
\end{aligned}$$

wobei die Spur mit Eigenzuständen $|k\rangle$ des Hamiltonoperators zu berechnen ist. Wir überprüfen, ob diese Definitionen sinnvoll sind:

$$\begin{aligned}
\frac{p_{\text{TD}}}{k_B T_{\text{TD}}} &= \frac{\partial \ln Z_\mu}{\partial V} \Big|_{E, N} = \frac{1}{Z_\mu} \frac{\partial}{\partial V} \sum_k \Delta[E - E_k(V, N)] \\
&= \frac{1}{Z_\mu} \sum_k \left(-\frac{\partial E_k}{\partial V} \right) \frac{\partial}{\partial E} \Delta(E - E_k) \\
&\approx \frac{1}{Z_\mu} \frac{\partial}{\partial E} \sum_k \left(-\frac{\partial E_k}{\partial V} \right) \cdot \Delta(E - E_k) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{N}\right) \\
&= \frac{1}{Z_\mu} \frac{\partial}{\partial E} \sum_k p_{kk} \varrho_k^\mu \cdot Z_\mu.
\end{aligned} \tag{3.20}$$

Dabei wurde die Kettenregel $\partial_V = (\partial_V E_k) \partial_{E_k}$ genutzt sowie $\partial_{E_k} \approx -\partial_E$. Im letzten Schritt wurden die Diagonalelemente $-\frac{\partial E_k}{\partial V} = p_{kk}$ des Druckoperators definiert, sowie $\Delta(E - E_k) = \varrho_k^\mu Z_\mu$ ersetzt. ϱ_k^μ hat hier die Bedeutung einer Wahrscheinlichkeit für den Eigenzustand $|k\rangle$ des Hamiltonoperators. Wir fassen dies zusammen und erhalten

$$\begin{aligned}
\frac{p_{\text{TD}}}{k_B T_{\text{TD}}} &= \frac{1}{Z_\mu} \frac{\partial}{\partial E} \langle \hat{p} \rangle_\mu \cdot Z_\mu = \langle \hat{p} \rangle_\mu \frac{\partial \ln Z_\mu}{\partial E} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{N}\right) \\
&= \frac{\langle \hat{p} \rangle_\mu}{k_B T_{\text{TD}}}.
\end{aligned}$$

Damit erhalten wir $p_{\text{TD}} = \langle \hat{p} \rangle_\mu$, was wir zeigen wollten. In Glg. (3.20) gingen in der Rechnung nur die Diagonalelemente des Druckoperators, p_{kk} , in der Energiebasis ein. Wir überprüfen nun, dass dies auch ausreicht:

$$\begin{aligned}
\hat{p} &= -\frac{\partial \hat{H}}{\partial V}, \\
\langle k | \hat{p} | k' \rangle &= -\langle k | \partial_V \hat{H} | k' \rangle = -\frac{\partial E_k}{\partial V} \delta_{kk'}.
\end{aligned}$$

Damit reichten die genutzten (diagonalen) Matrixelemente aus, um den Operator darzustellen.

Analog können wir vorgehen, um zu bestätigen, dass der Operator des chemischen Potentials gegeben ist durch

$$\hat{\mu} = \frac{\partial \hat{H}}{\partial N} = \hat{H}(N+1) - \hat{H}(N).$$

Durch die rechte Seite wird ausgedrückt, dass nur ganzzahlige N physikalisch sinnvoll sind. Das Ergebnis der Ableitung ist

$$\frac{\partial \ln Z_\mu}{\partial N} \approx -\frac{\partial \ln Z_\mu}{\partial E} \langle \hat{\mu} \rangle_\mu, \quad \langle \hat{\mu} \rangle_\mu = \sum_k \mu_{kk} \hat{\varrho}_k^\mu.$$

Dabei gilt analog $\mu_{kk'} = [E_k(N+1) - E_k(N)] \delta_{kk'}$.

Bemerkung: Der Operator $\hat{\mu}$ ist nur über die Matrixelemente definierbar, da $\partial_N \hat{H}$ Hilberträume verschiedener Größe miteinander verknüpft.

Zusammenfassung: Für das mikrokanonische Ensemble gilt allgemein die *Gibbs'sche Fundamentalgleichung*

$$\frac{dS_\mu(E, V, N)}{k_B} = \frac{\partial \ln Z_\mu}{\partial E} \{dE + \langle \hat{p} \rangle_\mu dV - \langle \hat{\mu} \rangle_\mu dN\} = \frac{dS_{\text{TD}}}{k_B}, \quad (3.21)$$

wenn wir die entsprechenden thermodynamischen Größen wie folgt einführen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_B T_{\text{TD}}} &= \frac{\partial \ln Z_\mu}{\partial E}, \\ p_{\text{TD}} &= \langle \hat{p} \rangle_\mu = \sum_k p_{kk} \varrho_k^\mu = \text{Tr } \hat{p} \hat{\varrho}^\mu, \\ \mu_{\text{TD}} &= \langle \hat{\mu} \rangle_\mu = \sum_k \mu_{kk} \varrho_k^\mu = \text{Tr } \hat{\mu} \hat{\varrho}^\mu. \end{aligned}$$

Damit ist es uns gelungen, die thermodynamischen Größen mikroskopisch zu begründen, und zwar für ein beliebiges System mit Wechselwirkung. Die Resultate sind gültig im thermodynamischen Limes, in welchem zusätzlich vorhandene Terme, die von der Ordnung $\mathcal{O}(1/N)$ sind, verschwinden. Die Gibbssche Fundamentalgleichung (3.29) lässt sich umformen in eine Beziehung zwischen allen relevanten Energiebeiträgen und ist damit die mikroskopische Grundlage für den Energieerhaltungssatz in der Statistischen Physik bzw. den ersten Hauptsatz der Wärmelehre.

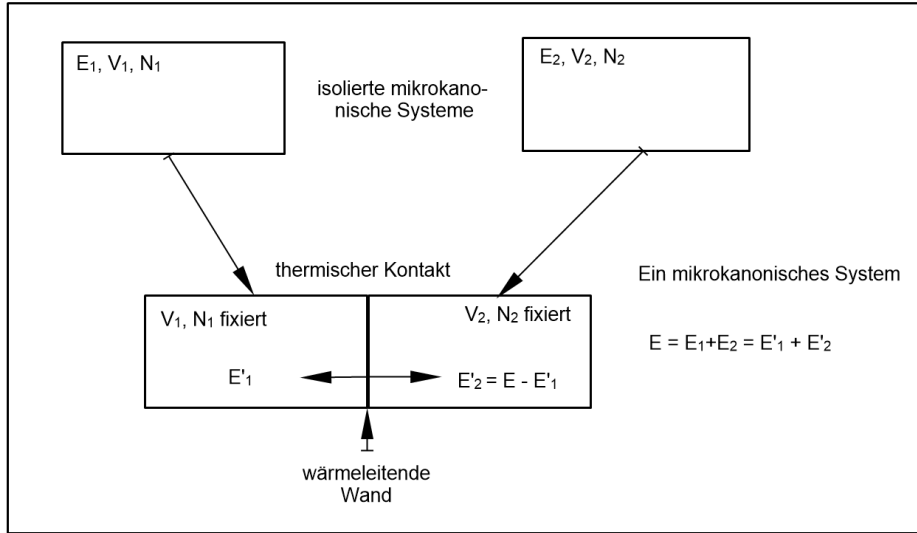


Abbildung 3.5: Zwei mikrokkanonische Systeme (oben) werden in thermischen Kontakt gebracht und gehen in ein einheitliches mikrokkanonisches System über. Dabei ändert sich nur die Energie in den beiden Teilen, bei fixierter Gesamtenergie. Volumina und Teilchenzahlen bleiben fixiert. Ein stabiles Gleichgewicht (Maximum der Entropie) ist erreicht, wenn sich gleiche Temperaturen eingestellt haben, s. Rechnung.

3.5 Systeme mit thermischem Kontakt. Temperatur. Kanonisches Ensemble

3.5.1 Systeme mit thermischem Kontakt. Temperatur

Wir untersuchen nun einige Eigenschaften von Systemen im thermischen Kontakt, d.h. Energieaustausch zwischen beiden Teilsystemen sei möglich, Teilchenaustausch oder Deformationen (Volumenänderung) hingegen nicht. Auch mögen äußere Felder keine Rolle spielen. Zur Illustration betrachten wir das Beispiel von zwei isolierten Teilsystemen, s. Abb. 3.5. Bei thermischem Kontakt, z.B. durch eine wärmeleitende Wand, tauschen beide Teile nur Energie aus. Die Frage lautet dann: was ist der *stabile Endzustand* (der neue Gleichgewichtszustand), der sich spontan einstellt? Mathematisch bedeutet das, die *Entropie zu maximieren bezüglich des einzigen offenen Parameters*, durch den sich die End-Mikrozustände unterscheiden – die Verteilung der Energie auf beide Systemteile, bei fixierten Teilchenzahlen, Teilvolumina und Gesamtenergie. Das heißt, es gilt

$$E_1 + E_2 = E \equiv E'_1 + E'_2$$

so dass nur E'_1 zu bestimmen ist, da dann auch $E'_2 = E - E'_1$ festgelegt ist. Durch die Definition der Entropie lässt sich diese Frage direkt lösen: Wir maximieren die Gesamtentropie, S_{12} bezüglich E'_1 :

$$\begin{aligned} S_{12} &= S_1(E'_1, V_1, N_1) + S_2(E - E'_1, V_2, N_2) \rightarrow \text{Max}, \\ 0 &\equiv \frac{\partial S_{12}}{\partial E'_1} \Big|_{V_1, N_1, V_2, N_2, E} = \frac{\partial S_1}{\partial E'_1} \Big|_{V_1, N_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E'_1} \Big|_{V_2, N_2, E} \\ &= \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}, \quad \text{mit der Definition} \quad \frac{1}{T} := \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{V, N}, \end{aligned} \quad (3.22)$$

wobei der Vorzeichenwechsel in Glg. (3.22) aus dem Übergang von der Differentiation nach E'_2 auf E'_1 resultiert. Aus Glg. (3.22) folgt sofort, dass Gleichgewicht zwischen beiden Teilsystemen dann erreicht ist, wenn sie gleiche Temperaturen aufweisen, wobei die (inverse) Temperatur über die Ableitung der Entropie nach der Gesamtenergie definiert ist.

Aus diesem Resultat ziehen wir eine Reihe wichtiger Schlussfolgerungen:

- (i) Da die Wahl der Teilsysteme in Abb. 3.5 völlig beliebig war, lässt sich die Prozedur beliebig erweitern. Für den Fall von 3 Teilsystemen A, B, C sollte aus $T_A = T_C$ und $T_B = T_C$ auch $T_A = T_B$ folgen, und analog in einer noch größeren Zahl von (willkürlich ausgewählten) Teilen – die Temperatur in allen Systemteilen ist im Gleichgewicht gleich. Die Allgemeingültigkeit dieses statements im TD Gleichgewicht ist eine Hypothese, die die Aussage des **“0. Hauptsatzes”** der Wärmelehre bildet¹⁶.
- (ii) Bemerkung: $\beta = \frac{1}{k_B T}$ hat die Dimension 1/Energie, was man sich leicht entweder anhand der Dimension von k_B verdeutlicht, oder anhand des Boltzmannfaktors $e^{-E/k_B T}$, bei dem der Exponent einheitenlos sein muss.
- (iii) Aus der Beziehung $S \sim \ln(Z)$ lassen sich weitere Schlussfolgerungen ziehen: Wenn das Energiespektrum nach oben unbeschränkt ist (z.B. bei den Translationsfreiheitsgraden), so finden wir

$$\frac{1}{T} = k_B \frac{\partial}{\partial E} \ln Z > 0,$$

die Temperatur ist also positiv.

- (iv) Analog können *Negative absolute Temperaturen* auftreten, wenn das Energiespektrum von oben beschränkt ist:

Beispiel: ortsfeste Spins (z.B. im Festkörper) im B -Feld, 2 Teilchen:

$$\begin{cases} E(\uparrow) &= \frac{1}{2} \\ E(\downarrow) &= -\frac{1}{2} \end{cases} \xrightarrow{N=2} \begin{cases} \downarrow\downarrow, & -1 \\ \uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow & 0 \\ \uparrow\uparrow, & 1 \end{cases}$$

Mit Anwachsen der Energie erhöht sich zunächst die Zahl der Mikro-Zustände von 1 auf 2, wobei die Temperatur positiv ist. Gleichzeitig finden wir, dass die Temperatur auch negativ werden kann für Energien in der Nähe von Null: dort nimmt die Zahl der Mikrozustände von 2 auf 1 ab. Dieses Beispiel kann auch direkt auf makroskopische N -Teilchen-Systeme verallgemeinert werden. Solche Situationen können experimentell bei hohen Energien realisiert werden. Negative absolute Temperaturen (die durchaus in der aktuellen Forschung untersucht werden) sind also nichts Unphysikalisches, sondern eine Folge unserer Definition und eine Eigenschaft der Zustandssumme.

- (v) Änderung der Entropie auf dem *Weg zum Gleichgewicht* für zwei Teilsysteme: Wir betrachten wieder das Beispiel aus Abb. 3.5 und die Änderung der Entropie,

¹⁶Diese Aussage gilt zusätzlich zum 1., 2. und 3. Hauptsatz, die wir in Kap. IV diskutieren werden.

wenn beide Systeme in Kontakt gebracht werden:

$$\begin{aligned} dS_{12} &= dS_1 + dS_2 = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \underbrace{dE_2}_{=-dE_1} \\ &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 > 0. \end{aligned}$$

Hieraus können wir schlussfolgern (für $T_1, T_2 > 0$), dass die *Energie stets vom wärmeren Teilsystem zum kälteren Teilsystem* fließt, denn für $T_1 > T_2 \Rightarrow \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} < 0 \Rightarrow dE_1 < 0$, d.h. System 1 verliert Energie. Für $T_2 < T_1$ gilt Analoges.

Beim Wärmeausgleich verliert das System mit der höheren Temperatur Entropie und die Entropie des anderen Systems steigt, allerdings überwiegt letzterer Prozess und insgesamt steigt die Entropie an.

(vi) Die Temperatur hängt direkt mit der Energie zusammen.

Beispiel ideales Gas. $\frac{E}{N} = \frac{3}{2} k_B T$

Derartige Stabilitätsbetrachtungen des GG-Zustandes bezüglich Störungen (Änderung eines Parameters) werden wir noch an vielen Stellen antreffen. Das Konzept der Entropie ist dafür sehr effektiv.

3.5.2 Herleitung des Kanonischen Dichteoperators

Wir betrachten nun, im Unterschied zu Abb. 3.5, eine asymmetrische Situation, die in Abb. 3.6 skizziert ist: Ein kleines System “S” sei im thermischen Kontakt mit der viel größeren Umgebung (oder auch “Thermostat”, “T”)¹⁷. Das Gesamtsystem T+S sei isoliert und mikrokanonisch, beschrieben mit den Parametern

$$\begin{aligned} N_T &\gg N_S, \\ V_T &\gg V_S, \\ T_T &\approx \text{const} \approx T_S = T, \end{aligned}$$

so dass wir für dieses die bekannten Resultate verwenden können. Die innere Energie des Systems, U_S , ist dabei nicht fixiert. Wir suchen nun nach der wahrscheinlichsten Energie-Verteilung für das kleine System, $P_S(U_S)$.

Das quantenmechanische Problem wird formuliert durch den Hamiltonoperator des Gesamtsystems

$$\hat{H} = \hat{H}_S + \hat{H}_T + \hat{H}_{ST},$$

wobei wir den letzten Term, der die Wechselwirkung beschreibt, im thermodynamischen Limes vernachlässigen, da er nur in der Nähe der Grenzregion relevant ist¹⁸. Wir suchen nun also gemeinsame Eigenzustände von $\hat{H}_S$ und $\hat{H}_T$. Unter der gut gerechtfertigten Annahme, dass diese beiden Operatoren kommutieren, finden wir gemeinsame Eigenzustände durch einen Produktansatz:

$$\begin{aligned} |\Psi_{ST}^{ij}\rangle &\approx |\Psi_S^i\rangle |\Psi_T^j\rangle, \quad |\Psi_S^i\rangle \in \mathcal{H}_S, \quad |\Psi_T^j\rangle \in \mathcal{H}_T, \quad \mathcal{H} = \mathcal{H}_S \otimes \mathcal{H}_T, \\ \hat{H} |\Psi_{ST}^{ij}\rangle &\approx (E_S^i + E_T^j) |\Psi_{ST}^{ij}\rangle \end{aligned}$$

¹⁷Man überlege sich Beispiele.

¹⁸Das setzt voraus, dass die Teilchenzahl im System S hinreichend groß ist, da die Rolle von Oberflächenbeiträgen mit $N^{-1/3}$ verschwindet.

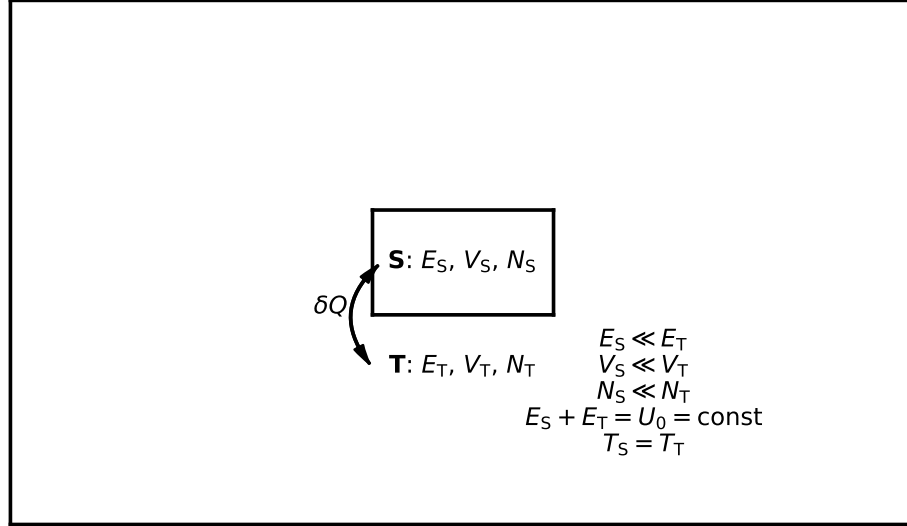


Abbildung 3.6: Die der kanonischen Verteilung zugrunde liegende Situation: Ein kleines System „S“ steht im thermischen Kontakt mit einem (viel größeren) Thermostat „T“. Die Gesamtenergie ist fixiert, im thermodynamischen Gleichgewicht haben beide Teilsysteme dieselbe Temperatur, s. Abschnitt 3.5.1. Nun sind aber verschiedene Energieaufteilungen auf „S“ und „T“ möglich, welche verschieden oft auftreten. Die Wahrscheinlichkeit verschiedener Energien im System „S“ unter diesen Bedingungen wird beschrieben durch die kanonische Verteilung.

Dabei gilt für alle Mikrozustände $|\Psi_{ST}^{ij}\rangle$ mit den Quantenzahlen (i, j) :

$$E^{ij} = E_S^i + E_T^j = U_0 = \text{const.}$$

Die Dichtematrix des Gesamtsystems im Gleichgewicht (mikrokanonisch) ist diagonal,

$$\langle ij | \hat{\rho}^{ST}(U_0) | i'j' \rangle = \rho_{ij}^{ST}(U_0) \delta_{ii'} \delta_{jj'},$$

mit den Diagonaleinträgen

$$\varrho_{ij}^{ST}(U_0) = P_{ij}^{ST}(U_0) = \frac{1}{Z^{ST}(U_0)} \Delta[U_0 - E^{ij}],$$

wobei alle Mikrozustände mit Energie $E^{ij} \in [U_0, U_0 + \Delta E]$ mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten und ihre Zahl durch Z^{ST} gegeben ist.

Wir berechnen nun den Dichteoperator des (kleinen) Systems. Dazu berechnen wir die **Teilspur** über die Zustände des Thermostaten:

$$\begin{aligned} \hat{\varrho}^S(U_0) &= \text{Tr}_T \hat{\varrho}^{ST}(U_0) \\ \varrho_i^S(U_0) &= \sum_j \langle ij | \hat{\varrho}^{ST}(U_0) | ij \rangle = \sum_j P_{ij}^{ST}(U_0). \end{aligned}$$

Wir definieren die Zustandssumme des Thermostats, $Z^T(E) = \sum_j \Delta[E - E_T^j]$. Damit können wir den letzten Ausdruck umschreiben als

$$\begin{aligned} \varrho_i^S(U_0) &= \frac{1}{Z^{ST}(U_0)} \sum_j \Delta[U_0 - E_S^i - E_T^j] \\ &= \frac{Z^T(U_0 - E_S^i)}{Z^{ST}(U_0)} \end{aligned}$$

Wir drücken nun Z durch die Entropie aus, wofür wir nutzen $\frac{S_\mu}{k_B} = \ln Z_\mu$, und erhalten

$$\varrho_i^S(U_0) = \frac{e^{\frac{1}{k_B} S_\mu^T(U_0 - E_S^i)}}{e^{\frac{1}{k_B} S_\mu^T(U_0)}},$$

und verwenden des weiteren $S^{\text{ST}}(U_0) = S^S(U_S) + S^T(U_T)$, mit $U_0 = U_S + U_T$ sowie $U_S \ll U_T$ und $|U_S - E_S^i| \ll U_T$. In diesen zusätzlich angenommenen Relationen steckt die Annahme darüber, dass der Thermostat sehr viel größer ist als das System S . Wir entwickeln daher

$$S^T(U_S + U_T - E_S^i) \approx S^T(U_T) + \frac{\partial S^T(U_T)}{\partial U_T} \cdot (U_S - E_S^i) + \dots,$$

und nutzen jetzt $dS^T = \frac{1}{T_T} dU_T$, wobei wir annehmen, dass $dV = dN = 0$, und finden

$$S^T(U_S + U_T - E_S^i) \approx S^T(U_T) + \frac{1}{T}(U_S - E_S^i) + \mathcal{O}\left\{\left(\frac{N_S}{N_T}\right)^2\right\}.$$

Damit können wir nun die Zustandssummen einfach berechnen und erhalten

$$\varrho_i^S(U_0) = \frac{e^{\frac{S^T}{k_B}(U_T)} \cdot e^{\frac{1}{k_B T}(U_S - E_S^i)}}{e^{\frac{S^T}{k_B}(U_T)} \cdot e^{\frac{S^S}{k_B}(U_S)}},$$

wobei sich die beiden ersten Exponenten im Zähler und Nenner kürzen lassen. Damit verschwinden alle Abhängigkeiten vom Thermostaten, und ϱ_i^S hängt nur noch von System-Parametern ab, wie wir es angestrebt hatten. Der Einfluss des Thermostaten ist nur noch implizit vorhanden – über die veränderte Abhängigkeit von der Systemenergie.

Wir führen nun eine neue Abkürzung ein: $F = U - TS$ ist die **freie Energie**. Somit finden wir die kanonische Dichtematrix des (kleinen) Systems S , für die wir eine neue Bezeichnung einführen, die die verbliebenen Abhängigkeiten widerspiegelt, $\rho_i^S \rightarrow \rho_i^K(T, V, N)$:

$$\rho_i^K(T, V, N) = e^{\beta(F - E_i)} = \frac{1}{Z^K} e^{-\beta E_i}. \quad \textbf{kanonische Dichtematrix}$$

Dabei definieren wir die kanonische Zustandssumme Z^K als

$$Z^K(T, V, N) = \sum_i e^{-\beta E_i} = e^{-\beta F}, \quad \textbf{kanonische Zustandssumme}$$

welche die Verteilung normiert: $\text{Tr } \hat{\rho}^K = \sum_i \rho_i^K = 1$.

Fazit: Anders als im mikrokanonischen Ensemble sind die Mikrozustände im kanonischen Ensemble nicht gleichverteilt, sondern haben ein Gewicht $e^{-\beta E_i}$ (**Boltzmannfaktor**). Energetisch höhere Zustände werden dabei weniger besetzt. Allgemein gilt: Betrachten wir zwei Zustände $|m\rangle, |n\rangle$ mit Energien $E_m > E_n$, so ist $|m\rangle$ um einen Faktor $e^{-\beta(E_m - E_n)}$ weniger besetzt als $|n\rangle$. Insbesondere sind für $T \neq 0 \text{ K} \Rightarrow \beta \neq \infty$ alle Eigenzustände des Hamiltonoperators endlich besetzt. Dieses Verhalten ist in Abb. 3.7

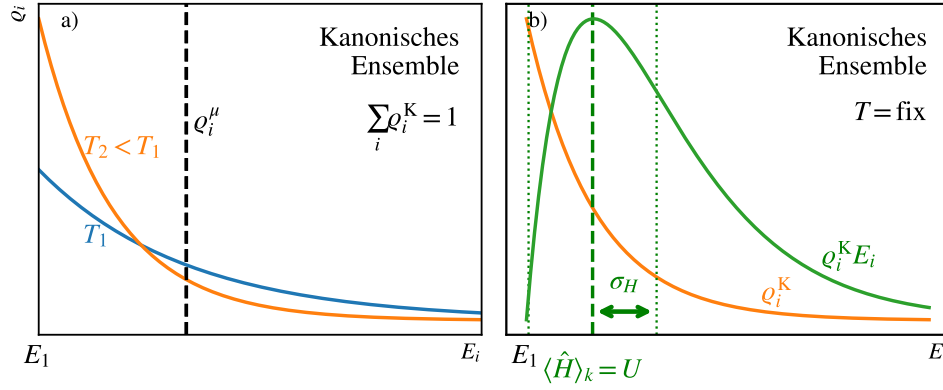


Abbildung 3.7: **Links:** Wahrscheinlichkeitsverteilung (Diagonalelemente der Dichtematrix ρ_i^K). Während im mikrokanonischen Ensemble die Energie festgehalten ist (ρ_i^μ), werden im kanonischen Ensemble alle möglichen Werte realisiert. Mit wachsender Temperatur T nimmt die Breite der Verteilung zu (sie wird flacher, blaue Kurve). **Rechts:** Die Energieverteilung, $E_i \rho_i^K$, ist gepeakt beim Erwartungswert, ihre Breite ist durch die Standardabweichung σ_H gegeben und wächst mit T .

illustriert. Im rechten Bild sieht man darüber hinaus die Wahrscheinlichkeit des Auftretens verschiedener Energien, die maximal ist am Mittelwert, $\langle \hat{H} \rangle_G = U$ und deren Breite durch die Standardabweichung σ_H bestimmt ist.

Einfluss der Entartung: Alternativ können wir die Zustandssumme – statt einer Summe über alle Mikrozustände i – auch durch Summation über alle Beiträge zu verschiedenen Energien E_n ausdrücken,

$$\sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_{\{E_n\}} g(E_n) e^{-\beta E_n},$$

wobei $g(E_n)$ den Entartungsgrad des Energie-Eigenwertes E_n beschreibt.

Beispiel: der 1D-Oszillator hat keine Entartung, $E = (n + 1/2)\hbar\omega$. Der 2D-Oszillator hat zwei identische Energiebeiträge $E_{n_1 n_2} = E_{n_2 n_1} = (n_1 + n_2 + 1)\hbar\omega$, und so gibt es im Allgemeinen mehrere Möglichkeiten, dieselbe Energie zu realisieren, was zu deren Entartung ($g > 1$) führt.¹⁹

3.5.3 Berechnung thermodynamischer Größen

Wir befassen uns jetzt mit der Berechnung von thermodynamischen Erwartungswerten mit Hilfe des kanonischen Dichteoperators.

- (1) Die oben eingeführte Größe $F = U - TS$ ist die **freie Energie**. Sie hängt direkt mit der kanonischen Zustandssumme zusammen:

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z^K(T, V, N). \quad (3.23)$$

Dieser Zusammenhang ist analog zur Beziehung zwischen Entropie und Zustandssumme im mikrokanonischen Ensemble.

¹⁹Aufgabe: Man stelle diesen Zusammenhang für das Wasserstoff-Atom dar. Dabei ist $i \rightarrow (n, l, m)$.

- (2) Aus der Definition (3.23) und unseren vorherigen Betrachtungen zur Entropie folgt sofort, dass der Gleichgewichtszustand (die kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilung) aus der Extremaleigenschaft der freien Energie folgt. Wegen des Minuszeichens ergibt sich der Gleichgewichtszustand aus dem Minimum von F .

- (3) Mit der Abkürzung

$$\gamma = -\frac{1}{k_B T} = -\beta$$

lassen sich die Diagonalelemente des Dichteoperators schreiben als $P_i^K = \frac{e^{\gamma E_i}}{Z^K}$, wodurch sich insbesondere Differentiationen leicht ausführen lassen.

- (4) Der Erwartungswert der Energie (die innere Energie) im kanonischen Ensemble (K) lässt sich ausdrücken als

$$\begin{aligned} U = \langle \hat{H} \rangle_K &= \text{Tr} \hat{\rho}^K \hat{H} = \sum_i H_i \cdot P_i^K = \sum_i E_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z^K} \\ &= \frac{1}{Z^K} \frac{\partial Z^K}{\partial \gamma} \Big|_{V,N} = \frac{\partial \ln Z^K}{\partial \gamma} \Big|_{V,N} = \frac{\partial(\gamma F)}{\partial \gamma} \Big|_{V,N} \end{aligned}$$

- (5) **Spezifische Wärme (Wärmekapazität)** C_{VN} . Die extensive Wärmekapazität bezeichnen wir mit C , die intensive (spezifische Wärme) mit $c = C/N$. Wir definieren die extensive Wärmekapazität (**isochor**)

$$\begin{aligned} \frac{C_{VN}}{k_B} &:= \frac{\partial U}{\partial k_B T} \Big|_{V,N} = \frac{\partial}{\partial k_B T} \langle \hat{H} \rangle_K = \frac{\partial}{\partial k_B T} \left\{ \frac{1}{Z^K} \sum_i E_i e^{\gamma E_i} \right\} \\ &= \gamma^2 \left\{ -\frac{1}{(Z^K)^2} \left(\frac{\partial}{\partial \gamma} Z^K \right) + \frac{1}{Z^K} \frac{\partial^2 Z^K}{\partial \gamma^2} \right\} \\ &= \gamma^2 \left\{ \langle \hat{H}^2 \rangle_K - \left(\langle \hat{H} \rangle_K \right)^2 \right\}, \end{aligned}$$

und identifizieren die Varianz von $\hat{H}$: $\mathbb{V}_H = \langle (\Delta \hat{H})^2 \rangle_K$. Folglich können wir schreiben:

$$\frac{C_{VN}}{k_B} = \frac{1}{(k_B T)^2} \langle (\Delta \hat{H})^2 \rangle_K,$$

wobei C offensichtlich die Dimension von k_B hat.

Bemerkung: Im mikrokanonischen Ensemble gibt es keine Fluktuation der Energie. Im kanonischen Ensemble dagegen besitzt die Energieverteilung $E_i \rho_i^K$ eine endliche Breite [vgl. Abb. 3.7.b], mit einer Standardabweichung, die durch $\sqrt{C}$ gegeben ist.

- (6) **Relative Energie-Fluktuationen** Die relativen Fluktuationen der Energie berechnen wir nach Formel (2.2) mit den Definitionen $u = U/N$ und $v = V/N$:

$$u_H = \frac{\sqrt{\langle (\Delta \hat{H})^2 \rangle_K}}{\langle \hat{H} \rangle_K} = \frac{\sqrt{T^2 N c_V(T, v)}}{N u} \sim \frac{1}{\sqrt{N}},$$

und bestätigen die erwartete Skalierung mit der Systemgröße. Die relativen Fluktuationen gehen also im thermodynamischen Limes gegen 0. Bei endlicher Teilchenzahl sind diese Fluktuationen dagegen endlich. Gleiches gilt in speziellen Situationen, wie etwa in der Nähe von Phasenübergängen, die wir in Kapitel 2.3 diskutiert hatten.

Grenzwert der Entropie bei $T \rightarrow 0$

Als „**3. Hauptsatz der Thermodynamik**“ oder Nernst-Theorem (Nernst 1906, Planck 1910) bezeichnet man häufig den Grenzwert der Entropie für $T \rightarrow 0$.

Die Aussage lässt sich in folgender Weise herleiten:

Sei E_1 der Grundzustand eines (quantenmechanischen) Vielteilchensystems und g -fach entartet. Im kanonischen Ensemble mit Dichteoperator ϱ_i^K finden wir für $T \rightarrow 0$, dass

$$\varrho_i^K = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_{j=1}^{\infty} e^{-\beta E_j}} = \frac{e^{-\beta E_i}}{g e^{-\beta E_1} + \sum_{j=g+1}^{\infty} e^{-\beta E_j}} = \frac{1}{g} \frac{e^{-\beta(E_i - E_1)}}{1 + \frac{1}{g} \sum_{j=g+1}^{\infty} e^{-\beta(E_j - E_1)}} \rightarrow \frac{1}{g}, \quad (i = 1 \dots g),$$

wobei wir ausgenutzt haben, dass für $T \rightarrow 0$ der Summenterm im Nenner gegen 0 geht, während im Zähler die Exponentialfunktion genau dann gegen 0 geht, wenn $i \notin \{1, 2, \dots, g\}$, also keiner der Grundzustände ausgewählt ist. Ansonsten bleibt die Exponentialfunktion 1. Damit können wir die Entropie aufschreiben:

$$\frac{S}{k_B} = - \sum_i \varrho_i^K \ln \varrho_i^K = -g \frac{1}{g} \ln \frac{1}{g} = \ln(g).$$

Das heißt, für $T \rightarrow 0$ geht die Entropie gegen eine Konstante, die nicht von den thermodynamischen Parametern abhängt. Ist der Grundzustand nicht entartet ($g = 1$), so erhalten wir $S \rightarrow 0$. Dies ist die Aussage des *Nernst-Theorems*, die wir für das kanonische Ensemble bewiesen haben.

Als Postulat fordert man nun: Dies gilt universell. Aus dem Nernst-Theorem folgt auch, dass der absolute Nullpunkt, $T = 0$ nicht erreichbar ist, da dafür eine unendliche Zahl von Schritten (Zustandsänderungen) erforderlich wäre²⁰.

Niedrige Absolute Temperaturen finden sich in der Natur: so beträgt die mittlere Temperatur des Universums (bestimmt aus der kosmischen Hintergrundstrahlung) ca. 2.7K und sie sinkt kontinuierlich mit fortschreitender Expansion. Die niedrigsten bekannten Temperaturen wurden allerdings im Labor erzielt: mit Laserkühlung erreicht man heute Temperaturen von Gasatomen von der Größenordnung von 10^{-9} K. Die Grenze liegt dabei in der endlichen Nullpunktsenergie der Teilchen²¹.

3.6 Großkanonisches Ensemble

Das großkanonische Ensemble lässt sich ähnlich herleiten, wie das kanonische Ensemble. Beim kanonischen Ensemble betrachteten wir zwei Teile (1, 2) eines Systems, bei dem wir eines als großes „Reservoir“ aufgefasst haben, und haben dann das andere, kleine untersucht. Beim kanonischen Ensemble ist Energieaustausch möglich (d.h. die Energie $E = E_1 + E_2$ über das gekoppelte Gesamtsystem sei vorgegeben). Beim großkanonischen Ensemble lassen wir überdies auch noch Teilchenaustausch zu, nur die Gesamtteilchenzahl $N = N_1 + N_2$ sei vorgegeben, s. Abb. 3.8.

²⁰Eine Begründung findet sich z.B. auf Wikipedia.

²¹in einem endlichen System - begründen Sie das.

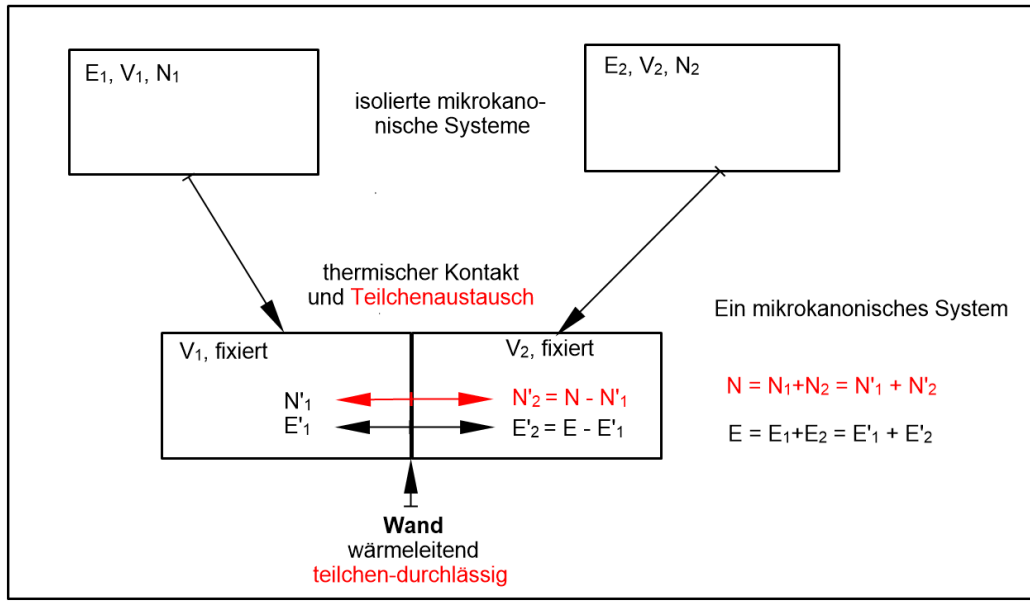


Abbildung 3.8: Zwei mikrokkanonische Systeme (oben) werden in thermischen Kontakt gebracht, wobei – zusätzlich zum Fall von Abb. 3.5 – auch Teilchenaustausch gestattet ist. Sie gehen in ein einheitliches mikrokkanonisches System über, wobei sich nur die Energie und die Teilchenzahl in den beiden Teilen ändern, bei fixierter Gesamtenergie und Gesamtteilchenzahl. Die Volumina bleiben fixiert. Ein stabiles Gleichgewicht (Maximum der Entropie) ist erreicht, wenn sich gleiche Temperaturen und chemische Potentiale eingestellt haben, s. Rechnung.

3.6.1 Systeme mit Energie- und/oder Teilchenaustausch. Chemisches Potential

Bevor wir den Dichteoperator des großkanonischen Ensembles herleiten, untersuchen wir die Gleichgewichtsbedingung für zwei Systeme, zwischen denen Energie und Teilchen ausgetauscht werden können. Dabei machen wir keine Annahmen über die Größe beider Systeme. Diese Aufgabe lösen wir, indem wir E'_1 und N'_1 so wählen, dass die Entropie $S_{12} = S_1(E'_1, V_1, N'_1) + S_2(E'_2, V_2, N'_2)$ maximal wird. Dabei sind $N'_2 = N - N'_1$ und $E'_2 = E - E'_1$ festgelegt.

$$0 \stackrel{!}{=} dS_{12} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E'_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E'_2} \right) dE'_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial N'_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N'_2} \right) dN'_1. \quad (3.24)$$

Dies ist genau dann der Fall, wenn die Klammerausdrücke simultan verschwinden. Der erste Klammerausdruck liefert dann, wie im kanonischen Ensemble, $T_1 = T_2 = T$. Für den zweiten Klammerausdruck definieren wir eine neue Größe, μ ,

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

das *chemische Potential*, das wir schon im Abschnitt 3.4.5 diskutiert hatten. Da im Ausdruck (3.24) die Temperaturen übereinstimmen müssen (erster Term), können wir sofort folgern, dass dann auch die chemischen Potentiale übereinstimmen müssen, $\mu_1 = \mu_2 = \mu$.

Bemerkung: Dies gilt auch für die Stabilität für ein System mit chemischen Reaktionen, s. Abschnitt 4.7, ein Mehrphasensystem [Abschnitt 4.6] oder Systeme in externen

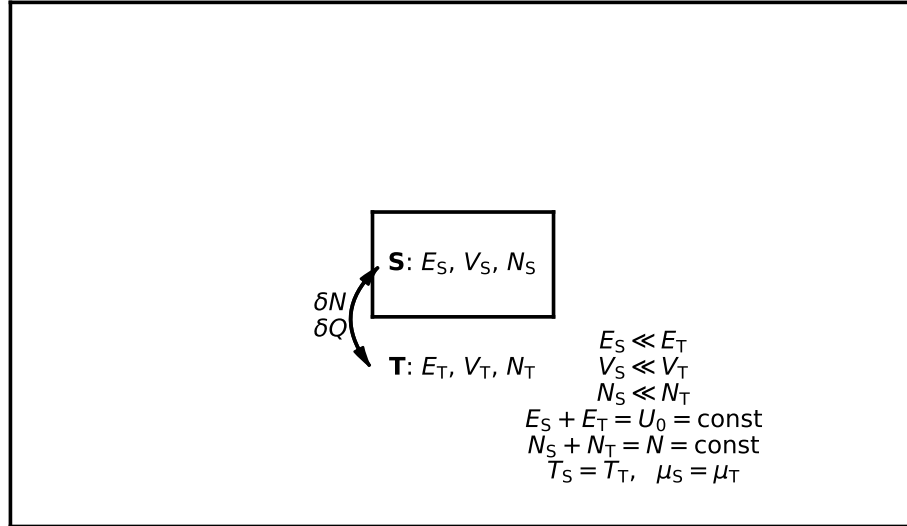


Abbildung 3.9: Situation, die dem großkanonischen Ensemble zugrunde liegt: Ein kleines System “S” steht im Kontakt mit einer (“großen”) Umgebung “T” und kann mit dieser Teilchen und Energie austauschen. (Beispiel: Man betrachtet einen kleinen Ausschnitt eines gasbefüllten Raumes). Das Gesamtsystem unterliegt der Mikrokanonischen Gesamtheit: Gesamtenergie und Gesamtteilchenzahl sind fixiert. Im Gleichgewicht zwischen System und Thermostat stimmen die Temperaturen und die chemischen Potentiale überein.

Feldern.

Während der Relaxation zum Gleichgewicht gilt $dS > 0$. Bei $\mu_2 > \mu_1$ gilt dann offensichtlich $dN'_1 > 0$, d.h. wir erhalten Teilchenfluss von System 2 in System 1. Dabei wächst die Entropie an.

3.6.2 Herleitung des großkanonischen Dichteoperators

Wir betrachten jetzt die Situation, die in Abb. 3.9 skizziert ist: ein (kleines) System in einem viel größeren, wobei zwischen beiden Energie und/oder Teilchen ausgetauscht werden können. Nach den Überlegungen aus dem vorigen Abschnitt wird das kleine „System“ festgelegt durch eine Temperatur T_S , ein Volumen V_S und ein chemisches Potential μ_S . Dabei stimmen T_S und μ_S mit den entsprechenden Gegenstücken der Umgebung überein:

$$\begin{aligned}
 T_S &= T_T = T, \\
 \mu_S &= \mu_T = \mu, \\
 N_S + N_T &= N_0 = \text{const}, \\
 E_{N_S}^i + E_{N_T}^j &= U_0 = \text{const}.
 \end{aligned}$$

Wir betrachten Mikrozustände, die indiziert werden durch $|i, j, N_S, N_T\rangle$ und die aus der Lösung der Schrödingergleichung folgen:

$$(\hat{H}_S + \hat{H}_T)|i, j, N_S, N_T\rangle = (E_{N_S}^i + E_{N_T}^j)|i, j, N_S, N_T\rangle,$$

wobei der Wechselwirkungsbeitrag als vernachlässigbar angenommen wurde, sodass beide Hamiltonians kommutieren.

Wir nehmen wieder an, das S -System sei klein gegen die Umgebung, also $N_S \ll N_T \approx N_0$, sowie $|E_{N_S}^i| \ll |E_{N_T}^j| \approx U_0$.

Die mikrokanonische Dichtematrix des Gesamtsystems ist gegeben durch

$$\varrho_{i,j,N_S,N_T}^{\mu,ST}(U_0, N_0) = \frac{1}{Z^{\mu,ST}(U_0, N_0)} \Delta[U_0 - E_{N_S}^i - E_{N_T}^j] \Delta[N_0 - N_S - N_T],$$

Da wir jetzt die Teilchenzahlen N_S und N_T als variabel zulassen, mussten wir eine zweite Δ -Funktion verwenden, die die Gesamtteilchenzahl fixiert.

Wir finden nun die System-Dichtematrix wieder durch partielles Abspuren der mikrokanonischen Dichtematrix des Gesamtsystems (Diagonalelemente) über die Parameter des Thermostaten:

$$\varrho_{i,N_S}^{\mu,S}(U_0, N_0) = \sum_j \sum_{N_T=0}^{\infty} \varrho_{i,j,N_S,N_T}^{\mu,ST}(U_0, N_0), \quad (3.25)$$

und führen die Zustandssumme des Thermostaten ein:

$$Z^{\mu,T}(E, \mathcal{N}) = \sum_j \sum_{N_T=0}^{\infty} \Delta[E - E_{N_T}^j] \cdot \Delta[\mathcal{N} - N_T] = \exp\left(\frac{S^T}{k_B}\right).$$

Damit können wir die mikrokanonische Dichtematrix des Systems „S“, Glg. (3.25), wie folgt ausdrücken,

$$\begin{aligned} \varrho_{i,N_S}^{\mu,S}(U_0, N_0) &= \frac{Z^{\mu,T}(U_0 - E_{N_S}^i, N_0 - N_S)}{Z^{\mu,ST}(U_0, N_0)} + \mathcal{O}\left(\frac{N_S}{N_T}\right) \\ &= \frac{\exp\left(\frac{S^T}{k_B}(U_0 - E_{N_S}^i, N_0 - N_S)\right)}{\exp\left(\frac{S^{ST}}{k_B}(U_0, N_0)\right)} + \mathcal{O}\left(\frac{N_S}{N_T}\right). \end{aligned} \quad (3.26)$$

Dieser Ausdruck gibt die Wahrscheinlichkeit des Systemzustands $|E_{N_S}^i N_S\rangle$ unter der Bedingung an, dass die Gesamtenergie und -Teilchenzahl U_0 bzw. N_0 betragen.

Nun entwickeln wir, analog zur Herleitung des kanonischen Dichteoperators, die Entropie S^T nach der Energie und der Teilchenzahl um die *Mittelwerte* der Energie (U_T) und der Teilchenzahl ($\bar{N}_T$) im Thermostaten, unter den Annahmen $E_{N_S}^i \ll U_T \approx U_0$, sowie $N_S \ll N_T \approx N_0$. Außerdem gilt²² $U_S + U_T = U_0$, $\bar{N}_S + \bar{N}_T = N_0$, sowie $|E_{N_S}^i - U_S| \ll U_T$ und $|N_S - \bar{N}_S| \ll \bar{N}_T$, so dass folgt

$$S^T(U_S + U_T - E_{N_S}^i, \bar{N}_S + \bar{N}_T - N_S) = S^T(U_T, \bar{N}_T) + \frac{\partial S^T}{\partial U_T}(U_S - E_{N_S}^i) + \frac{\partial S^T}{\partial N_T}(\bar{N}_S - N_S) + \mathcal{O}\left(\frac{N_S}{N_T}\right),$$

wobei U_S und U_T die mittleren Energien der Teilsysteme sind, mit $U_0 = U_S + U_T$, und die Ableitungen an der Stelle $U_T, \bar{N}_T$ ausgewertet werden. Wir identifizieren die Ableitungen mittels der Zustandsfunktion $S^T(U_T, V_T, \bar{N}_T)$

$$dS^T = \frac{1}{T_T} dU_T + \frac{p_T}{T_T} dV_T - \frac{\mu_T}{T_T} d\bar{N}_T$$

²² $\bar{N}_S$ und $\bar{N}_T$ bezeichnen die Ensemble-Mittelwerte der Teilchenzahlen, für die gilt $\bar{N}_S + \bar{N}_T = N_0$

und setzen dies zusammen ein in Gleichung (3.26) und erhalten mittels der Additivität der Entropie (Exponentialfunktion im Nenner)

$$\begin{aligned}\varrho_{i,N_S}^{\mu,S}(U_0, N_0) &= \frac{e^{S^T(U_T, \bar{N}_T)} e^{\beta(U_S - E_{N_S}^i)} e^{-\beta\mu(\bar{N}_S - N_S)}}{e^{S^T(U_T, \bar{N}_T)} e^{S^S(U_S, \bar{N}_S)/k_B}} \\ &= e^{\beta(U_S - TS - \mu\bar{N}_S)} e^{\beta(\mu N_S - E_{N_S}^i)} = e^{\beta\Omega} e^{\beta(\mu N_S - E_{N_S}^i)}\end{aligned}$$

Obiger Ausdruck hängt ab von den Systemeigenschaften N_s und $E_{N_s}^i$, er ist aber unabhängig von den Thermostat-Größen und den Parametern des Gesamtsystems, weshalb wir im Folgenden die Indizes „S“ und „ μ “ weglassen. Weiter ist dieser Ausdruck nun nur noch abhängig von Parametern β, μ, V – wir haben die (großkanonische) Dichtematrix des Systems „S“ gefunden.

Den zugehörigen Dichteoperator zu obiger Dichtematrix nennt man den **großkanonischen Dichteoperator** $\hat{\rho}^G$, Glg. (3.28). Die Größe

$$\Omega(T, V, \mu) = U - TS - \mu\bar{N}, \quad (3.27)$$

nennt sich **großkanonisches Potential**. Wir definieren noch die **großkanonische Zustandssumme** Z^G aus der Normierungsbedingung,

$$1 = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i \varrho_{i,N}^G = e^{\beta\Omega} \sum_N \sum_i e^{\beta(\mu N - E_N^i)}$$

$$Z^G(T, V, \mu) = e^{-\beta\Omega(T, V, \mu)} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i e^{\beta(\mu N - E_N^i)}, \quad \text{großkanonische Zustandssumme}$$

Damit können wir auch schreiben

$$\varrho_{i,N}^G(T, V, \mu) = \frac{1}{Z^G} e^{-\beta(E_N^i - \mu N)}, \quad \text{großkanonische Dichtematrix}$$

Den Dichteoperator (seine Matrix ist im Gleichgewicht diagonal, mit den Diagonalelementen $\varrho_{i,N}^G$) können wir nun damit schreiben als

$$\hat{\rho}^G(T, V, \mu) = \frac{1}{Z^G(T, V, \mu)} e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})}, \quad \text{großkanonischer Dichteoperator} \quad (3.28)$$

Aus der Dichtematrix, $\rho_{i,N}^G$ ist ersichtlich, dass die Energieabhängigkeit auch hier verbreitert ist, wie im kanonischen Ensemble. Zusätzlich ist auch die Teilchenzahl nicht fixiert, und unterschiedliche Teilchenzahlen treten mit endlicher Wahrscheinlichkeit $N \cdot \rho_{i,N}^G$ auf, mit einem Peak bei $\bar{N}$, vgl. Abb. 3.10.

Der Teilchenzahloperator $\hat{N}$ kommutiert mit dem Hamiltonoperator und zählt die Teilchen im gemeinsamen Eigenzustand²³, sein Eigenwert ist die Teilchenzahl in diesem

²³Stillschweigend haben wir eingeführt, dass der Hamiltonoperator $\hat{H}$ als auch der Teilchenzahloperator $\hat{N}$ auf einem Hilbertraum wirken, der verschiedene Teilchenzahlen zulässt. Dieser wird auch *Fock-Raum* genannt.

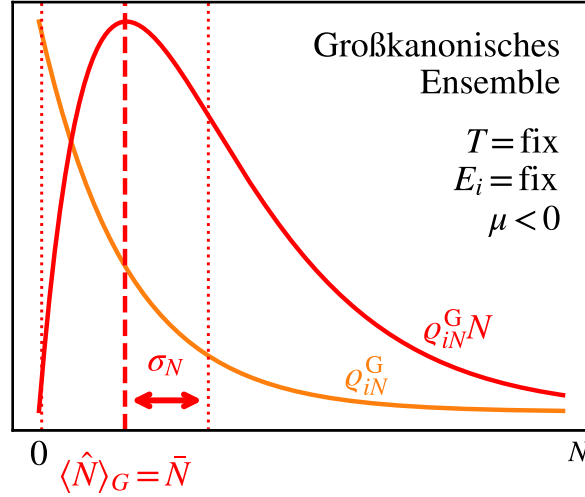


Abbildung 3.10: Großkanonisches Ensemble: Wahrscheinlichkeitsverteilung (Diagonalelemente der Dichtematrix ρ_{iN}^G , gelb) als Funktion der Teilchenzahl. Mit wachsender Temperatur T nimmt die Breite der Verteilung zu (sie wird flacher). Rot: Die Teilchenzahlverteilung, $N \cdot \rho_{iN}^G$, ist gepeakt beim Mittelwert, ihre Breite ist durch die Standardabweichung σ_N gegeben und wächst mit T . Die Energieabhängigkeit (bei N =fixiert) ist wie im kanonischen Ensemble, vgl. Abb. 3.7.

Zustand,

$$\begin{aligned}\hat{H}|i, N\rangle &= E_N^i|i, N\rangle, \\ \hat{N}|i, N\rangle &= N|i, N\rangle.\end{aligned}$$

Im klassischen Limes ($E_i \rightarrow H(\Omega)$) geht die Zustandssumme in das großkanonische Zustandsintegral über,

$$Z_{\text{cl}}^G(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \frac{d\Omega}{(2\pi\hbar)^{3N}} e^{\beta[\mu N - H(\Omega, N)]},$$

und wir finden die klassische großkanonische Phasenraumdichte:

$$P_{\text{cl}}^G(\Omega, N; T, V, \mu) = \frac{1}{Z_{\text{cl}}^G(T, V, \mu)} e^{\beta[\mu N - H(\Omega, N)]}.$$

3.6.3 Berechnung thermodynamischer Größen im großkanonischen Ensemble

In diesem Kapitel möchten wir wieder thermodynamische Größen durch partielle Ableitungen der Zustandssumme berechnen. Dazu führen wir wieder nützliche abkürzende Variablen ein,

$$\gamma = -\frac{1}{k_B T}, \quad \alpha = \frac{\mu}{k_B T},$$

womit wir finden:

$$\begin{aligned}\langle \hat{H} \rangle_G &= \left. \frac{\partial}{\partial \gamma} \right|_{\alpha} \ln Z^G, \\ \langle \hat{N} \rangle_G &= \left. \frac{\partial}{\partial \alpha} \right|_{\gamma} \ln Z^G.\end{aligned}$$

Die erste Formel ist völlig analog zum kanonischen Ensemble und, genauso wie dort, lassen sich auch Energie-Fluktuationen (Spezifische Wärme) untersuchen. Neu ist das Resultat für den Erwartungswert der Teilchenzahl. Wie bei der Energie lassen sich darüber hinaus auch für die Teilchenzahl die Fluktuationen berechnen²⁴.

3.6.4 Aufgaben

1. Man zeige, dass gilt $\langle \hat{H} \rangle_G = U$, sowie $\langle \hat{N} \rangle_G = \bar{N}$. Dabei verwende man die Definition von Ω , Glg. (3.27).
2. Man berechne die Varianz der Energie und der Teilchenzahl und zeige, dass $\langle (\Delta \hat{H})^2 \rangle_G = k_B T^2 C_{V\alpha}$, sowie $\langle (\Delta \hat{N})^2 \rangle_G = k_B T \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} |_T$.
3. Man untersuche die relativen Fluktuationen der Energie und der Teilchenzahl.
4. Man berechne die Korrelation von Energie- und Teilchenzahl-Fluktuationen im großkanonischen Ensemble, $\langle \Delta \hat{N} \Delta \hat{H} \rangle_G$. Hinweis: man drücke die Fluktuationen durch die Operatoren und ihre Erwartungswerte aus.

3.7 Großkanonisches Ensemble mit Volumenausgleich

Wir betrachten nun zwei Teilsysteme mit einer beweglichen Wand zwischen ihnen (z.B. Kolben in einem Motor oder elastische Trennwand etc.), s. Abb. 3.11.

3.7.1 Systeme mit Energie-, Teilchen- und/oder Volumenaustausch. Druck

Wir maximieren wieder die Entropie, die sich nach dem Kontakt beider Teilsysteme einstellt. Dabei bleibt das Gesamtvolumen konstant, nur die Aufteilung kann sich ändern gemäß $V'_2 = V - V'_1$:

$$0 \stackrel{!}{=} dS_{12} = ...dE'_1 +dN'_1 + \left(\left. \frac{\partial S'_1}{\partial V'_1} \right|_{E'_1, N'_1; V} - \left. \frac{\partial S'_2}{\partial V'_2} \right|_{E'_2, N'_2; V} \right) dV'_1,$$

wobei der Klammerausdruck (gleichzeitig mit den beiden anderen) verschwinden muss. Die dort auftretende Ableitung definieren wir zu

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

²⁴Aufgabe: Man berechne die Fluktuation der Teilchenzahl.

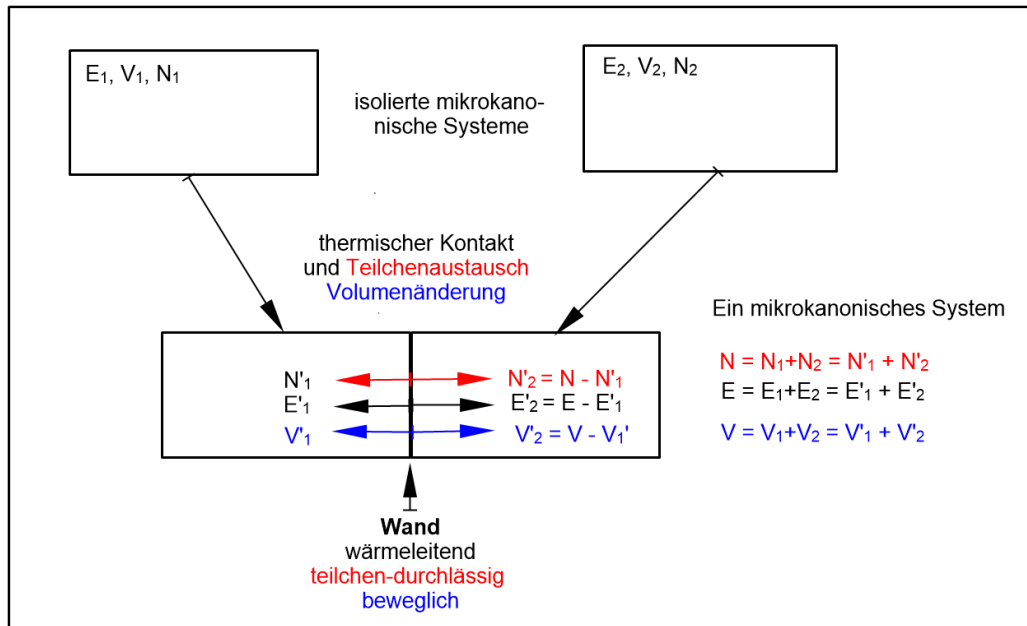


Abbildung 3.11: Zwei mikrokkanonische Systeme (oben) werden in thermischen Kontakt gebracht, wobei - zusätzlich zum Fall von Abb. 3.8 - neben Teilchenaustausch auch eine Volumenänderung gestattet ist. Sie gehen in ein einheitliches mikrokkanonisches System über, wobei sich die Energie, die Teilchenzahl und das Volumen in den beiden Teilen ändern, bei fixierter Gesamtenergie, Gesamtteilchenzahl und Gesamtvolumen. Ein stabiles Gleichgewicht (Maximum der Entropie) ist erreicht, wenn sich gleiche Temperaturen, chemische Potentiale und Drücke eingestellt haben, s. Rechnung.

wobei p der Druck ist (wir sehen später, dass er mit dem Druck aus der Thermodynamik übereinstimmt). Die Stabilitätsbedingung bezüglich Volumenänderung wird damit zu $p_1 = p_2$. Dies können wir wieder verallgemeinern auf Systeme mit beliebiger Aufteilung, so dass die allgemeine Stabilitätsbedingung bezüglich Kompression oder Expansion ein homogener Druck ist.

3.7.2 Herleitung des Dichteoperators

Wir betrachten nun wieder ein "kleines" System, das in einen Thermostaten eingebettet ist. Zusätzlich zum großkanonischen Ensemble wird jetzt aber zugelassen, dass sich auch das Systemvolumen ändern kann.

Aufgabe: Man wiederhole die Herleitung des großkanonischen Dichteoperators mit der Erweiterung auf Volumenänderung (bewegliche Wand), vgl. Abschnitt (3.7.1). Zeigen Sie, dass der Dichteoperator anstelle des großkanonischen Potentials die Funktion $K(T, p, \mu) = U - TS + pV - \mu N$ enthält.

Bemerkung: In einem homogenen System im thermodynamischen Gleichgewicht können p, T, μ nicht unabhängig variiert werden (die Zustandsfunktion kann nicht nur von intensiven Größen abhängen). Dies folgt aus der Gibbs-Duhem-Relation, s. Abschnitt 4.2. Praktisch relevant sind also Situationen, wo Kombinationen aus maximal zwei Austauschprozessen (Energie-, Teilchen- bzw. Volumenaustausch) auftreten.

3.8 Zusammenfassung der wichtigsten thermodynamischen Ensembles

Die statistische Mechanik liefert den strengen Übergang von der Quantenmechanik (bzw. klassischer Mechanik) des N -Teilchen-Problems zu einer Wahrscheinlichkeitsbeschreibung:

$$(1) \hat{H}_N |\Psi_i\rangle = E_i |\Psi_i\rangle$$

(2) Mit einem vollständigen Orthonormalsystem $\{|i\rangle\}$ können wir eine Dichtematrix

$$\begin{cases} \varrho_i = \langle i | \hat{\varrho} | i \rangle, & \text{quantenmechanisch} \\ P(\Omega), & \text{klassisch} \end{cases}$$

definieren, welche die Wahrscheinlichkeit (statistischer Mittelwert im thermodynamischen Gleichgewicht) des Mikrozustandes $|i\rangle$ bzw. Ω angibt.

(3) Die Normierungskonstante aller diskutierten Ensembles ist die entsprechende Zustandssumme Z . Aus $\ln(Z)$ [bzw. $-\ln(Z)$] folgt dann das dem Ensemble entsprechende thermodynamische Potential, aus welchem wiederum alle thermodynamischen Größen bestimmbar sind. Insofern sind die Zustandssummen bereits fundamentale Beschreibungen der thermodynamischen Systeme.

Wir haben die folgenden drei wichtigsten Ensembles kennengelernt:

isoliert	Wärmeaustausch	Wärme- u. Teilchenaustausch	System
mikrokanonisch (μ)	Kanonisch (K)	großkanonisch (G)	Ensemble
$U, V, \bar{N}$	$T, V, \bar{N}$	T, V, μ	Fix. TD Größen
$U \leq E_j \leq U + \Delta E$ $N \equiv \bar{N}$	$E_j \neq U, \langle \hat{H} \rangle_K = U$ $N \equiv \bar{N}$	$E_N^j \neq U, \langle \hat{H} \rangle_G = U$ $N \neq \bar{N}, \langle \hat{N} \rangle_G = \bar{N}$	Mikroskopische Größen
$\delta N = \delta U \equiv 0$	$\delta \hat{N} = 0, (\delta \hat{H})_K \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$	$(\delta \hat{N})_G \sim \frac{1}{\sqrt{N}}, (\delta \hat{H})_G \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$	Relative Flukt.
$\varrho_i^\mu(U) = \frac{1}{Z^\mu} \Delta[E_i - U]$	$\varrho_i^K = \frac{1}{Z^K} e^{-\beta E_i}$	$\varrho_{i,N}^G = \frac{1}{Z^G} e^{\beta(\mu N - E_N^i)}$	Dichtematrix
$Z^\mu = \sum_{E_j \in [U, U+\Delta E]} 1$	$Z^K = \sum_i e^{-\beta E_i}$	$Z^G = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i e^{\beta(\mu N - E_N^i)}$	Zust.summe
$S(U, V, \bar{N})$ $= k_B \ln Z^\mu(U, V, \bar{N})$ Entropie	$F(T, V, \bar{N})$ $= -k_B T \ln Z^K(T, V, \bar{N})$ Freie Energie	$\Omega(T, V, \mu)$ $= -k_B T \ln Z^G(T, V, \mu)$ Großkanonisches Potential	Thermodyn. Potential
$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} d\bar{N}$	$F = U - TS$ $dF = -SdT - pdV + \mu d\bar{N}$	$\Omega = U - TS - \mu \bar{N}$ $d\Omega = -SdT - pdV - \bar{N} d\mu$	Thermodyn. Relation

Im Rahmen der Thermodynamik werden wir noch weitere thermodynamische Potentiale kennenlernen, welche von anderen Kombinationen der Variablen $U, T, V, p, \bar{N}, \mu$ abhängen. Diese lassen sich im Prinzip ebenfalls auf ein Ensemble zurückführen. Die Rechnungen verlaufen analog zu denen für das kanonische und das großkanonische Potential. Solche Überlegungen können helfen, sich klar zu machen, welche Situation ein gegebenes thermodynamisches Potential überhaupt beschreibt.

3.9 Die Gibbssche Fundamentalgleichung

Eine wichtige Grundlage der Thermodynamik sind die Hauptsätze. Hier untersuchen wir den Energie-Erhaltungssatz (1. Hauptsatz) und die verschiedenen Beiträge zur Energie. Unsere Betrachtungen im Rahmen der Statistischen Physik basierten auf einem Wahrscheinlichkeits-Zugang, dessen zentrale Größe die Entropie ist, die wir mikroskopisch, aus der Zustandssumme, berechnet haben. Daher ist die Entropie auch der Ausgangspunkt für die folgenden Untersuchungen.

3.9.1 Allgemeine Entropiebilanz

Die Gesamtänderung der Entropie ist bestimmt durch folgende Änderung physikalischer Größen:

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

wobei die jeweils anderen Variable fixiert sind. Die verschiedenen Ableitungen der Entropie haben wir bereits mit anderen physikalischen Größen identifiziert, sodass wir erhalten

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN + \frac{A}{T}da, \quad \text{Gibbs'sche Fundamentalgleichung} \quad (3.29)$$

3.9.2 Energie-Erhaltungssatz. Beiträge zur Energie

Nun stellen wir die Gibbs'sche Fundamentalgleichung nach dem Energiedifferenzial um:

$$dE = TdS - pdV + \mu dN - Ada. \quad (\text{Energiesatz nach Helmholtz}) \quad (3.30)$$

Wir identifizieren nun $TdS = \delta Q$ als zu-/abgeführte Wärmeenergie, $-pdV = \delta W_{\text{Mech}}$ als mechanische Arbeit, $\mu dN = \delta W_{\text{Chem}}$ als "chemische" Energie (verknüpft mit der Hinzufügung/Entfernung von Teilchen), sowie $Ada = -\delta W_{\text{ext}}$ als die Energie externer Felder. Damit nimmt der Energiesatz folgende Form an:

$$dE = \delta Q + \delta W_{\text{Mech}} + \delta W_{\text{Chem}} + \delta W_{\text{ext}}.$$

Bemerkung: Die (Gesamt-)Energie ist ein vollständiges Differential, d.h. E ist wegunabhängig. (Man betrachte E im Raum, der von S, V, N, a aufgespannt wird. Man kann den Übergang von $E(S, V, N, a)$ zu einer anderen Energie $E(S', V', N', a')$ kontinuierlich über verschiedene Pfade konstruieren. $E(S', V', N', a') = E(S, V, N, a) + \int_{\gamma} dE$ ist unabhängig vom gewählten Weg γ zwischen (S, V, N, a) und (S', V', N', a') , siehe Abbildung 3.12.

Die „ δ “-Beiträge hingegen sind wegababhängig.

(a) Wärmeenergie

$$\delta Q \begin{cases} > 0, & \text{System nimmt Wärmeenergie auf, die Temperatur steigt} \\ < 0, & \text{System gibt Wärmeenergie ab, die Temperatur sinkt} \end{cases}$$

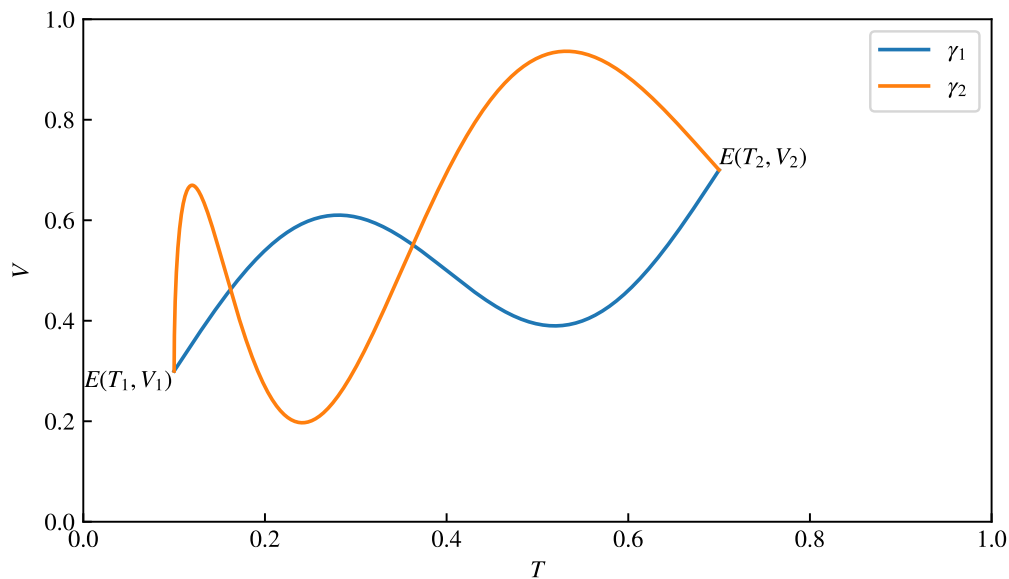


Abbildung 3.12: Wegunabhängigkeit der Energiedifferenz. Wir können ein System von (T_1, V_1) auf verschiedene Wege, γ_1 oder γ_2 , in (T_2, V_2) überführen. Im Laufe dieses Prozesses wird die Energie des Systems geändert. Die Energiedifferenz, $\Delta E = E(T_2, V_2) - E(T_1, V_1)$, ist jedoch vom genauen Prozess unabhängig. Für kleine Wegstücke ist die Änderung der Gesamtenergie (Innere Energie), dE , also ein vollständiges Differential.

Wir definieren $\delta Q =: C dT$ mit $C \geq 0$. Der gebräuchliche Proportionalitätsfaktor²⁵ C ist dabei im Allgemeinen selbst eine Funktion der Temperatur, $C(T)$ (d.h. i.a. liegt kein linearer Zusammenhang zwischen δQ und dT vor) und eine Materialgröße.

(b) Teilchenaustausch

$$\delta W_{\text{chem}} = \mu dN, \quad \delta W_{\text{chem}} \begin{cases} > 0, & \text{endotherm} \\ < 0, & \text{exotherm} \end{cases}$$

Wir können auch schreiben, dass $\mu = \frac{\delta W_{\text{chem}}}{dN}$. Für jedes Material kann man eine chemische Zustandsgleichung finden der Form $\mu = \mu(N, V, T, a)$.

Beispiel: Phasenübergang zwischen flüssigem und Gas-Zustand mit einer Teilchensorte. Im Phasengleichgewicht gilt (Koexistenzkurve) $\mu_f = \mu_g$; dies ist damit eine Gleichung für die Parameter N, V, T, a .

(c) Mechanische Arbeit

Erinnerung: Mechanische Energie ist das negative Integral der Kraft über eine Strecke. Die Kraft F in unserer Formulierung wird über den Druck p und die Fläche A ausgedrückt, $F = pA$. Damit wird die verrichtete mechanische Arbeit

²⁵die bereits vorher eingeführte Wärmekapazität

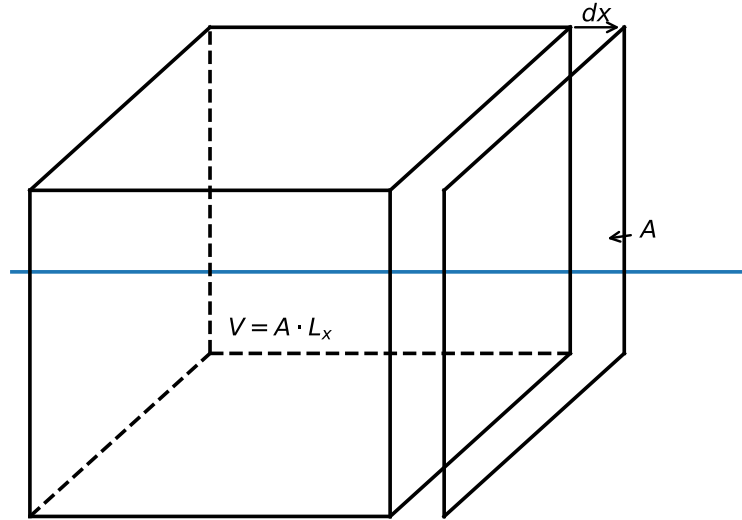


Abbildung 3.13: Im Volumen V herrscht ein Druck p vor. Auf einer Fläche A ergibt dies eine Kraft $F = pA$. Beim Verschieben der Wand um dx nach außen leistet das System Arbeit in Höhe $Fdx = pAdx = pdV$. Die innere Energie des Systems nimmt bei diesem Prozess also um pdV ab.

zu [vgl. Abb. 3.13]

$$\delta \text{Arbeit} = Fdh = p \underbrace{Adh}_{dV},$$

$$\delta W_{\text{Mech}} = -Fdh = -p \underbrace{Adh}_{dV},$$

wobei die mechanische Energie, die im System verbleibt, um den entsprechenden Betrag abnimmt.

3.9.3 Weitere Energie-Beiträge

Einem thermodynamischen System kann durch Einwirkung äußerer Kräfte Energie zugeführt oder entzogen werden, d.h. es nimmt Energie auf ($\Delta W > 0$) oder es verliert Energie (verrichtet Arbeit, $\Delta W < 0$).

Beispiel: Das Beispiel der Druck-Kraft $F = p \cdot A$ (p Druck, A Fläche, $\mathbf{F} \perp \mathbf{A}$) hatten wir bereits oben diskutiert. Bei Kompression nimmt das System Energie von außen auf. Bei konstantem Druck und konstanter Fläche ergibt sich die Energie $\Delta W = -p \cdot A \cdot \Delta x = -p\Delta V$ (Konvention: $\Delta x < 0 \Leftrightarrow \Delta W > 0$). Dieses Beispiel verallgemeinern wir jetzt. In der Natur können solche Kräfte und ähnliche Energiebeiträge durch viele verschiedene Effekte entstehen. Im Folgenden sei A eine verallgemeinerte Kraft (intensiv) und a eine verallgemeinerte Länge (extensiv).

Durch Legendre-Transformationen (siehe Thermodynamik) findet man dann Potentiale, welche auch von den verallgemeinerten Kräften A abhängen anstatt von den verallgemeinerten Längen a . Dies kann sehr nützlich sein zum Beispiel bei elektrischen und magnetischen Feldern, die extern gesteuert werden, und in Reaktion auf die erst Polarisierung oder Magnetisierung auftritt.

Prozess/Effekt	Zustandsvariable	Energie $\delta W = A \cdot da$
Kompression/Expansion von Gasen/Flüssigkeiten	V : Volumen p : Druck	$-pdV$
Elastische Deformation (Festkörper/Flüssigkeiten)	$\epsilon_{\alpha\beta}$ Deformationstensor $\sigma_{\alpha\beta}$: Spannungstensor	$\sum_{\alpha,\beta=1}^3 \sigma_{\alpha\beta} d\epsilon_{\alpha\beta}$
Oberflächenänderung	S : Oberfläche σ : Oberflächenspannung	σdS
Längenänderung (Festkörper)	l : Länge F : Zugkraft	$F \cdot dl$
Batterie	Q : elektrische Ladung U : Spannung	$U \cdot dQ$
Elektrische Polarisierung (Atome, Moleküle, Festkörper etc.)	P : Polarisierung E : Elektrische Feldstärke	$E \cdot dP$
Magnetisierung (Atome, Moleküle, Festkörper etc.)	M : Magnetisierung H : Magnetische Feldstärke	$H \cdot dM$

Tabelle 3.1: Wichtige Zustandsvariable und die mit ihnen verbundenen Prozesse und Energie-Beiträge.

3.10 Aufgaben

Für den Fall eines nichtwechselwirkenden Systems (ideales Gas) lassen sich viele Ausdrücke vereinfachen und explizit berechnen. Insbesondere

1. Drücken Sie die kanonische Zustandssumme $Z^K(N, V, T)$ eines N -Teilchen-Systems durch den Ausdruck für 1 Teilchen, $Z^K(1, V, T)$, aus.
2. Drücken Sie die großkanonische Zustandssumme durch $Z^K(1, V, T)$ aus.
3. Berechnen Sie $Z^K(1, V, T)$ für ein nichtentartetes System.

Weitere Aufgabenstellungen zu diesem Kapitel waren im Text bzw. in Fußnoten formuliert, s. z.B. Abschnitt 3.6.4.

Kapitel 4

Thermodynamik im Gleichgewicht

In diesem Kapitel beschäftigen wir uns mit “Thermodynamik” – einer auf Axiomen basierenden Beschreibung. Sie ist komplementär zu Statischen Physik, die wir in den vorigen Kapiteln untersucht hatten. Dort stand im Mittelpunkt die Ableitung von wahrscheinlichkeitstheoretischen Größen aus der Mechanik. Die zentralen Größen waren dabei die Gibbsverteilung bzw. der Dichteoperator und die Zustandssumme. Daraus konnten wir Relationen für die Thermodynamischen Funktionen wie Entropie, Energie, Freie Energie oder großkanonisches Potential, sowie deren Mittelwert und Fluktuationen begründen. Im Gegensatz dazu betrachtet die Thermodynamik die Konsequenzen dieser Relationen, ohne mikroskopische Begründung und ohne deren Gültigkeitsbedingungen zu überprüfen.

Wir betrachten ein Vielteilchensystem im Grenzfall $N \gg 1$ (thermodynamischer Limes). Das führt zu weitreichenden Konsequenzen:

- Alle Fluktuationen thermodynamischer Größen sind im Vergleich zu ihren Erwartungswerten vernachlässigbar.
- Die Unterschiede in den Resultaten der einzelnen Ensembles verschwinden. Z.B. gilt für die Entropie $S^\mu = S^K = S^G$. Die Rechnungen können daher i.d.R. in dem Ensemble durchgeführt werden, wo sie am einfachsten sind.
- Die thermodynamischen Funktionen, z.B. S , U , F , Ω sind universelle Funktionen ihrer Variablen (Ensemble-unabhängig).
- Zwischen den thermodynamischen Funktionen bestehen *universelle Zusammenhänge*, die *Gegenstand der Thermodynamik* sind. Ihre Allgemeingültigkeit wird durch Axiome formuliert.
- Die expliziten Ausdrücke für die thermodynamischen Funktionen hängen vom konkreten System (z.B. Gas oder Festkörper, Material etc.) ab und müssen aus Ergebnissen außerhalb der Thermodynamik bereit gestellt werden, z.B. durch Messungen. Eine mikroskopische Herleitung wird durch die Statistische Physik (analytisch oder durch numerische Resultate) gegeben. Dies hatten wir für das ideale Gas demonstriert.

4.1 Gleichgewicht. Zustandsgrößen und -gleichungen

Beispiel: Mikrokanonisches Ensemble.

An Stelle der Funktion $S = S(E, V, N)$ betrachten wir nun die Inverse bezüglich der Energieabhängigkeit, $E = E(S, V, N)$. Dies charakterisiert den Gleichgewichtszustand vollständig durch unabhängige Zustandsvariable.

Beispiel 1: Ideales Gas

Der Zustandsraum des idealen Gases hat die Dimension $n = 2$, z.B. $\{T, V\}$. Das System lässt sich charakterisieren durch die **Zustandsgleichungen**¹

$$p = p(T, V) = Nk_B T / V = nk_B T \quad (4.1)$$

sowie

$$U = U(T, V) = \frac{3}{2} Nk_B T. \quad (4.2)$$

Alternativ können wir nun aber zu Zustandsvariablen $\{U, V\}$ übergehen. Der Druck als Funktion dieser Größen ergibt sich, indem wir in Glg. (4.2) T eliminieren durch $T(U, V) = \frac{2}{3} \frac{U}{Nk_B}$ und in Glg. (4.1) einsetzen²:

$$p = p(U, V) = \frac{2}{3} \frac{U}{V}. \quad (4.3)$$

Bemerkung: Wir haben nun zwei verschiedene Darstellungen derselben Zustandsfunktion p gefunden, nämlich $p(T, V)$ und $p(U, V)$. Diese Funktionen sind mathematisch sehr verschieden. Dennoch hat sich in der Thermodynamik eingebürgert, solche Größen stets mit demselben Symbol zu notieren. Daher ist es immer notwendig, den Prozess zu spezifizieren, d.h. wir benötigen Notationen der Form

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \quad \text{bzw.} \quad \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_U.$$

Beispiel 2: Paramagnet

Der thermodynamische Zustand sei spezifiziert durch T und H . Wir betrachten als Zustandsvariable die Magnetisierung $M(T, H) = \frac{CH}{T - T_C}$. Hier ist C die Curie-Konstante und T_C die Curie-Temperatur (beide materialabhängig). Die thermodynamischen Funktionen M und H wurden in Tabelle 3.1 angegeben.

4.2 Thermodynamische Potentiale

Erinnerung: Im mikrokanonischen Ensemble ist $S^\mu(E, V, N)$ eine Zustandsfunktion. In Analogie zur Mechanik ist S ein „Potential“, d.h. dS ist ein vollständiges Differential, ist also wegunabhängig. Weitere thermodynamische Potentiale und ihre Abhängigkeiten kennen wir bereits aus dem

- kanonischen Ensemble: die freie Energie $F(T, V, N)$

¹**Aufgaben:** Man berechne p aus der Formel für die Entropie, Glg. (3.14). Man berechne analog die innere Energie U . Hinweis: U lässt sich aus S über die Temperatur finden.

²Dieser Zusammenhang zwischen Druck und Energiedichte erweist sich als allgemeingültig für ein ideales Gas, sowohl für klassische als auch Quantensysteme, s. Abschnitt 6.2.3.

- großkanonischen Ensemble: das großkanonische Potential $\Omega(T, V, \mu)$

Fazit:

- Aus S, F, Ω lassen sich alle anderen thermodynamischen Potentiale berechnen.
- häufig liefern theoretische Modelle Ergebnisse für $\hat{H}$ und damit für die innere Energie. Dann ist es vorteilhaft, U als thermodynamisches Potential zu betrachten und daraus dann andere Potentiale zu bestimmen.

Wir fassen jetzt die wichtigsten **Eigenschaften der TD Potentiale** zusammen:

A. Partielle Ableitungen. Wir haben bereits die Ableitungen der Entropie

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

mit physikalischen Größen identifiziert:

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

Dies funktioniert analog bei anderen thermodynamischen Potentialen.

B. Andere TD Potentiale in den selben Variablen. Aus S haben wir das Potential

$E(S, V, N)$ abgeleitet, sowie dessen Differential,

$$dE(S, V, N) = TdS - pdV + \mu dN.$$

Daraus folgen dann die thermodynamischen Funktionen

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

C. Übergang zu konjugierten Variablen. In obigem Beispiel ist S eine oft unhandliche Größe, die auch nicht direkt messbar ist. Durch Legendre-Transformation können wir die Abhängigkeit von S in eine Abhängigkeit von der kanonisch konjugierten Variable³ $T = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V, N}$ austauschen. Wir setzen $F = E - TS$ und berechnen dessen Differential

$$dF = dE - d(TS) = TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN, \quad (4.4)$$

³vgl. Mechanik, Übergang vom Lagrange- zum Hamilton-Formalismus

wodurch wir ein neues Potential (die Freie Energie) in den Variablen T, V, N erhalten haben, mit den partiellen Ableitungen

$$\begin{aligned}\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{V,N} &= -S, \\ \left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{T,N} &= -p, \\ \left.\frac{\partial F}{\partial N}\right|_{T,V} &= \mu.\end{aligned}\tag{4.5}$$

Analog können wir einen Übergang formulieren, bei dem wir die Transformation $dV \rightarrow dp$ oder $dN \rightarrow d\mu$ durchführen. Wichtige thermodynamische Potentiale, die sich auf diesem Wege aus der inneren Energie ergeben, sind

Freie Energie	$U - TS = F(T, V, a, N)$ (4.6)
Enthalpie	$U + pV = H(S, p, a, N)$ (4.7)
Freie Enthalpie	$U - TS + pV = G(T, p, a, N)$ (4.8)
Großkanonisches Potential	$U - TS - \mu N = \Omega(T, V, a, \mu)$

Die totalen Differenziale dieser Potentiale lassen sich analog zum Beispiel der freien Energie berechnen.

Bemerkungen:

- Zur „Freien Energie“ F : Die Arbeitsleistung eines thermodynamischen Systems bei einem isothermen Prozess ist gegeben durch $\delta W = -pdV \equiv dF$, s. Glg. (4.4), also bestimmt durch F , und nicht durch U .
- Die freie Enthalpie (auch Gibbs-Enthalpie) G ist praktisch günstig bei homogenen oder stückweise homogenen Systemen. Dies werden wir bei der Diskussion von Mehrphasensystemen, Abschnitt 4.6, im Detail sehen. Der Grund liegt darin, dass in diesen Systemen die Drücke $p_i = p$ und die Temperaturen $T_i = T$ der einzelnen Phasen übereinstimmen.

Anmerkung: Die thermodynamischen Potentiale lassen sich auch als Funktion anderer Zustandsvariablen hinschreiben, z.B. $F(S, V, a, N) = U(S, V, a, N) - \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{V,a,N} S$. Im Allgemeinen sind dessen partielle Ableitungen nach V, a, N dann aber nicht identisch mit denen von $F(T, V, a, N)$, da der Austausch $S(T, V, a, N) \leftrightarrow T(S, V, a, N)$ die Abhängigkeiten von diesen Variablen verändern kann. Ein Beispiel ist die Entropie des idealen Gases, die wir im mikrokanonischen Ensemble berechnet hatten, vgl. Formel (3.14):

$$\frac{1}{k_B} S_\mu(E, V, N) = N \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{N} \frac{1}{h^3} \left(\frac{4\pi m E}{3 N} \right)^{3/2} \right] \right\}.$$

Wir können mittels $E = \frac{3}{2} N k_B T$ die Energie eliminieren und schreiben

$$\frac{1}{k_B} S_\mu(T, V, N) = N \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{N} \frac{1}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right] \right\} = N \left\{ \frac{5}{2} - \ln \chi \right\},$$

wobei wir am Ende den Entartungsparameter eingeführt haben. Bei der Ersetzung haben wir nicht nur E ersetzt, sondern haben auch die N -Abhängigkeit verändert. Damit gilt

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

Gleichungen (4.5) gelten uneingeschränkt also nur, falls das Potential in den genannten **natürlichen Variablen** formuliert ist.

C.1 Legendre-Transformationen. Die Relationen für F , H und G , Glg. (4.6), (4.7) und (4.8) lassen sich so umformen, dass das betreffende Potential nur durch die innere Energie in den Variablen S, V, N (die natürlichen Variablen für U) ausgedrückt wird. Durch eliminieren von T bzw. p finden wir

$$\begin{aligned} F(S, V, N) &= U - TS = U - \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} \cdot S, \\ H(S, V, N) &= U + pV = U - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N} \cdot V, \\ G(S, V, N) &= U - TS + pV = U - \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} \cdot S - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N} \cdot V, \end{aligned}$$

wobei der Vorteil darin besteht, dass U häufig leichter zugänglich ist als andere Potentiale.

C.2 Gibbs-Helmholtz-Beziehungen. Analog zu den Legendre-Transformationen lassen sich thermodynamische Potentiale auch durch die Freie Energie ausdrücken, wenn die relevanten Variablen T, V und N sind:

$$\begin{aligned} U(T, V, N) &= F + TS = F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right), \\ G(T, V, N) &= F + pV = F - V \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} = -V^2 \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{F}{V} \right), \\ H(T, V, N) &= F + pV + TS = F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} - V \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N}. \end{aligned}$$

D. Konsistenz-Relationen (Maxwell-Beziehungen). Wir berechnen die gemischten zweiten Ableitungen der thermodynamischen Potentiale. Unter zweifacher stetiger Differenzierbarkeit ist das Ergebnis invariant unter Vertauschung der Differentiationen, und so erhält man z.B. (bei N konstant):

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} &= \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} \\ \implies \frac{\partial}{\partial U} \frac{p}{T} &= \frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T}. \end{aligned}$$

Analog kann man andere zweite partielle Ableitungen der thermodynamischen Potentiale untersuchen, insbesondere auch die N -Abhängigkeit, und damit Aussagen über μ treffen.⁴

⁴Aufgabe: man finde alle Maxwell-Relationen für die thermodynamischen Potentiale S, F, H, G, Ω .

E. Gibbs-Duhem-Relationen. Wir betrachten nun die Entropie als thermodynamisches Potential, $S = S(E, V, N)$, in Abhängigkeit von ihren drei natürlichen Variablen, E, V, N , welches alle extensive Größen sind. Wir reskalieren nun das System mit einem Faktor $\alpha \in \mathbb{R}, \alpha > 0$, wobei alle extensiven Variable sich gleichermaßen ändern:

$$S = S(E, V, N) \rightarrow S(\alpha E, \alpha V, \alpha N) = \alpha S(E, V, N). \quad (4.9)$$

Den Faktor α konnten wir nun herausziehen, weil S extensiv ist und die Vergrößerung homogen angenommen wurde (z.B. das Gas im Kasten ist homogen.⁵). Wir betrachten nun die Ableitung⁶ $\left. \frac{d}{d\alpha} \right|_{\alpha=1}$ von Glg. (4.9) und erhalten

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

und damit, nach Multiplikation mit T und Auflösen nach E

$$E = TS - pV + \mu N \quad \textbf{Gibbs-Duhem-Relation}$$

Daraus folgt das Differential dE , von dem wir die drei Differentiale aus dem Energiesatz, Glg. (3.30), abziehen

$$dE - TdS + pdV - \mu dN = SdT - Vdp + Nd\mu \stackrel{!}{=} 0.$$

Die rechte Seite dieser Gleichung zeigt, dass Variation der drei intensiven Variablen, T, p, μ , unabhängig voneinander nicht möglich ist⁷. Anders gesagt, es folgt z.B.

$$Nd\mu = Vdp - SdT,$$

das heißt, durch die Änderung von p und T ist die Änderung von μ festgelegt (d.h. μ ist abhängig von p und T).

Fazit: Die Beschreibung eines Systems durch ein thermodynamisches Potential benötigt stets mindestens eine extensive Größe.

4.3 Materialgrößen und Relationen zwischen ihnen

4.3.1 Wichtige Materialgrößen

Viele wichtige Materialgrößen lassen sich als „Suszeptibilität“ klassifizieren. Suszeptibilitäten sind Änderungen von extensiven Eigenschaften bei Variation einer intensiven. In diese Klasse von Größen fallen z.B. die

⁵Liegt im Kasten noch zusätzlich ein Kraftfeld vor, ist dies i.A. nicht möglich.

⁶bei $E, V, N = \text{const}$,

⁷Man sieht dies auch, indem man versucht, ausgehend von $E = TS - pV + \mu N$, alle drei extensiven Größen wegzutransformieren. Man erhält dann, dass dieses thermodynamische Potential $\equiv 0$ ist. Solch ein Potential enthält offensichtlich keine thermodynamische Information, bzw. das System kann keine Teilchen enthalten ($N = \partial_\mu \dots = 0$).

1. **Wärmekapazitäten.** Wir variieren die Temperatur und finden

$$C = \frac{\delta Q}{\delta T} = T \frac{dS}{dT},$$

was wegabhängig ist. Abhängig von den festgehaltenen Parametern ist diese Größe verschieden, z.B.

(a) $C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{V,N} = T \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{V,N} \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_{V,N} = \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_{V,N}$, die Wärmekapazität bei konstantem Volumen

(b) $C_p = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{p,N} = \frac{\partial H}{\partial T} \Big|_{p,N}$, die Wärmekapazität bei konstantem Druck. Hier wurde verwendet, dass $dH(T, p, N) \equiv T dS \Big|_{p,N}$

Bemerkung: Es ist stets⁸ $C_p \geq C_V$

2. **Kompressibilität.** Wir definieren

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}$$

Auch hier unterscheiden wir

(a) isotherme Kompressibilität: $\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_{T,N}$

(b) adiabatische (isentropen) Kompressibilität: $\kappa_S = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_{S,N}$ (keine Wärmezufuhr, da S konstant)

Die Kompressibilität ist eine wichtige Materialeigenschaft, die unter anderem die Stabilität eines thermodynamischen Systems gegen Kollaps oder Inflation bestimmt, s. Abschnitt 4.5.1.

3. **Thermischer Ausdehnungskoeffizient.**

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{p,N}$$

4. **Spannungskoeffizient.**

$$\tilde{\beta} = \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_{V,N}$$

Diese Größen reflektieren die intrinsischen Eigenschaften des betrachteten Systems bzw. Materials. Weitere Suszeptibilitäten existieren z.B. für Systeme in externen Feldern.

⁸Das zeigen wir in Kürze. Der Grund ist, dass bei $V \neq \text{const}$ ein Teil der Wärmezufuhr für die Verrichtung von Arbeit, d.h. $p dV$ verbraucht wird. Daraus folgt für den Adiabaten-Exponent, $\gamma = \frac{C_p}{C_V} \geq 1$.

4.3.2 Thermodynamische Relationen zwischen Materialgrößen

Die Maxwell-Relationen geben uns die Möglichkeit, Zusammenhänge zwischen verschiedenen Ableitungen Thermodynamischer Potentiale aufzustellen. Obige Materialgrößen sind – bis auf einen Vorfaktor – solche Ableitungen, weshalb dieser Ansatz dort anwendbar ist. Das grobe Vorgehen ist wie folgt:

Gegeben sei eine Funktionsgleichung $x = x(y, z)$ und sei diese auflösbar, d.h. Funktionen $y = y(x, z)$ oder $z = z(x, y)$ existieren. Dann gilt (Übungsaufgabe)

$$\left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_z \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_y \left. \frac{\partial z}{\partial y} \right|_x = -1.$$

Damit finden wir leicht Zusammenhänge zwischen Materialgrößen, z.B.

$$\begin{aligned} p\tilde{\beta} &= \frac{\alpha}{\kappa_T}, \\ \frac{C_p}{C_V} &= \frac{\kappa_T}{\kappa_S}, \\ C_p - C_V &= TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T}, \\ \kappa_T - \kappa_S &= TV \frac{\alpha^2}{C_p}, \end{aligned}$$

und viele weitere. Solche Relationen erlauben den Zugang zu einigen Materialgrößen durch Kenntnis von anderen, oder sie erlauben Konsistenztests von Modellen/Theorien.

Übungsaufgabe: Man prüfe obige Relationen.

4.4 Zustandsänderungen. Kreisprozesse

4.4.1 Typen von Zustandsänderungen

Wir unterscheiden Wege im Zustandsraum in Abhängigkeit davon, welche Größe entlang des Weges erhalten bleibt, s. Abb. 4.1. Die Tabelle zeigt wichtige Beispiele.

Beispiel	Erhaltungsgröße	Fall ideales Gas	Kommentar
isobar	$p = \text{const}$	$\frac{V}{T} = \text{const}$	$pV = Nk_B T$
isochor	$V = \text{const}$	$\frac{p}{T} = \text{const}$	
isotherm	$T = \text{const}$	$pV = \text{const}$	$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$, Adiabatenexponent
adiabatisch	$\delta Q = 0$	$pV^\gamma = \text{const}$	
isentrop	$S = \text{const}$		$k = \frac{C_p - C}{C_V - C}$
polytrop	$C = \text{const}$	$pV^k = \text{const}$	

Bemerkung: Die Angabe der konstanten Parameter ist nicht immer ausreichend, um den Prozess eindeutig zu charakterisieren. Auch die Prozessführung (schnell oder langsam) ist relevant, s. Abschnitt 4.4.4. Sofern nichts Anderes vermerkt ist, ist eine hinreichend langsame Prozessführung impliziert.

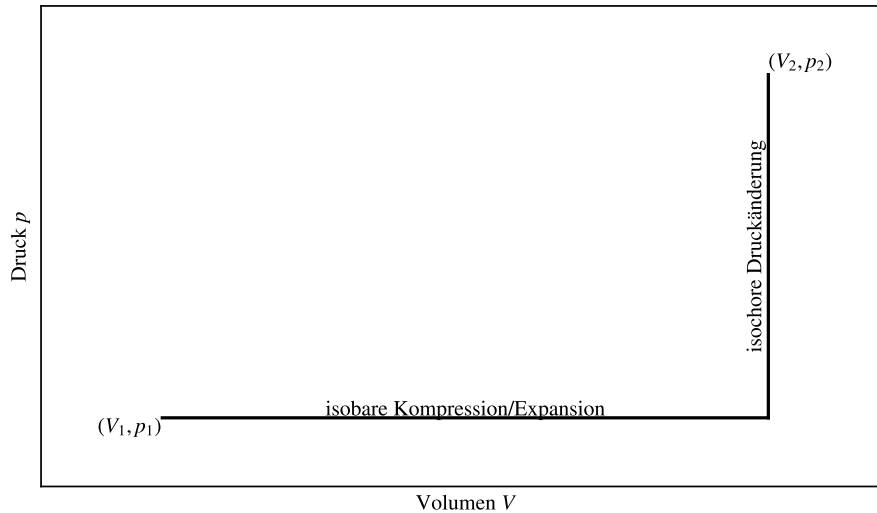


Abbildung 4.1: Beispiel für eine Zustandsänderung von (p_1, V_1) nach (p_2, V_2) in zwei Abschnitten: Zuerst eine isobare Expansion entlang $p = p_1 = \text{const}$, danach eine isochore Druckerhöhung entlang $V = V_2 = \text{const}$. Es sind viele weitere Kombinationen von Prozessen möglich, die die Zustände ineinander überführen.

4.4.2 Kreisprozesse. Wirkungsgrad

Kreisförmig (periodisch) ablaufende Prozesse sind für technische Anwendungen (z.B. Kühlschrank, Wärmepumpe, Klimaanlage etc.) von großer Bedeutung, da nur sie einen Dauerbetrieb ermöglichen. Sie bestehen aus einer Abfolge von Teilprozessen, bei denen jeweils eine thermodynamische Variable (Druck, Volumen, Temperatur, Entropie) konstant gehalten wird (natürlich sind auch andere Wege möglich). Unter allen Kreisprozessen spielt der *Carnot-Prozess* eine besondere Rolle, da er sich durch den höchsten Wirkungsgrad auszeichnet⁹. Dabei handelt es sich um einen Prozess aus vier Schritten:

- a) isotherme Expansion ($T = T_1$, Aufnahme von Wärmeenergie Q_1 aus Reservoir 1),
- b) adiabatische Expansion ($S = S_2$),
- c) isotherme Kompression ($T = T_2$, Abgabe von Wärmeenergie Q_2 an Reservoir 2) und
- d) adiabatische Kompression ($S = S_1$) .

Der *Wirkungsgrad* ist dabei gegeben durch das Verhältnis aus mechanischer Nutzarbeit zu aufgewendeter Wärmeenergie Q_1 ,

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta^{\text{carnot}},$$

und ist dabei von oben begrenzt durch den Wert des Carnot-Prozesses¹⁰.

⁹unter allen Kreisprozessen mit den selben Reservoirien bei T_1 und T_2

¹⁰Aufgabe: man beweise diese Ungleichung.

4.4.3 Die Hauptsätze der Thermodynamik

Hier fassen wir die Hauptsätze der Thermodynamik noch einmal zusammen. Für einige Beispielsysteme haben wir sie in der statistischen Physik begründet. Dass sie allgemeingültig sind, ist hingegen ein Postulat.

0. Hauptsatz: Es existiert ein Gleichgewichtszustand mit Stabilitätsbedingungen bezüglich der Systemteile. Gleichgewicht bezüglich Energieaustausch ist erreicht, wenn die Temperatur in zwei beliebigen Systemteilen, $T_1 = T_2$, gleich ist. Je nach Art der Austauschmöglichkeiten zwischen den Teilsystemen gibt es weitere Bedingungen, z.B. Gleichheit der chemischen Potentiale $\mu_1 = \mu_2$, falls Teilchenaustausch möglich ist, oder Druckgleichheit $p_1 = p_2$, falls Volumenaustausch möglich ist, s. Kapitel 3.

1. Hauptsatz: Der ursprüngliche Ausdruck (Joule, Mayer, Helmholtz) hatte die Form eines Energieerhaltungssatzes,

$$dU = \delta Q + \delta W_{\text{chem}} + \delta W_{\text{mech}} + \delta W_{\text{ext}} ,$$

mit dem Problem, dass alle Terme wegababhängig (also keine vollständigen Differentiale) sind. Über die Gibbs'sche Fundamentalgleichung (3.29) konnten die Energiebeiträge nun durch vollständige Differentiale ausgedrückt werden.

2. Hauptsatz: Für beliebige thermodynamische Systeme im Gleichgewicht existiert eine Zustandsgröße S , welche es gestattet, die Wärmeenergie δQ durch ein vollständiges Differential auszudrücken. Diese Größe heißt Entropie und wurde von Rudolf Clausius eingeführt. Es gilt – für langsame Prozessführung – also für **quasistatische Prozesse**¹¹:

$$dS = \frac{1}{T} \delta Q .$$

S besitzt ein Maximum im Gleichgewicht. Der 1. und 2. Hauptsatz ergeben zusammen also die Gibbs'sche Fundamentalgleichung.

3. Hauptsatz: Der Limes $T \rightarrow 0$ der Entropie existiert, $\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0$. Ist der Grundzustand des Systems nicht entartet, so ist $S_0 = 0$.

Bemerkungen:

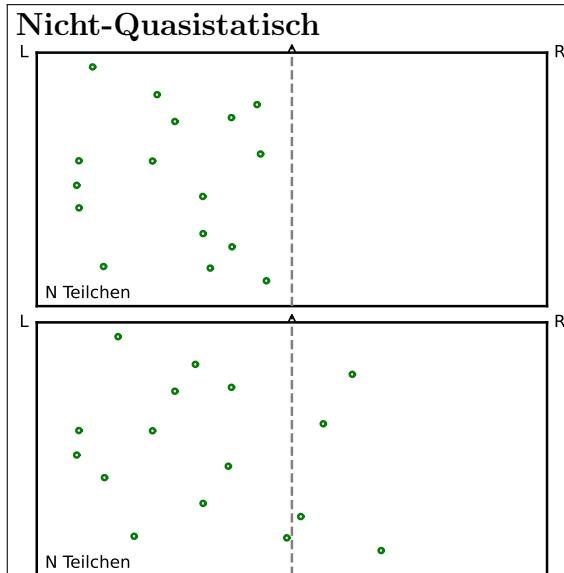
- Aus dem 1. Hauptsatz folgt, dass kein *Perpetuum-Mobile 1. Art* existieren kann. Dies ist eine hypothetische Maschine, die ohne externe Einflüsse und Energiezufuhr (weiter) läuft und dabei Arbeit verrichtet, also praktisch Energie erzeugt. Die Existenz einer solchen Maschine stünde im Widerspruch zum vollständigen Differential der Energie.
- Das *Perpetuum-Mobile 2. Art* ist eine Maschine, die Wärmeenergie eines Reservoirs in mechanische Arbeit umwandelt.¹² Eine solche Maschine könnte für eine

¹¹s. Abschnitt 4.4.4

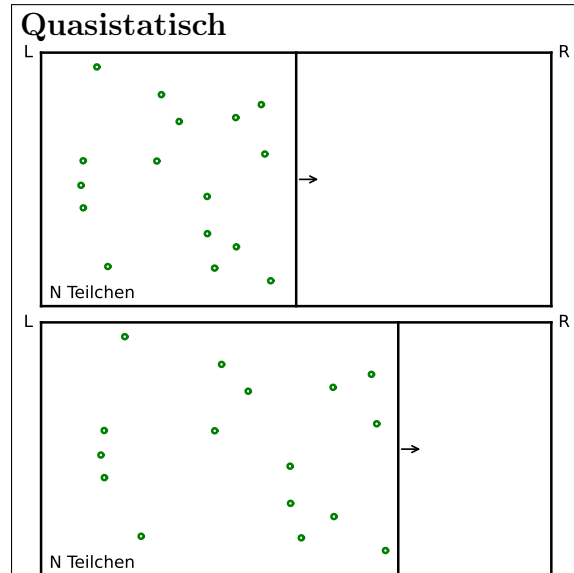
¹²Die Existenz einer solchen Maschine könnte zum Beispiel den Klimawandel bekämpfen, da sie die Wärmeenergie der Umwelt nutzbar machen könnte.

begrenzte Zeit funktionieren, so lange die Temperatur des Reservoirs höher ist als die der Maschine. Sobald sich beide Temperaturen angeglichen haben, ist allerdings kein Wärmeenergie-Transfer mehr möglich, und der Prozess kommt zum Erliegen. Daher steht eine solche Maschine im Widerspruch zum 2. Hauptsatz und kann daher nicht konstruiert werden.

4.4.4 Quasistatische und Nicht-Quasistatische Prozesse



Beispiel: Das schnelle Entfernen einer Wand hinterlässt eine starke Nichtgleichgewichtsverteilung. Die schlagartige Expansion (siehe auch Abbildungen 1.4 und 1.5) führt zu einer Nichtgleichgewichtsverteilung (z.B. ist die Dichte inhomogen) und zu einer starken Entropieerhöhung.



Beispiel: Die Trennwand wird langsam (auch „quasiadiabatisch“) verschoben und somit das Volumen des Gases vergrößert, während sich das System zu jedem Zeitpunkt im Gleichgewicht befindet. Die Entropieerhöhung ist dabei geringer.

Die Entropieänderung dS setzt sich aus einem reversiblen Anteil dS_{qs} und einem irreversiblen Anteil dS_{i} zusammen:

$$dS = dS_{\text{qs}} + dS_{\text{i}}.$$

Fazit: $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$, wobei „=“ für quasistatische Prozesse gilt. Alle in der (traditionellen) **Thermodynamik** untersuchten Prozesse sind quasistatische Prozesse.

Bemerkung: Die quantitative Untersuchung nichtquasistatischer Prozesse erfolgt außerhalb der TD, z.B. in der kinetischen Theorie, Hydrodynamik, zeitabhängiger Dichtefunktional-Theorie etc.

4.5 Stabilitätsbedingungen homogener und inhomogener thermodynamischer Systeme

Wir betrachten jetzt ein Vielteilchensystem im Thermodynamischen Gleichgewicht (gegeben zum Beispiel durch das Maximum der Entropie). Die Frage, die uns jetzt

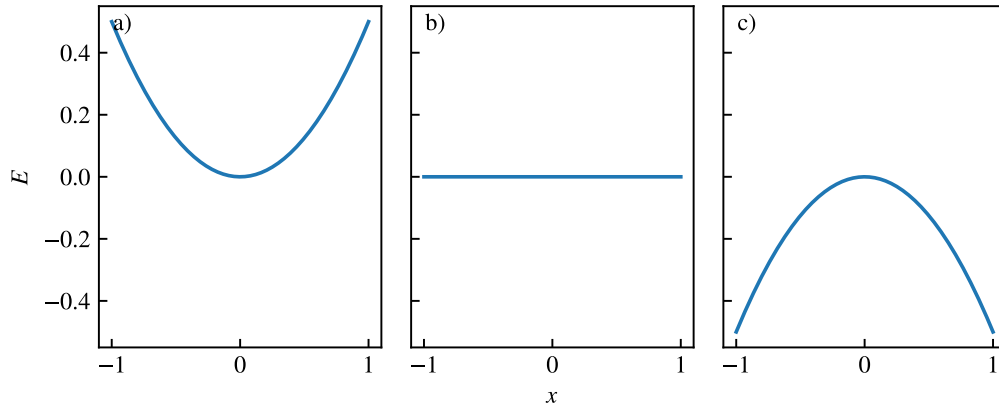


Abbildung 4.2: Drei Arten von Gleichgewicht für ein mechanisches System – der GG-Zustand entspricht dem Minimum der Energie E : a) stabil, b) indifferent, c) instabil. Bei der Auslenkung eines Körpers (bzw. Systems) aus dem Gleichgewichtspunkt (hier $X = 0$) reagieren die Systeme unterschiedlich: Ist das Gleichgewicht stabil, wird der Körper ins Gleichgewicht zurück bewegt. Beim instabilen Gleichgewicht wird die Störung noch weiter verstärkt. Beim indifferenten Gleichgewicht passiert weder das eine noch das andere.

interessiert, lautet: wenn das System zufälligen Störungen ausgesetzt ist – wird es in den GG-Zustand zurückkehren, d.h., ist der GG-Zustand stabil? Dieses ist bestimmt durch die Materialeigenschaften im Gleichgewicht, und wir finden jetzt die notwendigen Anforderungen an diese Größen dafür, dass der Gleichgewichtszustand dieses Systems stabil ist.

4.5.1 Räumlich homogene Systeme

Wir beginnen mit dem Fall ohne äußere Felder, so dass der GG-Zustand räumlich homogen ist. Das System möge jetzt eine infinitesimal kleine Auslenkung δX eines externen Parameters aus einem stabilen GG-Zustand “e” in einen Zustand “a” (in der Nähe des GG) erfahren. Die Situation ist analog zur Mechanik, wo ein Gleichgewichtszustand durch das Minimum der Energie E charakterisiert ist, s. Abb. 4.2. Hier betrachten wir ein isoliertes Thermodynamisches System (mikrokanonisch), wo der Gleichgewichtszustand durch ein Maximum der Entropie bestimmt ist. Bei der Rückkehr von “a” nach “e” wächst die Entropie $S(U, V, N, a; X)$, selbst wenn sich U, V, N und a nicht ändern, da sie im NGG-Zustand “a” von weiteren Parametern (X) abhängt. Die Zunahme erfolgt dann durch den internen Anteil S_i , und wir erhalten aus der Gibbs’sche Fundamentalgleichung eine Ungleichung

$$TdS \geq dU + pdV - Ada - \mu dN. \quad (4.10)$$

Mikrokanonisches Ensemble, U, V, N, a fixiert: Für kleine Auslenkungen aus dem GG-Zustand (“e”) in den Zustand “a” können wir die Entropie um “e” entwickeln (bei fixierten Werten von U, V, a, N , vgl. Abb. 4.5)

$$S_a = S_e + \delta S_e|_{U,V,a,N} + \frac{1}{2!} \delta^2 S_e|_{U,V,a,N} + \dots$$

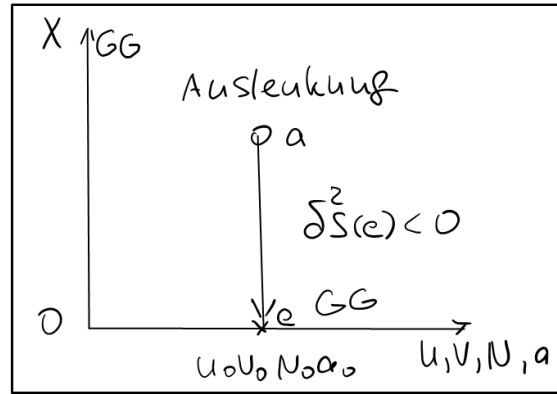


Abbildung 4.3: Bei Auslenkung aus dem Gleichgewicht (e) in den Zustand a und Rückkehr ins Gleichgewicht wächst die Entropie. Die Störung ist verknüpft mit der Änderung einer externen Variable X , die über den Satz der Zustandsvariablen U, V, N, a hinausgeht.

Die Variation ist verknüpft mit den Ableitungen nach den externen Parametern¹³, Im Gleichgewichtszustand haben wir $\delta S_e|_{U,V,a,N} = 0$. Für Stabilität lautet die Bedingung (2. Ableitung negativ, Entropie maximal): $\delta^2 S_e|_{U,V,a,N} < 0$. Das ist das Stabilitätskriterium für ein mikrokanonische Gesamtheit (TD Parameter U, V, N, a).

Kanonisches Ensemble, T, V, N, a fixiert: hier erwarten wir eine Bedingung für die Freie Energie. Aus der Ungleichung (4.10) folgt dann, dass F im Gleichgewicht (e) ein Minimum besitzt:

$$TdS \geq dU \Rightarrow d(U - TS) \equiv dF \leq 0, \\ \delta F_e|_{V,T,a,N} = 0, \quad \delta^2 F_e|_{V,T,a,N} > 0.$$

Großkanonisches Ensemble, T, V, μ, a fixiert: hier erwarten wir eine Bedingung für das großkanonische Potential. Aus der Ungleichung (4.10) folgt dann, dass Ω im Gleichgewicht (e) ein Minimum besitzt:

$$TdS \geq dU - \mu dN \Rightarrow d(U - TS - \mu N) \equiv d\Omega \leq 0, \\ \delta \Omega_e|_{V,T,a,\mu} = 0, \quad \delta^2 \Omega_e|_{V,T,a,\mu} > 0.$$

Ensemble mit variablem Volumen, T, p, N, a fixiert: hier erwarten wir eine Bedingung für die Freie Enthalpie. Aus der Ungleichung (4.10) folgt dann, dass G im Gleichgewicht (e) ein Minimum besitzt:

$$TdS \geq dU + pdV \Rightarrow d(U - TS + pV) \equiv dG \leq 0, \\ \delta G_e|_{p,T,a,N} = 0, \quad \delta^2 G_e|_{p,T,a,N} > 0.$$

Analog findet man die Extremalbedingungen für andere Ensembles.

Wir finden jetzt die Stabilitätskriterien, die an Materialeigenschaften zu stellen sind. Sie ergeben sich, indem konkrete Störungen des GG-Zustandes betrachtet werden.

¹³ δS und später δF bezeichnen kleine Änderungen, die durch kleine Variation der externen Parameter bei fixierten Zustandsvariablen erzeugt werden. In diesem Beispiel $\delta S = \sum_X \frac{\partial S}{\partial X} \Big|_{U,V,a,N} dX$

(i) **Stabilität bezüglich Kompression/Expansion**¹⁴

Wir betrachten wieder die freie Enthalpie G und verwenden als Materialeigenschaft die Zustandsgleichung $p(V)$, welche wir als gegeben annehmen. Im Gleichgewicht muss gelten (nur V ist variabel, daher Übergang zu einem V -abhängigen TD-Potential)

$$0 \stackrel{!}{=} \delta G|_{T,p,a,N} = \delta [F(T, V, a, N) + pV]|_{T,p,a,N} = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{T,a,N} + p \right) \delta V.$$

Die Gleichgewichtsbedingung liefert uns nun – wie zu erwarten – $\frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{T,a,N} = -p(V, T, a)$, d.h., die Zustandsgleichung¹⁵. Stabilität gilt nun, wenn die zweite Variation von G bezüglich Volumenänderung positiv ist. Wir variieren die erste Variation noch einmal:

$$0 < \delta^2 G|_{T,p,a,N} = \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \Big|_{T,a,N} (\delta V)^2 = - \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_{T,a,N} (\delta V)^2.$$

Damit erhalten wir, dass das System stabil bezüglich Volumenänderung ist, falls

$$\frac{\partial p}{\partial V} \Big|_{T,a,N} < 0.$$

Anders ausgedrückt, der isotherme Kompressionsmodul muss positiv sein,

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T > 0.$$

Beispiel: Gas mit Wechselwirkung. Die Zustandsgleichung realer Gase, $p(V; T)$ ist in vielen Fällen gut durch die Van-der-Waals-Gleichung beschrieben, s. Abb. 4.4:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT,$$

wobei a der Kohäsionsdruck (Gasmoleküle ziehen einander an) und b das Kovolumen (endliches Volumen der Gasmoleküle) des Stoffes sind. V_m ist das Volumen pro Mol und ist, so wie a und b eine Materialeigenschaft. R ist die molare Gaskonstante.

- (ii) **Stabilität bezüglich Wärmezufuhr.** Da $\delta Q \sim dS$, variieren wir jetzt die Entropie, bei festen T, p, N . Wir berechnen wieder die Gleichgewichtsbedingung, die in den Variablen T, p, N auf die Freie Enthalpie H führt:

$$\begin{aligned} \delta G|_{T,p,N} &= \delta [-TS + H(S)]_{T,p,N} \stackrel{!}{=} 0 \\ &= \left(-T + \frac{\partial H}{\partial S} \Big|_{p,N} \right) dS \\ &\longrightarrow \frac{\partial H}{\partial S} \Big|_{p,N} = T. \end{aligned}$$

¹⁴das heißt, die externe Variable X , die variiert wird, ist das Volumen

¹⁵Beachte, dass das Resultat vom aktuellen Wert des Volumens abhängt.

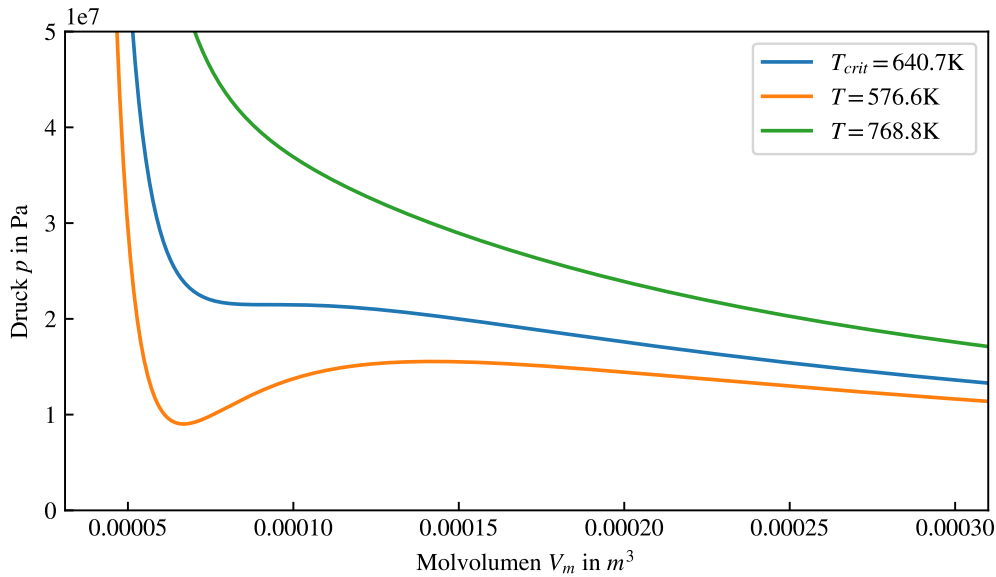


Abbildung 4.4: Van-der-Waals-Zustandsgleichung (Druck-Isothermen) für Wasser (Parameter von Wikipedia). Für $T > T_{\text{crit}}$ ist $p(V, T)$ eine monoton fallende Funktion, das System also stabil. Bei großen T geht diese in das ideale Gasgesetz über. Bei $T < T_{\text{crit}}$ existiert ein Abschnitt, bei dem $p(V, T)$ steigend und die isotherme Kompressibilität κ_T negativ ist. Diese Instabilität führt zu einem Phasenübergang 1. Ordnung, siehe Abschnitt 4.6.2.

Die Stabilitätsbedingung ergibt sich durch nochmalige Variation:

$$0 < \delta^2 G|_{T,p,N} = \frac{\partial^2 H}{\partial S^2}|_{p,N} (dS)^2$$

$$\rightarrow \frac{\partial T}{\partial S}|_{p,N} = \frac{1}{\frac{\partial S}{\partial T}|_{p,N}} = \frac{T}{C_{pN}} \stackrel{!}{>} 0$$

Das System ist also stabil bezüglich Wärmezufuhr (bei konstantem Druck aber variablem Volumen), wenn $C_{pN} > 0$. Analog findet man die Bedingung $C_{VN} > 0$, falls V anstelle von p festgehalten wird¹⁶.

- (iii) **Stabilität in homogenen externen Feldern.** Hier nutzen wir die relevanten Beiträge zur inneren Energie, Ada . Die Rechnungen können genauso wie bei i) durchgeführt werden, wobei (p, V) durch A, a zu ersetzen sind. Die Stabilitätskriterien lauten dann $\frac{\partial A}{\partial a}|_{T,N} < 0$ und $C_{aN} > 0$.

4.5.2 Räumlich inhomogene Systeme. Einfluss externe Felder

Wir dehnen unsere Stabilitätsbetrachtungen jetzt aus auf den Fall eines ortsabhängigen externen Potentials¹⁷, $V_x(\mathbf{r})$. Beispiele sind Gasmoleküle im Schwerfeld oder Atome in einem Oszillatorpotential. In diesen Fällen erwarten wir, dass die Teilchendichte räumlich inhomogen sein wird, da die Teilchen in Richtung des Energieminimums beschleunigt werden.

¹⁶Aufgabe: man führe die gleiche Rechnung für fixierte T, V, N durch. Dies führt auf eine Bedingung für die Freie Energie

¹⁷Die Gesamtenergie pro Teilchen wird damit $\frac{U}{N} \rightarrow \frac{U}{N} + V_x$.

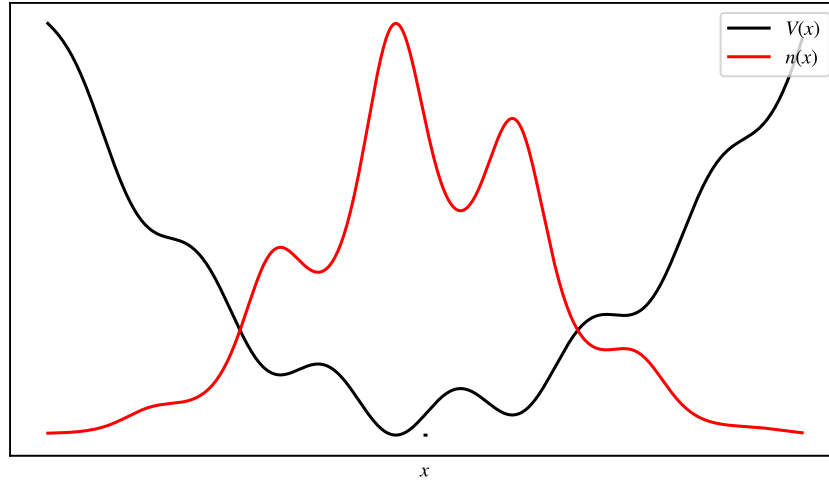


Abbildung 4.5: Ein nichtwechselwirkendes Gas in einem inhomogenen Feld hat im Gleichgewicht eine inhomogene Dichte. Dabei befinden sich die Teilchen bevorzugt (mit erhöhter Wahrscheinlichkeit) in der Umgebung der Potentialminima. Mit steigender Temperatur werden die 'Oszillationen' schwächer. (Man denke an das kanonische Ensemble für solch ein System.)

Es stellt sich nun die Frage: Wie verteilen sich die Teilchen im Raum genau? Welche Dichteverteilung bleibt stabil gegen Störungen? Dazu betrachten wir die lokale (ortsabhängige) Teilchendichte

$$n(\mathbf{r}) = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta N(\mathbf{r})}{\Delta V}. \quad (4.11)$$

Die Idee ist nun, das Verhalten des inhomogenen Systems auf das bekannte Verhalten eines homogenen Systems zurückzuführen. Dazu unterteilen wir das System in kleine Raumbereiche, innerhalb derer das Feld näherungsweise konstant und damit die Dichte homogen ist, so dass dort die bisherigen Resultate anwendbar sind¹⁸.

Wir definieren nun das lokale Volumen pro Teilchen¹⁹ $v(\mathbf{r})$:

$$v(\mathbf{r}) = \frac{1}{n(\mathbf{r})}.$$

Die thermodynamischen Potentiale werden in der inhomogenen Situation nun ortsabhängig. Zum Beispiel erhalten wir für die Freie Energie²⁰

$$F = \int f(\mathbf{r}; V_x) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (4.12)$$

wobei wir als Randbedingungen haben $N = \int n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$.

¹⁸Der Limes (4.11) ist natürlich nicht trivial: Einerseits müssen die Volumenelemente ΔV klein genug sein, damit die Dichte als konstant genähert werden kann, andererseits müssen die Volumenelemente groß genug sein, damit die praktische Modellierung (großer) homogener Systeme genau wird.

¹⁹Man erinnere sich an die intensiven Größen, die aus extensiven gewonnen werden, $v = V/N$.

²⁰Diese Näherung heißt Lokale Dichtenäherung (LDA) und nimmt an, dass f am Ort r nur von der Zahl der Teilchen am selben Ort abhängt. Genau genommen könnte f auch von der Dichte in der Umgebung abhängen, also z.B. von deren Gradienten.

In Glg. (4.12) haben wir $f = F/N$ eingeführt, die **freie Energie pro Teilchen** (im homogenen Fall). Unter dem Einfluss von V_x ändert sich die Dichte der freien Energie gemäß

$$f(\mathbf{r}, V_x) = f_0[T(\mathbf{r}), v(\mathbf{r})] + V_x(\mathbf{r}),$$

wobei f_0 den feldfreien Anteil beschreibt.

Die freie Energie hängt also ab von zwei ortsabhängigen (und zu bestimmenden) Funktionen, $v(\mathbf{r})$ und $T(\mathbf{r})$. Für diese stellen wir nun eine Gleichgewichtsbedingung auf. Im Gleichgewicht gilt

$$\begin{aligned} \delta F &= 0, \\ \tilde{F} &\stackrel{!}{=} F - \mu^* \left\{ \int d^3\mathbf{r} \frac{1}{v(\mathbf{r})} - N \right\}, \\ 0 &= \delta \tilde{F} = \int_V d^3\mathbf{r} \left\{ \frac{\delta f_0}{\delta v} \Big|_{T(\mathbf{r})} \frac{\delta v}{v} - \frac{1}{v^2} (f_0 + V_x - \mu^*) \delta v + \frac{\delta f_0}{\delta T} \Big|_{v(\mathbf{r})} \frac{\delta T}{v} \right\}. \end{aligned}$$

Wir nutzen nun, dass $\frac{\partial f}{\partial v} \Big|_T = \frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{T,N} = -p$, für alle $\mathbf{r}$ gilt. Die Schwankung muss verschwinden, auch bei unabhängiger Änderung von δv und δT , also müssen beide Beiträge simultan verschwinden. Dabei gilt

$$\frac{\partial f_0}{\partial T} \Big|_v = -S = 0,$$

nur am absoluten Nullpunkt. Damit folgern wir $\delta T \stackrel{!}{=} 0 \Rightarrow T(\mathbf{r}) = T = \text{const.}$ Wir müssen also nur noch die Terme $\sim \delta v$ behandeln. Dort finden wir

$$\underbrace{p[T, v(\mathbf{r})] v(\mathbf{r}) + f_0[T, v(\mathbf{r})]}_{=\frac{G_0}{N} = \mu_0(\mathbf{r})} + V_x(\mathbf{r}) = \mu^* = \text{const.}$$

Damit haben wir eine Gleichgewichtsbedingung für $v(\mathbf{r})$ als Reaktion auf das externe Potential $V_x(\mathbf{r})$ gefunden. Stabilität, ausgedrückt durch $\delta F = 0$, ist erreicht für $n(\mathbf{r}) \equiv v^{-1}(\mathbf{r})$ mit

$$\begin{aligned} \mu_0[T, v(\mathbf{r})] + V_x(\mathbf{r}) &= \mu^*, \quad \text{für alle } r \in V. \\ T(\mathbf{r}) &= \text{const.} \end{aligned} \tag{4.13}$$

Bemerkung:

- Gleichung (4.13) verallgemeinert die Stabilitätsbedingung homogener Systeme, vgl. Abschnitt 3.6.1, auf den inhomogenen Fall. Im homogenen Fall ($V_x \equiv 0$) erhalten wir $\mu_0 \equiv \text{const} = \mu^*$ zurück.
- Gleichung (4.13) ist für beliebige physikalische Systeme gültig. Die Materialeigenschaften bestimmen die funktionale Form von μ_0 .
- Gleichung (4.13) ist gültig sowohl für nichtwechselwirkende als auch für wechselwirkende Systeme. In letzterem Fall hat das chemische Potential eine Wechselwirkungskorrektur, $\mu_0 = \mu_0^{\text{id}} + \mu_0^{\text{int}}$, die wir in Kapitel 5 diskutieren werden.

Beispiel: Teilchenverteilung im Schwerfeld, $V_x(z) = mgz$. Für das ideale Gas, mit $pv = k_B T$ ($v = \frac{V}{N}$ ist das “intensive Volumen”, d.h. das Volumen pro Teilchen) finden wir²¹

$$n(z) = n_0 e^{-mgz/k_B T}.$$

Dieses Ergebnis lässt sich auch auf allgemeine Potentiale verallgemeinern, siehe auch Abbildung 4.5, und findet in dieser Form Anwendung in vielen Gebieten, z.B. Debye-Abschirmung in Plasmen.

4.6 Mehrphasensysteme und Phasenübergänge

Wir hatten in Abschnitt 4.5.1 gesehen, unter welchen Bedingungen ein thermodynamisches System stabil gegen Störungen ist. Wenn diese Voraussetzungen verletzt sind, tritt eine Instabilität auf: das System verlässt den stabilen Zustand und geht in einen neuen über. Wir widmen uns jetzt der Frage, wie dieser neue Zustand beschaffen ist. Ein mögliches Szenario besteht darin, dass der (instabile) homogene Zustand durch einen anderen Zustand ersetzt wird, der an verschiedenen Stellen im Raum verschiedene Eigenschaften aufweist. Dies ist z.B. bei einem Phasenübergang der Fall.

4.6.1 Definitionen. Gleichgewichtsbedingungen

Als **Phase** bezeichnen wir eine Zustandsform eines makroskopischen thermodynamischen System (dazu zählen die bekannten Aggregatzustände wie gasförmig, flüssig und fest. Ein anderes Beispiel sind verschiedene Festkörperstrukturen, wie etwa Silizium: Bei Normaldruck liegt eine Diamantstruktur vor; bei hohen Drücken geht der Kristall in eine β -Zinn-Struktur über.

Ein **Phasengleichgewicht** liegt vor, wenn zwei (oder mehr) Phasen desselben Systems koexistieren: z.B. Wasserdampf und Wasser in einem Gefäß. Im o.g. anderen Beispiel findet man, dass bei entsprechendem Druck in Silizium Diamantstruktur und β -Zinn-Struktur koexistieren.

Wir finden jetzt die **Bedingung für ein Phasengleichgewicht**: Sei ein System abhängig von den thermodynamischen Variablen T, p, N , mit $N_1 + N_2 = N$, wobei N_1 die Anzahl der Teilchen in Phase 1 bezeichnet und N_2 die Anzahl der Teilchen in Phase 2. Das zugehörige thermodynamische Potential ist die freie Enthalpie $G(T, p, N) = N\mu(T, p)$. Ist G minimal bezüglich Aufteilung in N_1 und N_2 , also

$$\begin{aligned} 0 &= \delta G|_{p,T,N} = \delta [N_1\mu_1(T, p) + N_2\mu_2(T, p)] \\ &= [\mu_1(T, p) - \mu_2(T, p)] \delta N_1 \\ \implies \mu_1(T, p) &\stackrel{!}{=} \mu_2(T, p), \end{aligned} \tag{4.14}$$

also finden wir wieder die uns bereits bekannte Bedingung für das Gleichgewicht bezüglich Stoffaustausch. Bisher hatten wir allerdings zwei räumlich nebeneinander liegende

²¹Dies ist Gegenstand einer Übungsaufgabe, s. Abschnitt 4.8.

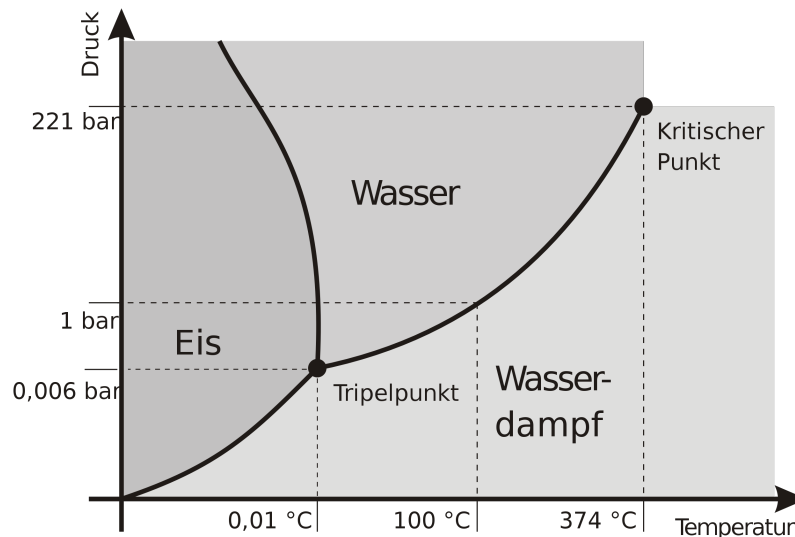


Abbildung 4.6: Phasendiagramm von Wasser. An den Temperatur/Druck-Bedingungen der Grenzkurven können die Phasen koexistieren. Durch Zu-/Abfuhr von Wärme oder Volumen (d.h. Kompression oder Expansion) können die Anteile der Phasen verändert werden. Beim Tripelpunkt kann Wasser sogar in allen drei Aggregatzuständen zugleich (nebeneinander) vorliegen. Sind sowohl Druck als auch Temperatur jenseits des kritischen Punkts, kann die Phase nicht mehr „flüssig“ oder „gasförmig“ zugeordnet werden. Quelle: [Wikimedia](#)

Teilsysteme betrachtet. Hier dagegen wird nicht spezifiziert, wie die beiden Phasen räumlich angeordnet sind²².

Zu jeder Temperatur T gibt es eine Funktion $p_c(T)$, welche die Gleichung (4.14) löst. Dieses p_c wird auch als **Koexistenzdruck** bezeichnet.

Verallgemeinerungen: In einem System mit drei Phasen (z.B. Wasser) gibt es mehrere Koexistenzkurven. Der Schnittpunkt der drei Phasen wird auch als „*Tripelpunkt*“ bezeichnet. Weiter kann ein *kritischer Punkt* auftauchen, bei welchem die Unterschiede zwischen den Phasen verschwinden. (Bei Wasser liegt dieser bei 374,2°C)

Ein **Phasenübergang** ist eine Zustandsänderung („ $a \rightarrow e$ “), die $p_c(T)$ kreuzt. Bei einer „echten“ Kreuzung, d.h. a und e liegen beide nicht auf $p_c(T)$, wird eine Phase komplett aufgehoben und eine andere erzeugt.

Verallgemeinerung auf n Stoffe (Mischung, Lösung):

Angenommen, für jeden Stoff seien m Phasen möglich, aber die Gesamtteilchenzahl $N = N_1 + N_2 + \dots + N_n = \text{const}$ sei konstant. Wir drücken die N_i auch durch die Konzentrationen $C_i = \frac{N_i}{N}$ aus. Wir haben nun n chemischen Potentiale der Teilchenarten

$$\begin{aligned} \mu_1(T, p, C_1, \dots, C_{n-1}) \\ \vdots \\ \mu_m(T, p, C_1, \dots, C_{n-1}) \end{aligned}$$

Die n Teilchensorten besitzen nun m Phasen, also indizieren wir $\mu_i^{(k)}$, wobei k nun die

²²Bei der Koexistenz zweier Phasen, wie Wassertropfen und Dampf, liegt eine Mischung beider vor.

Phase indiziert. Dann erhalten wir die Gleichgewichtsbedingungen

$$\begin{array}{ccccccc} \mu_1^{(1)} & = & \mu_1^{(2)} & = & \dots & = & \mu_1^{(m)} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \mu_1^{(1)} & = & \mu_1^{(2)} & = & \dots & = & \mu_1^{(m)} \end{array}$$

für die Unbekannten $T, p, C_1(1), C_1^{(2)}, \dots, C_{n-1}^{(m)}$, dies sind $2 + (n-1)m$ an der Zahl. Das System ist unterbestimmt, die Zahl der Freiheitsgrade f ist gegeben durch

$$f = 2 + (n-1)m - n(m-1) = 2 + n - m \quad \textbf{Gibbs'sche Phasenregel}.$$

Beispiele:

- $n = 1, m = 2 \rightarrow f = 1 \rightarrow p(T)$. Das Koexistenzgebiet ist eindimensional: es gibt eine Koexistenzkurve.
- $n = 1, m = 3 \rightarrow f = 0$. Das Koexistenzgebiet ist Null-dimensional: es gibt einen Tripelpunkt.
- $n = 2, m = 2 \rightarrow f = 2$. Koexistenzgebiet ist zwei-dimensional: es gibt eine Koexistenzebene.

Analog verfährt man bei anderen Beispielen.

4.6.2 Phasenübergänge 1. Ordnung (diskontinuierliche Phasenübergänge)

Wir suchen nun die Kurve $p_c(T)$, entlang derer gilt

$$-s_1 dT + v_1 dp = d\mu_1 = d\mu_2 = -s_2 dT + v_2 dp,$$

wobei s und v im Allgemeinen verschieden in den verschiedenen Phasen sind²³. Es gibt also i.a. endliche Differenzen²⁴ $\Delta s = s_2 - s_1$ und $\Delta v = v_2 - v_1$, die beim Phasenübergang auftreten. Umstellen der Gleichung liefert

$$\frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{dp_c}{dT}.$$

Mit $ds = \frac{\delta Q}{NT} = \frac{\delta q}{T}$, wobei δq die Wärmeenergie pro Teilchen ist. Die „Umwandlungswärme“ (pro Teilchen), die mit dem Übergang aus Phase 1 nach Phase 2 verknüpft ist, ergibt sich dann zu

$$q_{12}(T, p) = T [s_2(T, p) - s_1(T, p)],$$

und wir können den bisherigen Ausdruck umformulieren zu

$$\frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{dp_c}{dT} = \frac{q_{12}}{T \Delta v}, \quad \textbf{Clausius-Clapeyron-Gleichung} \quad (4.15)$$

²³Zur Erinnerung: s bezeichnet die Entropie pro Teilchen, d.h. eine intensive Größe.

²⁴Die Differenz Δv ist verknüpft mit dem Unterschied (Diskontinuität) der Teilchendichten in beiden Phasen – z.B. zwischen flüssiger (Tropfen) und gasförmiger Phase.

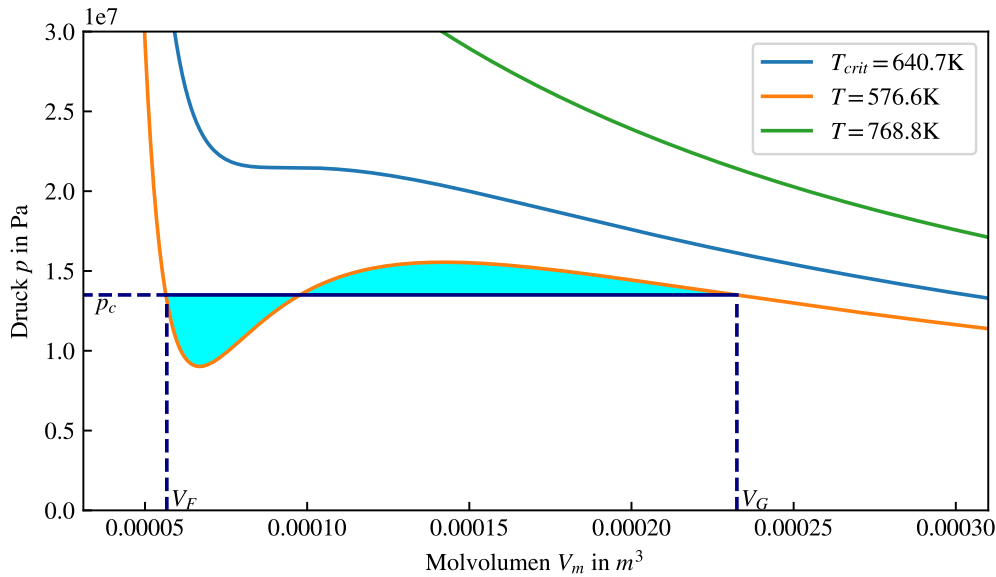


Abbildung 4.7: Maxwellkonstruktion am Beispiel des Van-der-Waals-Gases mit den Parametern für Wasser. Unterhalb der kritischen Temperatur existiert ein instabiler Bereich in der Isothermen (positive Steigung), bei welchem die Isotherme nicht durchlaufen wird. Stattdessen bleibt der Druck trotz Kompression konstant bei p_c , während das System von flüssigem in den gasförmigen Zustand wechselt. Die beiden eingefärbten Flächen sind genau gleich groß.

Die Clausius-Clapeyron-Gleichung (4.15) bestimmt den Verlauf der Koexistenzlinie in der $p - T$ -Ebene. Bei $\Delta s \neq 0$, $\Delta v \neq 0$ wird ein solcher Phasenübergang als **diskontinuierlich** oder auch von **1. Ordnung** bezeichnet.

Bemerkung: Es existieren darüber hinaus kontinuierliche Phasenübergänge mit $\Delta s = 0$, $\Delta v = 0$, z.B. in manchen Festkörpern (Magnetisierung etc.), s. Abschn. 4.6.3.

Die Form der Zustandsgleichung beim Phasenübergang 1. Ordnung ergibt sich aus der sogenannten **Maxwell-Konstruktion**. Ein homogener Zustand ist genau dann stabil, wenn

$$\left. \frac{dp}{dV} \right|_T < 0,$$

vgl. Abschnitt 4.5.1.

Dies ist in Abbildung 4.7 nicht bei allen Kurven überall gegeben, d.h. es gibt Kurven mit steigenden Abschnitten. Dort bildet sich ein 2-Phasen-System aus. Es stellt sich die Frage nach dem Koexistenzdruck $p_c(T)$ im Bereich der instabilen Isotherme.

Wir bezeichnen im Folgenden die beiden Phasen als flüssig (F) und gasförmig (G), und finden die Bedingung für die chemischen Potentiale (Berechne U aus der Gibbs-Duhem-Relation, Abschnitt 4.2 E, dann F und f aus U , und löse nach μ auf)

$$f_F(T, v) + p_c v_F = \mu_F(T, p_c) = \mu_G(T, p_c) = f_G(T, v) + p_c v_G.$$

Dies liefert uns einen Zusammenhang zwischen drei noch unbekannten Größen, p_c , v_G und v_F . Wir nutzen, dass f ein thermodynamisches Potential (wegunabhängig) ist.

Stabilität der zwei Phasen ist gegeben bei

$$\begin{aligned}
 p_c(T) [v_G - v_F] &= f_F(T, v_F) - f_G(T, v_G) \\
 &= -f(T, v) \Big|_{v_F}^{v_G} = \\
 &= - \int_{v_F}^{v_G} dv \frac{\partial f}{\partial v} \Big|_T (T, v) = \\
 &= \int_{v_F}^{v_G} dv p(T, v) .
 \end{aligned}$$

Der Ausdruck auf der linken Seite beschreibt die Fläche eines Rechteckes mit Höhe $p_c(T)$ und Breite $v_G - v_F$, vgl. Abbildung 4.7. Der Ausdruck auf der rechten Seite hingegen ist die Fläche unter der Zustandskurve zwischen v_F und v_G . Anders ausgedrückt (durch Subtraktion einer Seite): Die Fläche zwischen der horizontalen Geraden bei p_c und der Kurve $p(v)$ muss gerade 0 sein. Dadurch werden p_c , v_F und v_G festgelegt. Dieses Verfahren trägt den Namen *Maxwell-Konstruktion*.

4.6.3 Phasenübergänge 2. Ordnung (kontinuierliche). Ehrenfest-Gleichungen

Die für Phasenübergänge 1. Ordnung charakteristische Diskontinuität (Differenz in beiden Phasen) der Entropiedichte, Δs und der spezifischen Volumina, Δv tritt nicht bei allen Phasenübergängen auf. So beobachtet man zum Beispiel beim Übergang von der normal-leitenden zur supraleitenden Phase in Festkörpern keine signifikanten Diskontinuitäten. Nichtsdestotrotz liegen klar unterschiedliche makroskopische Phasen, und damit ein Phasenübergang vor, man bezeichnet diese aber als “*kontinuierliche Phasenübergänge*”. Analog ist es bei anderen Phasenübergängen in Festkörpern, z.B. beim Übergang zwischen verschiedenen Phasen in Legierungen oder verschiedenen Formen von Eis in Wasser. Bei diesen Übergängen verschwinden also die Diskontinuitäten der ersten Ableitungen der chemischen Potentiale. Folgerichtig erwartet man dann, dass sich die Hauptunterschiede zwischen den Phasen in den zweiten Ableitungen der chemischen Potentiale zeigen. In der Tat ist das der Fall. Die entsprechenden Eigenschaften sind in der Tabelle 4.1 zusammengefasst. Auch bei Phasenübergängen 2. Ordnung existieren Koexistenzlinien zwischen den Phasen, für die allerdings andere Bestimmungsgleichungen gefunden werden müssen. Da hier die Diskontinuitäten der ersten Ableitungen der chemischen Potentiale verschwinden [vgl. Tab. 4.1] müssen wir die chemischen Potentiale bis zur zweiten Ordnung entwickeln. Äquivalent, aber günstiger ist es, die Diskontinuität von Entropiedichte und spezifischen Volumina zu entwickeln, da wir hier nur bis zur ersten Ordnung gehen müssen:

$$0 = \Delta s(T + dT, p + dp) \approx \Delta \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_p dT + \Delta \frac{\partial s}{\partial p} \Big|_T dp, \quad (4.16)$$

$$0 = \Delta v(T + dT, p + dp) \approx \Delta \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_p dT + \Delta \frac{\partial v}{\partial p} \Big|_T dp. \quad (4.17)$$

Diese Gleichungssystem wird als *Ehrenfest-Gleichungen* bezeichnet²⁵. Dies ist ein homogenes Gleichungssystem für zwei Unbekannte, nämlich dT und dp , das genau dann

²⁵Man beachte, dass bei einem Phasenübergang 2. Ordnung die Kompressibilität i.d.R. positiv bleibt und keine Nicht-Monotonität der Druck-Isothermen auftritt.

Oberservable	PÜ 1. Ordnung	PÜ 2. Ordnung
$\Delta\mu(T, p) = \mu_2 - \mu_1$	0	0
$\Delta \frac{\partial\mu}{\partial T} \Big _p$	$-\Delta s(T, p) = -\frac{q_{12}}{T} \neq 0$	0
$\Delta \frac{\partial\mu}{\partial p} \Big _T$	$v_2 - v_1 \neq 0$	0
$\Delta \frac{\partial^2\mu}{\partial T^2} \Big _p$	irrelevant	$\frac{\Delta c_p}{T} \neq 0$
$\Delta \frac{\partial^2\mu}{\partial p^2} \Big _T$	irrelevant	$\Delta \frac{\partial v}{\partial p} \Big _T \neq 0$
$\Delta \frac{\partial^2\mu}{\partial p \partial T} = \Delta \frac{\partial^2\mu}{\partial T \partial p}$	irrelevant	$\Delta \frac{\partial v}{\partial T} \Big _p \neq 0$
Koexistenzdruck: $\frac{dp_c}{dT}$	Glg. (4.15)	Glg. (4.18)

Tabelle 4.1: Vergleich von Phasenübergängen 1. und 2. Ordnung. Δ bezeichnet die Diskontinuität zwischen den Phasen, d.h. $\Delta A = A_2 - A_1$. Diese Resultate mit den Variablen p und V sind vor allem für Gase relevant. Sie lassen sich auf andere Phasengänge übertragen durch Substitution $p, V \rightarrow -A, a$, vgl. das Beispiel Supraleiter unten.

nichttriviale Lösungen besitzt, wenn seine Determinante verschwindet:

$$\Delta \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_p \cdot \Delta \frac{\partial v}{\partial p} \Big|_T - \Delta \frac{\partial s}{\partial p} \Big|_T \cdot \Delta \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_p = 0,$$

was eine Abhängigkeit zwischen den vier Ableitungen herstellt. Eine weitere Abhängigkeit folgt aus den Maxwellrelationen für das chemische Potential (zweiten Ableitungen), vgl. Tab. 4.1:

$$\frac{\partial v}{\partial T} \Big|_p = -\frac{\partial s}{\partial p} \Big|_T,$$

wodurch sich die Entropieableitung nach p eliminieren lässt. Auch die Entropieableitung nach T lässt sich durch eine besser zugängliche Materialgröße ersetzen: $T \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_p \equiv c_p$. Damit lassen sich die beiden Ehrenfest-Gleichungen (4.16) und (4.17) umformen. Für den Koexistenzdruck, p_c , sowie für den Zusammenhang zwischen Diskontinuitäten von spezifischer Wärme, c_p , isothermer Kompressibilität, κ_T und Volumenausdehnungskoeffizient β [vgl. Abschnitt 4.3] beim Phasenübergang 2. Ordnung folgt schließlich

$$\begin{aligned} \frac{dp_c}{dT} &= \frac{\Delta c_p}{T \Delta \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_p}, \\ 0 &= \frac{1}{T} \Delta c_p \cdot \Delta \frac{\partial v}{\partial p} \Big|_T + \left[\Delta \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_p \right]^2. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Die hier eingehenden Materialgrößen sind i.d.R. gut experimentell zugänglich. Wenn man sie in beiden Phasen messen kann, sind akkurate Aussagen über den Phasenübergang möglich. Analog ist das Ziel theoretischer Betrachtungen und von Computersimulationen, diese Größen zu berechnen²⁶.

²⁶Häufig sind diese Größen in Simulationen nicht direkt zugänglich. Ein erfolgreicher Weg besteht über die Linear response theory, bei der diese Größen verknüpft werden mit geeigneten Korrelationsfunktionen von Fluktuationen.

Beispiel für Phasenübergänge 1. und 2. Ordnung: Supraleiter im Magnetfeld. Supraleitung – das Verschwinden des elektrischen Widerstandes bei tiefen Temperaturen – ist inzwischen in sehr vielen Materialien beobachtet worden und der Mechanismus gut verstanden (BCS-Theorie)²⁷. Für viele Metalle werden zwei Phasenübergänge beobachtet:

- I. in Abwesenheit eines Magnetfeldes H , ein Phasenübergang 2. Ordnung, unterhalb einer kritischen Temperatur T_c , sowie
- II. bei endlichem Magnetfeld und unterhalb von T_c ein Phasenübergang 1. Ordnung, bei dem sich eine geringere kritische Temperatur, $T_c(H) < T_c(0)$, einstellt bzw. ein kritisches Magnetfeld (Koexistenzkurve) $H_c(T)$, s. Abb. 4.8.

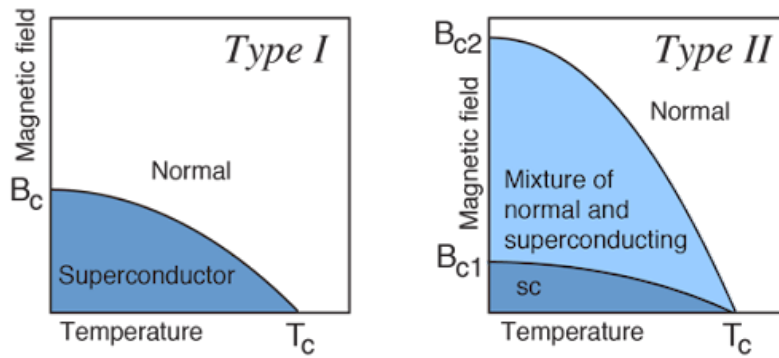


Abbildung 4.8: Typische Phasendiagramme für den Normalleiter-Supraleiter-Übergang. Das Beispiel im Text betrachtet nur Typ 1-Supraleiter. In einer Reihe von Materialien (Typ 2) gibt es stattdessen 3 Phasen mit zwei Koexistenzkurven. Quelle: Wikipedia

Wir berechnen nun die Koexistenzkurven. Dazu gilt es zunächst, die thermodynamische Variable zu identifizieren, die mit dem Magnetfeld, H , verknüpft ist. Dies ist die Magnetisierung M , d.h. das mittlere magnetische Moment der Atome pro Volumen, $\mathbf{M} = \sum_i \frac{\mathbf{m}_i}{V}$. Wie wir aus Tab. 3.1 wissen, ist mit der Änderung der Magnetisierung im Magnetfeld eine Arbeitsleistung

$$\delta W = \mathbf{H} d\mathbf{M},$$

verbunden, die zur Energiebilanz beiträgt, genauso wie die Arbeit bei der Expansion oder Kompression eines Gases, $-pdV$. Dabei wächst die Energie im System, wenn M wächst²⁸. Die Analogie zwischen beiden Systemen können wir wie folgt zusammenfassen

$$p \longleftrightarrow -\mathbf{H}$$

$$V \longleftrightarrow \mathbf{M}$$

gas- bzw. flüssige Phase $\longleftrightarrow$ normal- bzw. supraleitende Phase

$$q_{FG} \longleftrightarrow q_{SN} = T(s_N - s_S) \geq 0.$$

²⁷Ausnahmen bilden nach wie vor die Hochtemperatur-Supraleiter.

²⁸Im Gegensatz dazu wächst die Energie bei einer Kompression, also Verringerung des Volumens.

Phasenübergang 1. Ordnung: Mit diesen Analogien ergibt sich aus der Clausius-Clapeyron-Gleichung (4.15) die Koexistenzkurve beim Phasenübergang 1. Ordnung zwischen normalleitender und supraleitender Phase (s. Abb. 4.8):

$$\frac{dH_c(T)}{dT} = -\frac{q_{\text{SN}}}{T(M_N - M_S)}. \quad (4.19)$$

Die Magnetisierungen in den beiden Phasen lassen sich in folgender Weise bestimmen. In der normalleitenden Phase sind die Magnetmomente zufällig ausgerichtet und die Magnetisierbarkeit – der Proportionalitätsfaktor zwischen Magnetisierung und Magnetfeld – gering, $\chi_N = M_N/H \ll 1$. Der Zusammenhang zwischen dem externen Feld H und dem Gesamtfeld im Material, B , ist aus der Elektrodynamik bekannt²⁹:

$$B = H + 4\pi M = (1 + 4\pi\chi)H \equiv \mu H,$$

so dass M_N sehr klein ist und das Gesamtfeld in der normalleitenden Phase im wesentlichen mit dem externen übereinstimmt, $B_N \approx H_N$. Anders ist die Situation im Supraleiter: dort wird das Magnetfeld aus dem Material herausgedrückt (*Meißner-Ochsenfeld-Effekt*), und die Magnetisierung M_S wird durch das externe Feld bestimmt:

$$0 = B_S = H + 4\pi M_S \longrightarrow M_S = -\frac{1}{4\pi}H.$$

Mit Einsetzen dieser Ergebnisse in die Koexistenzfeldgleichung (4.19) können wir die Übergangswärme berechnen:

$$q_{\text{SN}} = -\frac{TH_c}{4\pi} \cdot \frac{dH_c}{dT}.$$

Eine gute Näherung für das kritische Feld ist durch eine quadratische Temperaturabhängigkeit gegeben, $H_c(T) = H_0[1 - (\frac{T}{T_c})^2]$, so dass wir für die Übergangswärme erhalten

$$q_{\text{SN}} = -\frac{H_0^2}{2\pi} \cdot \left(\frac{T}{T_c}\right)^2 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right].$$

Daraus folgt insbesondere, dass bei der kritischen Temperatur, die $H = 0$ entspricht, $q_{\text{SN}} = 0$. Das heißt umgekehrt: in Abwesenheit eines Magnetfeldes liegt keine Diskontinuität der Entropien in beiden Phasen vor; in diesem Fall kann also nur ein Phasenübergang 2. Ordnung auftreten.

Phasenübergang 2. Ordnung.

Hier interessiert uns die Diskontinuität der zweiten Ableitungen des chemischen Potentials unterhalb der kritischen Temperatur, bei $H = 0$. Von Interesse ist vor allem der Sprung der spezifischen Wärmen bei konstantem Magnetfeld, $\Delta c_{H=0}$, beim Übergang aus der normalleitenden in die supraleitende Phase, den wir analog zu Glg. (4.18)

²⁹CGS-Einheiten

berechnen können, die wir noch einmal aufschreiben:

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta c_p}{T} &= \frac{dp_c}{dT} \cdot \Delta \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_p \longrightarrow \\
 \frac{c_S - c_N}{T} \Big|_{T=T_c(H=0)} &= - \frac{dH_c}{dT} \Big|_{H=0} \Delta \frac{\partial M}{\partial T} \Big|_{H=0} = \\
 &= - \frac{dH_c}{dT} \Big|_{H=0} \frac{\partial}{\partial T} \left(- \frac{H_c}{4\pi} - 0 \right) \Big|_{H=0} = \\
 &= \frac{1}{4\pi} \left[\frac{dH_c}{dT} \Big|_{H=0} \right]^2, \tag{4.20}
 \end{aligned}$$

wobei wir die oben gefundenen Werte für die Magnetisierungen eingesetzt haben. Glg. (4.20) ist die Rutgers-Formel für den Phasenübergang zweiter Ordnung in einem Supraleiter bei $H = 0$.

Damit haben wir die wesentlichen Phänomene bei Phasenübergängen in Typ I-Supraleitern diskutiert. Darüber hinaus existieren Typ II-Supraleiter, die ein komplexeres Verhalten zeigen, wie im rechten Teil von Abb. 4.8 angedeutet ist. Wegen der großen technischen Bedeutung von widerstandslosem Stromfluss wird seit vielen Jahren intensiv an neuen supraleitenden Materialien geforscht, insbesondere an solchen, die möglichst hohe Sprungtemperaturen, T_c , aufweisen.

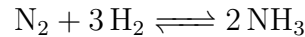
4.6.4 Phasenübergänge vom λ -Typ

Es gibt Phasenübergänge, für die die Klassifikation nach 1. oder 2. Ordnung nicht zutreffend ist. Dazu zählt der Übergang zum Bose-Einstein-Kondensat, der mitunter auch als vom “ λ -Typ” bezeichnet wird, vergleiche Abb. 6.9 in Kapitel 6. Einige Informationen dazu werden in Abschnitt 6.3.4 gegeben.

Weiterführende Informationen zu Phasenübergängen und ihrer Klassifikation sind im Kapitel 7 zusammengestellt.

4.7 Chemisches Gleichgewicht. Massenwirkungsgesetz

In der Chemie ist der Stoffaustausch bei chemischen Reaktionen wie z.B.



von fundamentaler Bedeutung. Wir suchen die Anteile der Produkte (Endzustände) und Edukte (Anfangszustände) im Gleichgewicht. Wir definieren den stöchiometrischen Koeffizienten ν_i für die beteiligten Stoffe als Koeffizient vor dem chemischen Symbol, wobei die Ausgangsstoffe (linke Seite) der Reaktionsgleichung willkürlich ein negatives Vorzeichen bekommen. Für das obige Beispiel haben wir also

$$\begin{aligned}\nu_1 &= -1, & \text{N}_2, \\ \nu_2 &= -3, & \text{H}_2, \\ \nu_3 &= 2, & \text{NH}_3.\end{aligned}$$

Durch diese Wahl lässt sich jede Reaktionsgleichung als eine einfache Summe schreiben:

$$\sum_{i=1}^K \nu_i A_i = 0, \quad (4.21)$$

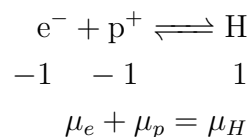
wobei die A_i die beteiligten Stoffe bezeichnen ($\text{N}_2, \text{H}_2, \text{NH}_3$).

Wir sind nun an den Gleichgewichtsverhältnissen der Produkte und Edukte interessiert. Dazu betrachten wir für K Stoffe einen thermodynamischen Zustand abhängig von den Variablen $T, p, N_1, N_2, \dots, N_K, N_L$, wobei N_L die Teilchenzahl des Lösungsmittels bezeichnet. Für $G(T, p, N_1, N_2, \dots, N_K, N_L)$ im chemischen Gleichgewicht gilt (x sei die **Reaktionsvariable**. Diese bewirkt, zusammen mit den ν_i , dass die N_i in den richtigen Verhältnissen verändert werden, wie im Folgenden zu sehen.)

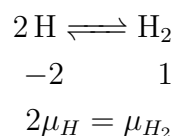
$$\begin{aligned}dN_i &= \nu_i dx, \\ 0 &= \frac{\partial G}{\partial x} \Big|_{T,p} = \sum_{i=1}^K \underbrace{\frac{\partial G}{\partial N_i} \Big|_{T,p,N_{j \neq i}}}_{\mu_i} \cdot \nu_i \\ \Leftrightarrow \quad & \boxed{\sum_{i=1}^K \nu_i \mu_i = 0, \quad \text{Chemisches Gleichgewicht (T, p=const)}} \quad (4.22)\end{aligned}$$

Bemerkung: Bei mehreren Reaktionen gibt es mehrere x_i .

Beispiel: Wasserstoff im Ionisationsgleichgewicht/Dissoziationsgleichgewicht wird durch zwei Reaktionen charakterisiert:



für die Ionisation und



für die Dissoziation. Im chemischen Gleichgewicht müssen die Konzentrationen so vorliegen, dass beide Gleichungen simultan erfüllt sind.

Beispiel: Ideales Gas:

$$\mu_i^{\text{id}} = k_B T \ln c_i + \underbrace{\Phi_i^{\text{id}}(T, p)}_{\text{Bindungsbeiträge}}$$

mit den Konzentrationen $c_i = \frac{N_i}{N}$.

Eingesetzt in Glg. (4.21) finden wir

$$\ln \prod_{i=1}^k c_i^{\nu_i} = - \underbrace{\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^k \nu_i \Phi_i^{\text{id}}(T, p)}_{\stackrel{!}{=} \ln K^{\text{id}}(T, p)}$$

Damit können wir das

$$\prod_{i=1}^k c_i^{\nu_i} = K^{\text{id}}, \quad \text{Massenwirkungsgesetz}$$

formulieren.

Bemerkungen:

- Dieser Ausdruck gilt für ein klassisches ideales Gas. Für Fermionen oder Bosonen ist er durch die entsprechenden Resultate für das chemische Potential zu ersetzen, s. Abschnitt 6.2.
- Darüber hinaus fehlen in dieser Betrachtung Wechselwirkungsbeiträge, die zu Zusatzbeiträgen aller Thermodynamischen Potentiale führen. Für die chemischen Potentiale bedeutet das die Ersetzung durch

$$\mu_i = \mu_i^{\text{id}} + \mu_i^{\text{int}}.$$

Die Berechnung der Wechselwirkungsbeiträge stellt ein wichtiges aktuelles Problem der Statistischen Physik dar. Sind diese Ausdrücke gefunden, können die obigen Formeln, insbesondere Glg. (4.22), unverändert benutzt werden. Eine aktuelle Diskussion des Massenwirkungsgesetzes für dichte Plasmen mit Quanten- und Wechselwirkungseffekten ist in Ref. [Bonitz and Kordts, 2025] zu finden³⁰.

4.8 Aufgaben

1. Man untersuche den Gleichgewichtszustand eines idealen Gases im externen Feld.
 - (a) Das Gas befinde sich im Schwerfeld der Erde. Man berechne die Höhenabhängigkeit der Teilchendichte, $n(z)$, und der Temperatur, $T(z)$, über dem Meeresspiegel.

³⁰[doi:10.1002/ctpp.70001](https://doi.org/10.1002/ctpp.70001)

- (b) Das Gas befinde sich im Oszillatorpotential $\frac{m}{2}[\omega_x^2(x - x_0)^2 + \omega_y^2 y^2]$. Man berechne $n(x, y)$ und $T(x, y)$
- (c) Man verallgemeinere das Resultat aus ii. auf eine Mischung aus 2 Gasen mit $m_1 = 10m_2$; die Frequenz sei sortenunabhängig.
2. Man untersuche das Ionisations-Dissoziations-Gleichgewicht von Wasserstoff als Funktion von Temperatur und Dichte (Druck). Für die chemischen Potentiale verwende man

$$\begin{aligned}\mu_a &= k_B T \ln n_a \Lambda_a^3, \quad a = e, p, \quad \Lambda_a^2 = h/(2\pi m_a k_B T)^{1/2} \\ \mu_b &= k_B T \ln n_b \Lambda_b^3 - k_B T \ln Z_b^{\text{int}}, \quad b = H, H_2, \\ Z_b^{\text{int}} &= \sum_i g_i e^{-E_i/k_B T} \approx e^{-E_{b0}/k_B T}.\end{aligned}$$

Hier ist Λ_a die thermische DeBroglie-Wellenlänge von Elektronen bzw. Protonen, und Z_b^{int} bezeichnet die Zustandssumme der Bindungszustände der Atome bzw. Moleküle (i numeriert alle Energie-Eigenwerte und g_i deren Entartungsfaktor), die durch den Beitrag des Grundzustandes ($E_{b0} < 0$) angenähert werden soll.

- i. Formulieren Sie die Bedingungen für das Ionisations-Dissoziations-Gleichgewicht durch die chemischen Potentiale.
- ii. Finden Sie daraus ein Gleichungssystem für die Dichten der Sorten $n_a = N_a/V$ und die Konzentrationen $c_a = N_a/N$. Für die Gesamtteilchenzahl verwende man die Gesamtzahl aller Elektronen (fixiert), die entweder frei oder in Atomen bzw. Molekülen gebunden sind, $N \equiv N_e + N_H + 2N_{H_2}$. Die Gesamt-Elektronendichte ist entsprechend $n = N/V$.
- iii. Man stelle qualitativ dar: die Isothermen $c_e(n)$, $c_H(n)$, $c_{H_2}(n)$, sowie – für eine fixierte Dichte n – die Temperaturabhängigkeit der Konzentrationen und untersuche den Ionisations- und Dissoziationsgrad (Anteil freier Elektronen bzw. Anteil atomaren Wasserstoffs).
- iv. Das vorliegende Modell eines partiell ionisierten Wasserstoff-Plasmas vernachlässigt wesentliche Wechselwirkungseffekte und ist daher nur bei geringen Dichten n gültig. Eine wesentliche Verbesserung kann erzielt werden durch Berücksichtigung der Coulombwechselwirkung in der inneren Energie der geladenen Teilchen: $U_e + U_p = 3k_B T(N_e + N_p)/2 + U_{\text{int}}$. Im Rahmen der Debye-Approximation verwende man $U_{\text{int}} \approx -\kappa e^2 N$, mit $\kappa^2 = 4\pi(n_e + n_p)e^2/k_B T$. Die Wechselwirkung führt zu einer Korrektur der chemischen Potentiale von Elektronen und Protonen. Finden Sie diese und geben Sie das modifizierte Massenwirkungsgesetz an.
- v. Berechnen Sie die Isothermen der Konzentrationen der einzelnen Sorten unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung. Diskutieren Sie die Grenzen dieses Modells. Was ist im Limes großer Dichten zu erwarten?

Kapitel 5

Statistische Mechanik Klassischer Systeme

Motivation: Wir möchten nun Vielteilcheneigenschaften im Gleichgewicht mithilfe von Wahrscheinlichkeitsverteilungen genauer untersuchen.

5.1 Quasiklassische Näherung

Ist der Entartungsparameter

$$\chi = n\Lambda_{\text{th}}^3 \ll 1,$$

so ist der Überlapp der Wellenfunktionen gering, und Quanteneffekte sind unerheblich. Dann spielen auch Spineffekte, d.h. der Unterschied zwischen Fermi- und Bosestatistik, keine Rolle. Quantengase werden wir separat in Kapitel 6 untersuchen.

Erinnerung 1: In der Formel ist $\Lambda_{\text{th}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}}$ die thermische DeBroglie-Wellenlänge.
Erinnerung 2: Die klassische kanonische¹ Wahrscheinlichkeitsverteilung ergibt sich aus der Hamiltonfunktion $H = H(\Omega) = H(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N)$.

5.2 Maxwell- und Maxwell-Boltzmann-Verteilung

In der klassischen kanonischen Verteilung finden wir also die Phasenraumdichte

$$P(\Omega; T, V, N) = \frac{1}{Z(T, V, N)} e^{-\beta H(\Omega)},$$

mit der Normierung

$$1 = \frac{1}{N!} \int \frac{d\Omega}{(2\pi\hbar)^{3N}} P(\Omega; T, V, N), \quad (5.1)$$

¹Die großkanonische Verteilung wird analog konstruiert. Zusätzlich werden noch verschiedene Teilchenzahlen zugelassen $H \rightarrow H_N$, und je nach N hat H_N unterschiedlich viele Abhängigkeiten. In Normierung und (anderen) Berechnungen von Erwartungswerten muss immer zusätzlich über N summiert werden.

und der kanonischen Zustandssumme

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \int \frac{d\Omega}{(2\pi\hbar)^{3N}} e^{-\beta H(\Omega)}.$$

Für ein klassisches System aus N identischen Teilchen hat die Hamiltonfunktion die folgende allgemeine Form:

$$H(\Omega) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j} W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j).$$

Der erste Term beschreibt die kinetische Energie, $T = H_p(\mathbf{p}) = H_p(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$, der zweite die potentielle Energie durch ein externes Feld, $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$. Der letzte Term, mit $\frac{N(N-1)}{2}$ Beiträgen, beschreibt die Wechselwirkung aller Paare von Teilchen. Damit können wir den Hamiltonoperator aufspalten in einen impulsabhängigen und einen Koordinaten-abhängigen Anteil:

$$H(\Omega) = H_p(\mathbf{p}) + H_r(\mathbf{r}),$$

so dass wir im klassischen Fall² die Phasenraumdichte als Produkt zweier Faktoren schreiben können,

$$P(\Omega) = f_N(\mathbf{p}) \cdot W_N(\mathbf{r}).$$

5.2.1 Die Maxwell-Verteilung

Dabei haben wir zwei Größen definiert: Die Impulsverteilungsfunktion ist gegeben durch

$$\begin{aligned} f_N(\mathbf{p}) &= \int d^{3N}\mathbf{r} P(\Omega) = \tilde{C} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}} \\ &= \prod_{i=1}^N \tilde{C} e^{-\beta \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}} \stackrel{!}{=} \prod_{i=1}^N f(\mathbf{p}_i), \end{aligned}$$

wobei sich f noch weiter faktorisieren lässt: $f(\mathbf{p}_i) = f(p_{i,x})f(p_{i,y})f(p_{i,z})$, da $\mathbf{p}_i = \{p_{i,x}, p_{i,y}, p_{i,z}\}$.

Wir finden nun die Normierungskonstante aus Glg. (5.1) durch Erweitern mit $\frac{C^{3N}}{C^{3N}}$:

$$1 = \frac{1}{N!} \frac{1}{Z} \int \frac{d^{3N}\mathbf{r}}{(2\pi\hbar)^{3N}} e^{-\beta H_r(\mathbf{r})} \frac{1}{C^{3N}} \prod_{i=1}^N \underbrace{\int dp_{i,x} e^{-\beta \frac{p_{i,x}^2}{2m}} C}_{=1} \cdot \underbrace{\int dp_{i,y} e^{-\beta \frac{p_{i,y}^2}{2m}} C}_{=1} \cdot \underbrace{\int dp_{i,z} e^{-\beta \frac{p_{i,z}^2}{2m}} C}_{=1}$$

Wir wählen die Normierung so, dass jedes 1D-Integral normiert ist und berechnen C als

$$\int_{\mathbb{R}} dp e^{-\alpha p^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{C} = \sqrt{2\pi m k_B T} \equiv p_{\text{th}}.$$

²Beachte: in der Quantenmechanik ist das anders: die Beiträge kommutieren nicht, und es ist somit keine Faktorisierung möglich!

Der Impuls p_{th} wird auch als **thermischer Impuls** bezeichnet³. Wir finden also die Impulsverteilung eines Teilchens als

$$f(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}}, \quad \text{Maxwell-Verteilung}$$

5.2.2 Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Wir untersuchen jetzt, wie sich die kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilung in Anwesenheit eines externen Potentials $V(\mathbf{r})$ ändert. Weiterführende Ergebnisse können besonders einfach erhalten werden, wenn wir die Wechselwirkungen vernachlässigen und nur das externe Potential berücksichtigen, also $H_r(\mathbf{r}) \equiv V(\mathbf{r})$. Das externe Potential ist, (wie zuvor der Impuls) eine Größe, die in gleicher Weise mit allen Teilchen koppelt. Also können wir die Hamiltonfunktion als Summe von Einteilchen-Beiträgen schreiben:

$$H = \sum_{i=1}^N H_i, \quad \text{mit} \quad H_i(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i), \quad \text{“Ein-Teilchen-Beitrag”}$$

$$\rightarrow P(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \prod_{i=1}^N f(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i), \quad \text{mit} \quad f(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i) = C_V e^{-\beta H_i(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i)}.$$

Wir normieren nun die Ein-Teilchen-Verteilung:

$$1 = \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} \int d^3\mathbf{r} e^{-\beta V(\mathbf{r})} \cdot C_V,$$

$$C_V = \frac{(2\pi\hbar)^3}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \frac{1}{V^{\text{eff}}} = \frac{\Lambda_{\text{th}}^3}{V^{\text{eff}}} =: \chi_V, \quad (5.2)$$

$$V^{\text{eff}} = \int d^3\mathbf{r} e^{-\beta V(\mathbf{r})}. \quad (5.3)$$

V^{eff} in Glg. (5.3) bezeichnet dabei ein effektives Volumen, das ein Teilchen bei der Temperatur $1/\beta$ im Potential einnimmt und das mit der Stärke und Reichweite des Potentials zusammenhängt. Der dimensionslose Parameter χ_V , Glg. (5.2), lässt sich als ein modifizierter Entartungsparameter auffassen, der den homogenen Fall $\chi = \Lambda_{\text{th}}^3 \frac{1}{v}$ verallgemeinert. χ_V ist selbstverständlich nicht invariant⁴ unter Potentialverschiebungen $V \rightarrow V + c$, dieser Beitrag kürzt sich in der Wahrscheinlichkeitsdichte jedoch wieder heraus.

Wir haben also die

$$f(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \chi_V e^{-\beta \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right]}, \quad \text{Maxwell-Boltzmann-Verteilung} \quad (5.4)$$

gefunden, mit der Normierung $\int \frac{d^3r d^3p}{(2\pi\hbar)^3} f(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = 1$. Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung ist gültig für nichtwechselwirkende klassische Systeme. Durch Integration von Glg. (5.4) über $\mathbf{p}$ folgt direkt die Dichteverteilung, $n(\mathbf{r})$, im externen Potential

³Genau dieser Impuls geht ein in die thermische DeBroglie-Wellenlänge Λ_{th} .

⁴Wenn das Potential ein Minimum besitzt, ist die natürliche Wahl der Koordinaten, den Ursprung in das Minimum zu legen.

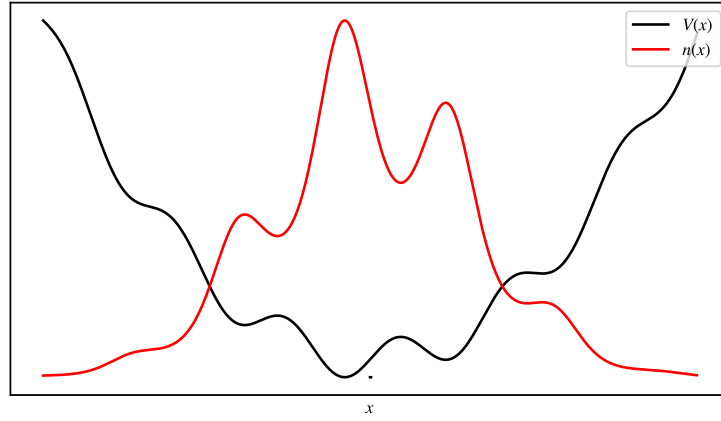


Abbildung 5.1: Die Dichteverteilung, die aus der Maxwell–Boltzmann-Verteilung folgt: Die Dichten sind erhöht bei den Potentialminima. Diese „Schwankungen“ sind stärker, je niedriger die Temperatur ist. Dieses Verhalten hatten wir bereits im Abschnitt 4.5.2 untersucht (gleiche Grafik wie in Abbildung 4.5).

$$n(r) = C e^{-\beta V(r)},$$

vgl. Abbildung 5.1. Dieses Ergebnis stimmt mit dem Resultat für die Stabilität im externen Feld überein, das sich aus dem chemischen Potential ergab (z.B. barometrische Höhenformel), vgl. Abschn. 4.5.2.

5.3 Zustandssumme des klassischen idealen Gases im externen Potential

Wir verallgemeinern nun unser bisheriges Ergebnis für ein homogenes ideales Gas auf den inhomogenen Fall im Potential $V(\mathbf{r})$. Die Zustandssumme (Zustandsintegral) des klassischen idealen Gases ist gegeben durch

$$\begin{aligned} Z^{\text{id}}(T, V, N) &= \frac{1}{N!} \int \frac{d^3N \mathbf{r} d^3N \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^{3N}} \prod_{i=1}^N e^{-\beta \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}} e^{-\beta V(\mathbf{r}_i)} \\ &= \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{\Lambda_{\text{th}}^3} \right]^N \left[\frac{1}{V} \int d^3\mathbf{r} e^{-\beta V(\mathbf{r})} \right]^N. \end{aligned}$$

Im thermodynamischen Limes, $N! \rightarrow \left(\frac{N}{e}\right)^N$, erhalten wir dann den Ausdruck

$$Z^{\text{id}}(T, V, N) = [Z_1^{\text{id}}(T, v)]^N$$

mit der „Ein-Teilchen-Zustandssumme“

$$Z_1^{\text{id}}(T, v) = \frac{ve}{\Lambda_{\text{th}}^3} \frac{1}{V} \int d^3\mathbf{r} e^{-\beta V(\mathbf{r})} = \frac{e}{N} \frac{1}{\chi_V}.$$

Die Zustandssumme des N-Teilchen-Systems ist also vollständig durch die Eigenschaften der einzelnen Teilchen bei einer endlichen Temperatur bestimmt. Aus Z^{id} folgen schließlich alle thermodynamischen Funktionen nach den bekannten Formeln.

5.4 Gleichverteilungssatz und Virialsatz

Wir leiten zunächst den **Gleichverteilungssatz** der statistischen (klassischen) Mechanik her. Dazu betrachten wir ein N -Teilchen-System wobei jedes Teilchen die Freiheitsgrade $\{r_i, p_k\}$ mit $i, k = x, y, z$ habe.

5.4.1 Der Gleichverteilungssatz

Wir beweisen folgenden **Gleichverteilungs-Satz**: Unter der Voraussetzung, dass alle Freiheitsgrade quadratisch in $H(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ eingehen⁵, liefert jeder Freiheitsgrad einen mittleren Energiebeitrag von $\frac{k_B T}{2}$.

Beweis: Der Erwartungswert im kanonischen Ensemble

$$\left\langle \xi_i \frac{\partial H}{\partial \xi_i} \right\rangle_k$$

wobei $\xi_i \in \{r_{1x}, \dots, r_{Nz}, p_{1x}, \dots, p_{Nz}\}$, ergibt

$$\begin{aligned} \left\langle \xi_i \frac{\partial H}{\partial \xi_i} \right\rangle_k &= \frac{1}{Z^K N!} \int d^{6N} \Omega \xi_i \frac{\partial H(\Omega)}{\partial \xi_i} e^{-\beta H(\Omega)} = \\ &= \frac{1}{Z^K N!} \int d^{6N} \Omega \xi_i \left(-\frac{1}{\beta} \right) \frac{\partial}{\partial \xi_i} e^{-\beta H(\Omega)} = \quad \begin{array}{l} \text{Nachrechnen mit Kettenregel} \\ \text{Als nächstes: partielle Integration} \end{array} \\ &= \frac{k_B T}{Z^K} \underbrace{\frac{1}{N!} \int d^{6N} \Omega e^{-\beta H(\Omega)}}_{=Z^K} = k_B T \end{aligned}$$

Dies ist ein bemerkenswertes Resultat, da es für einen beliebigen Hamiltonian gilt, unabhängig von der Form des Potentials und auch unabhängig davon, ob Wechselwirkungen vorliegen. Wir schreiben das Ergebnis daher noch einmal auf:

$$\left\langle \xi_i \frac{\partial H}{\partial \xi_i} \right\rangle_k = k_B T. \quad (5.5)$$

Im Folgenden betrachten wir den Spezialfall aus der Formulierung des Theorems, dass die Hamiltonfunktion von der Form $H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = a\mathbf{r}^2 + b\mathbf{p}^2$ ist. Dann folgt sofort $\xi_i \partial_{\xi_i} H = 2H_{\xi_i}$, wobei H_{ξ_i} entweder den Orts- oder den Impulsanteil (eine kartesische Komponente) der Hamiltonfunktion bezeichnet. Damit haben wir also gefunden, dass in diesem Fall

$$k_B T = \left\langle \xi_i \frac{\partial H}{\partial \xi_i} \right\rangle_k = 2 \langle H_{\xi_i} \rangle_k, \quad (5.6)$$

gilt. Also liefert der Freiheitsgrad ξ_i einen Energiebeitrag von $\frac{k_B T}{2}$. Dies gilt sowohl für die Potentialbeiträge als auch für die kinetische Energie, wobei letzteres auch weiterhin gilt, wenn das Potential nicht mehr quadratisch ist.

Bemerkungen:

⁵Das System befindet sich also in einem Oszillatorpotential.

- Der Beweis wurde im kanonischen Ensemble geführt. Er verläuft identisch auch im großkanonischen Ensemble.
- Das Ergebnis lässt sich auf nichtquadratische Potentiale erweitern. Dazu betrachten wir ein Potential der Form

$$V(r_i) = \alpha r_i^m, \quad m \in \mathbb{Z},$$

wobei i die kartesische Komponente bezeichnet. Das Resultat (5.6) wird dann in folgender Weise abgewandelt:

$$\begin{aligned} r_i \frac{\partial H}{\partial r_i} &= m V(r_i), \\ \implies \langle V \rangle_K &= \frac{1}{m} k_B T. \end{aligned}$$

Das heißt, die mittlere potentielle Energie im Freiheitsgrad “i” ist um einen Faktor m kleiner als $k_B T$. Für ein Oszillatorpotential ergibt sich wieder $k_B T/2$.

5.4.2 Das Virialtheorem

Die letzte Beobachtung machen wir uns im Folgenden zu Nutze. Zunächst betrachten wir den Ausdruck

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad (5.7)$$

der als *Virial* der Kräfte bezeichnet wird⁶. Wie wir eben gesehen haben, lässt sich der thermodynamische Erwartungswert des Virials (oder einzelner Summanden) durch die Temperatur ausdrücken. Diesen Befund können wir verallgemeinern und kompakt zusammenfassen zum

Virialtheorem: Sei die Hamiltonfunktion eines nicht-wechselwirkenden Systems gegeben durch

$$\begin{aligned} H(\Omega) = T(P) + V(R) &= \sum_{k=1}^N \left\{ \frac{\mathbf{p}_k^2}{2m} + V_k(\mathbf{r}_k) \right\}, \\ V_k(\mathbf{r}_k) &= \alpha_{k_x} x_k^{m_{k_x}} + \alpha_{k_y} y_k^{m_{k_y}} + \alpha_{k_z} z_k^{m_{k_z}}. \end{aligned}$$

Aus dem Gleichverteilungssatz folgt damit für die mittlere kinetische und potentielle Energie von Teilchen “k”:

$$\begin{aligned} \langle T_k \rangle &= 3 \frac{k_B T}{2}, \\ \langle V_k \rangle &= \left\{ \frac{1}{m_{k_x}} + \frac{1}{m_{k_y}} + \frac{1}{m_{k_z}} \right\} k_B T \equiv \bar{m}_k^{-1} k_B T, \end{aligned}$$

⁶Der Begriff wurde von R. Clausius eingeführt.

und damit schließlich das Virial-Theorem für ein Teilchen bzw. das Gesamtsystem

$$\langle T_k \rangle = \frac{3}{2} \bar{m}_k \langle V_k \rangle,$$

$$\sum_{k=1}^N \langle T_k \rangle = \frac{3}{2} \sum_{k=1}^N \bar{m}_k \langle V_k \rangle.$$

Für praktische Anwendungen wichtig ist die Möglichkeit, einen Erwartungswert (der z.B. schwierig messbar oder berechenbar ist) durch einen anderen auszudrücken. Dies ist ein weitgehend allgemeingültiges Resultat, da die Klasse der zugelassenen Potentiale sehr breit ist und auch Unterschiede für die einzelnen Teilchen zugelassen sind. Wir nennen einige Beispiele:

- Isotropes parabolisches Potential für alle Teilchen, d.h. $m_{k_x} = m_{k_y} = m_{k_z} = 2$. Dann ist $\bar{m}_k^{-1} = \frac{3}{2}$ und $\langle T_k \rangle = \langle V_k \rangle$, für alle k .
- Anisotropes Potential: $m_{k_x} = m_{k_y} = 4$, $m_{k_z} = 2$. Dann ist $\bar{m}_k^{-1} = 1$ und $\langle T_k \rangle = \frac{3}{2} \langle V_k \rangle$, für alle k . Beispiele für solche Dipol-Quadrupol-Potentiale sind Penning- oder Paulfallen, die derzeit eine große Rolle in der Atom- und Ionenphysik spielen.

5.5 *Das nichtideale klassische Gas

Wir wenden uns jetzt wieder klassischen Vielteilchensystemen in der Gasphase zu. Bisher hatten wir die statistischen und thermodynamischen Eigenschaften des idealen Gases detailliert diskutiert. Dies ist allerdings ein Modell, das nur in bestimmten Grenzen Gültigkeit besitzt. Der Grund ist natürlich, dass zwischen Gasatomen bzw. -molekülen Wechselwirkungskräfte wirken, die einen z.T. erheblichen Einfluss auf die thermodynamischen Eigenschaften besitzen. Die Methoden, die wir kennengelernt haben, sind sehr gut geeignet, den Einfluss dieser Effekte näherungsweise zu berücksichtigen. Im Falle starker Wechselwirkung sind die Methoden der Wahl dagegen Computersimulationen.

5.5.1 Einführung. Nichtidealitätsparameter

Die Abweichung eines Systems vom idealen Gas lässt sich in einfacher Weise quantifizieren. Dazu gehen wir aus von einem allgemeinen Hamiltonian

$$H = \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{1 \leq i < j \leq N} w(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j),$$

$$H_i = \frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i), \quad \text{idealer Anteil}, \quad (5.8)$$

wobei die Summe mit den Wechselwirkungs-Beiträgen die Abweichung vom idealen Gas bestimmt. Durch ihr Auftreten erhält die innere Energie einen zusätzlichen Wechselwirkungsbeitrag (wir bezeichnen ihn mit "int" für interaction), und analoge Zusatz-

Beiträge tauchen in allen anderen thermodynamischen Funktion auf⁷:

$$\begin{aligned} U &= \frac{3}{2} N k_B T + U_{\text{int}}[w], \\ p &= n k_B T + p_{\text{int}}[w], \\ \mu &= k_B T \ln \chi + \mu_{\text{int}}[w], \end{aligned}$$

und so weiter.

Die Stärke der Wechselwirkung, in Relation zur Energie des idealen Gases, wird häufig durch den dimensionslosen Nichtidealitätsparameter (oder Kopplungsparameter) abgeschätzt,

$$\Gamma := \frac{|\langle w \rangle|}{\frac{3}{2} k_B T}, \quad (5.9)$$

wobei der Nenner die mittlere kinetische Energie pro Teilchen und der Zähler die mittlere Wechselwirkungsenergie pro Teilchen angibt. Häufig ist eine sinnvolle Abschätzung für letztere gegeben durch $\langle w \rangle \approx w(a)$, wobei $a = \langle |r_{ij}| \rangle$ der mittlere Teilchenabstand ist⁸. Der Kopplungsparameter (5.9) erlaubt es, verschiedene Phasen des Vielteilchensystems qualitativ zu unterscheiden:

- Für $\Gamma \ll 1$ verhält sich das System wie ein ideales Gas.
- Für $\Gamma \lesssim 1$ liegt ein schwach/moderat nichtideales Gas vor. Dieser Bereich lässt sich i.a. mit Methoden der Störungstheorie untersuchen.
- Für $\Gamma \gg 1$ ändert sich das Verhalten qualitativ: es setzt eine langreichweitige Abhängigkeit der Teilchen von einander ein. Das Verhalten ähnelt dem einer Flüssigkeit oder sogar dem eines Kristalls.
- Ob die Übergänge zwischen unterschiedlichem Verhalten abrupt passieren, also ob ein Phasenübergang vorliegt, hängt von der Art der Wechselwirkung ab. Ein Phasenübergang zum Kristall tritt insbesondere in Systemen mit Coulomb-Wechselwirkung (Plasma, Elektronengas im Metall, Elektronen-Loch-Plasma in Halbleitern etc.) auf. Der kritische Wert⁹ ist von der Größenordnung $\Gamma_{cr} \approx 100$ und unterscheidet sich je nach Dimensionalität und Geometrie des Systems, s. z.B. Ref. [Bonitz et al., 2010a].
- Das Konzept eines dimensionslosen Kopplungsparameters lässt sich auch auf Quantensysteme ausdehnen. Der Hauptunterschied dort ist, dass die mittlere kinetische Energie durch den relevanten Quanten-Ausdruck zu ersetzen ist¹⁰.

⁷Die Grundannahme ist, dass beide Beiträge additiv sind, was für klassische Systeme gerechtfertigt ist. Für Quantensysteme hingegen kann die Wechselwirkung auch die kinetische Energie modifizieren.

⁸Die Länge a wird häufig auch als Wigner-Seitz-Radius bezeichnet. In einem homogenen System gilt $\frac{1}{n} = v = \frac{4\pi}{3} a^3$.

⁹Hier spielt Γ die Rolle eines Ordnungsparameters.

¹⁰z.B. für Fermionen bei tiefen Temperaturen durch die Fermi-Energie, s. Abschn. 6.2.7

5.5.2 Virialform der Zustandsgleichung. Klassische Simulationen

In diesem Abschnitt widmen wir uns realen Gasen mit beliebiger Form und Stärke der Wechselwirkung. Für klassische Gase ist dann nur eine numerische Behandlung möglich, die allerdings nahezu exakt durchgeführt werden kann (abgesehen von statistischen Fehlern, die sich aber z.B. durch Vergrößerung der Simulationsbox systematisch reduzieren lassen). Die Standard-Simulations-Methoden für thermodynamische Eigenschaften sind Molekulardynamik oder Metropolis-Monte Carlo¹¹, s. z.B. [Bonitz and (eds.), 2006, Bonitz et al., 2010b]. Diese Simulationen sind partikel-basiert, d.h. es werden N Teilchen in einem vorgegebenen Volumen simuliert, für die die thermodynamischen Funktionen berechnet werden. Dies ist für die innere Energie trivial, da nur die Hamiltonfunktion (5.8) zu berechnen ist. Zusätzlich muss noch eine Mittelung über das Ensemble (mit der entsprechenden kanonischen Wahrscheinlichkeitsverteilung) durchgeführt werden. Für den Vergleich mit Experimenten ist allerdings die innere Energie nicht vorteilhaft. Stattdessen lässt sich z.B. die Zustandsgleichung (der Druck) direkt messen. Ein Simulationsergebnis für den Druck ist natürlich – im Prinzip – mit Hilfe der bekannten thermodynamischen Relationen durch Differentiation der inneren Energie zu erhalten. Deutlich vorteilhafter und genauer ist allerdings die *Virialform der Zustandsgleichung*, der wir uns im Folgenden zuwenden.

Beitrag der Gefäßwand zum Virial. Unser Ziel ist die Berechnung des Drucks aus dem Virialsatz. Der Druck der Teilchen ist homogen im ganzen System (Stabilität) und damit auch an der Wand. Er ist verknüpft mit der Reflexion von Teilchen an der Wand, die wir simulieren durch ein kurzreichweitiges repulsives Potential, V_w , das also an der Wand einen steilen positiven Peak besitzt. Dieses Potential übt auf ein Teilchen “ i ” in Wandnähe eine Kraft, $\mathbf{F}_{iw}$ aus, die es weg von der Wand treibt,

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_w}{\partial \mathbf{r}_i} &= -\mathbf{F}_{iw} = +\mathbf{F}_{wi}, \quad \text{Kraft von T. i auf die Wand,} \\ \langle d\mathbf{F}_{wi} \rangle &= p d\mathbf{A}, \quad \text{mittlere Kraft aller Teilchen auf Flächenelement } d\mathbf{A}, \end{aligned}$$

das heißt, ein beliebiges Teilchen übt eine Druckkraft $\mathbf{F}_{wi}$ auf die Wand aus, die im Mittel zu einem Druck p aller Teilchen auf ein Flächenelement $d\mathbf{A}$ führt. Das Virial (5.7) dieser Wandkraft erhalten wir durch Summation über alle Teilchen in Reichweite des Potentials (also an der Wand), was wir in ein Oberflächenintegral mit der Flächen-Normale $\mathbf{n}$ überführen können

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \frac{\partial V_w}{\partial \mathbf{r}_i} \right\rangle &= p \oint_{\partial V} \mathbf{r} \cdot \mathbf{n} dA = \\ &= p \int_V dV \operatorname{div} \mathbf{r} = 3pV, \end{aligned}$$

wobei wir den Gaußschen Satz angewendet haben.

Jetzt betrachten wir das Virial der gesamten Hamilton-Funktion (5.8), die wir durch

¹¹Eine detaillierte Einführung wird in der Vorlesung “Computersimulationen I” gegeben.

das Wandpotential erweitern, $H \rightarrow H + V_w$,

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \right\rangle &= 3pV + \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \frac{\partial V(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \langle \mathbf{r}_i \nabla_i w(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \rangle = \\ &= 3pV + \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \frac{\partial V(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \langle \mathbf{r}_{ij} \partial_{\mathbf{r}_{ij}} w(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \rangle, \quad (5.10) \end{aligned}$$

wobei wir im letzten Term berücksichtigt haben¹², dass in der Summe jeder Abstand r_{ij} zweimal auftritt. Nach dem allgemeinen Gleichverteilungssatz, Glg. (5.5), ist der Beitrag des gesamten Hamiltonians, links in Glg. (5.10), gleich $3Nk_B T$, so dass wir das folgende Endresultat für die Zustandsgleichung finden

$$pV = \frac{2}{3} E_{\text{kin}} - \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \frac{\partial V(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} \right\rangle - \frac{1}{6} \sum_{i \neq j}^N \langle \mathbf{r}_{ij} \partial_{\mathbf{r}_{ij}} w(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \rangle.$$

Der erste Term reproduziert den uns bereits bekannten Zusammenhang zwischen Druck und Dichte der (kinetischen) Energie. Die folgenden Terme sind die Korrekturen durch ein externes Potential bzw. die Wechselwirkung zwischen den Teilchen und lassen sich als Arbeit externer Kräfte bzw. der Wechselwirkungskräfte zwischen den Teilchen interpretieren¹³.

5.5.3 Zustandssumme des nichtidealen Gases. Konfigurationsintegral

Wir kehren nun zurück zur kanonischen Zustandssumme für die volle Hamilton-Funktion (5.8) und nutzen wieder die Faktorisierung der Wahrscheinlichkeitsverteilung in einen impulsabhängigen und einen ortsabhängigen Anteil, $P(\Omega) = f_N(p)w_N(r)$. Als Resultat der Impuls-Integration erhalten wir einen Faktor Λ_{th}^{-3} für jedes Teilchen und damit

$$\begin{aligned} Z_K(T, V, N) &= \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\Lambda_{\text{th}}^{3N}} Q(T, V, N), \\ Q(T, V, N) &= \frac{1}{V^N} \int d^{3N} r e^{-\beta V_G(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}, \quad (5.11) \end{aligned}$$

wobei Q das *Konfigurations-Integral* bezeichnet¹⁴ und wir die Gesamt-Potentielle Energie eingeführt haben, $V_G(r) = \sum_i V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i < j} w_{ij}$, sowie die Abkürzung $w_{ij} = w(r_{ij}) = w(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$.

Konfigurations-Integral des homogenen Gases. Für den Fall $V \equiv 0$ lässt sich das Integral (5.11) weiter vereinfachen:

$$Q(T, V, N) = \frac{1}{V^N} \int d^{3N} r \prod_{i < j} e^{-\beta w_{ij}}. \quad (5.12)$$

Dieses Resultat ist ein guter Ausgangspunkt für Störungsentwicklungen.

¹²Aufgabe: man führe die einzelnen Schritte durch.

¹³Man demonstriere das und untersuche insbesondere, wann diese Kräfte den Druck erhöhen bzw. absenken.

¹⁴Wir haben es dimensionslos gewählt, was zu dem zusätzlichen Faktor V^N in der Zustandssumme führt.

5.5.4 Zustandssumme bei schwacher Nichtidealität. Paarkorrelationsfunktion

Die Paarwechselwirkung in Gasen ist typischer Weise repulsiv (positiv) bei kleinen Abständen und attraktiv (negativ) bei großen¹⁵ und verschwindet mit $r_{ij} \rightarrow \infty$. In einem charakteristischen Abstand r_0 liegt ein Minimum der Tiefe $U_0 = w(r_0)$ vor.

Paarverteilung und Paar-Korrelationsfunktion. Die Form der Funktion $w(r)$ bestimmt die Abstandshäufigkeit von Teilchen des Gases. Diese wird als *Paarverteilung* bezeichnet¹⁶

$$g(r) = e^{-\beta w(r)} \equiv c(r) + 1. \quad (5.13)$$

In einem nicht-wechselwirkenden System ist natürlich $g(r) \equiv 1$, d.h., beliebige Abstände zweier Teilchen sind gleichwahrscheinlich und daher $c \equiv 0$. Die Funktion $c(r)$ beschreibt daher die Abweichung vom nicht-wechselwirkenden Fall und wird i.d.R. als Paar-Korrelationsfunktion bezeichnet.

Im Folgenden betrachten wir den Fall endlicher aber schwacher Wechselwirkung. Das Kriterium dafür lautet hier

$$\begin{aligned} \Gamma \sim \beta |U_0| &\ll 1, \quad \text{schwach wechselwirkendes Gas} \\ g_{ij}(r) &\approx 1 - \beta w_{ij}, \\ c_{ij}(r) &\approx -\beta w_{ij}, \end{aligned}$$

Wir setzen jetzt c_{ij} in Glg. (5.12) ein und nutzen, dass c klein ist:

$$\begin{aligned} Q(T, V, N) &= \frac{1}{V^N} \int d^{3N}r \prod_{i < j} (1 + c_{ij}) = \\ &= \frac{1}{V^N} \int d^{3N}r \left\{ 1 + \sum_{i < j} c_{ij} + \mathcal{O}(c^2) \right\} = \\ &= 1 + \frac{V^{N-2}}{V^N} \frac{N(N-1)}{2} \int d^3r_i d^3r_j \{c_{ij} + \mathcal{O}(c^2)\} = \\ &= 1 + \frac{N(N-1)}{2V} \int d^3r \{c(r) + \mathcal{O}(\Gamma^2)\}, \end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt zu Relativ (r)- und Schwerpunkt (R)-Koordinaten übergegangen sind und die R-Integration ausgeführt haben (sie gibt V). Mit der Abkürzung

$$a(T) \equiv \int d^3r c(r) = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 c(r) \approx -4\pi\beta \int_0^\infty dr r^2 w(r), \quad (5.14)$$

folgt schließlich für das Konfigurationsintegral und die Zustandssumme bei schwacher Kopplung

$$\begin{aligned} Q(T, V, N) &= 1 + \frac{Nn}{2} a(T) + \mathcal{O}(\Gamma^2), \\ Z(T, V, N) &= \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda_{\text{th}}^3} \right)^N \left\{ 1 + \frac{Nn}{2} a(T) + \mathcal{O}(\Gamma^2) \right\}. \end{aligned}$$

¹⁵Ein typisches Beispiel ist das Lennard-Jones-Potential.

¹⁶Das explizite Resultat, Glg. (5.13) ist eine Näherung, die auch als binäre Stoßapproximation bezeichnet wird. Sie gilt, wenn der Einfluss dritter Teilchen auf den Paarabstand gering ist.

Zustandsgleichung eines Gases mit schwacher Wechselwirkung. Wie bisher, sind mit der Zustandssumme alle thermodynamischen Eigenschaften bekannt. Wechselwirkungskorrekturen lassen sich dabei allein durch den Korrelationsparameter (5.14) ausdrücken. Wir illustrieren dies am Beispiel der Freien Energie und der Zustandsgleichung.

$$F(T, V, N) = -Nk_B T \ln Z = -Nk_B T \left(1 + \ln \frac{v}{\Lambda_{\text{th}}^3} \right) - k_B T \left\{ 1 + \frac{Nn}{2} a(T) \right\},$$

$$p(T, V, N) = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N} = \frac{k_B T}{N} \frac{\partial}{\partial v} \left\{ N \ln v + \ln \left[1 + \frac{N}{2v} a(T) \right] \right\} =$$

$$= \frac{k_B T}{v} \left[1 - \frac{a(T)}{2v} \right],$$

wobei wir in der letzten Zeile den Logarithmus für kleine Abweichungen um 1 entwickelt haben. Der erste Term ist der Druck des idealen Gases und der zweite gibt den Einfluss der Wechselwirkung an. Aus Glg. (5.14) ist klar, dass bei dominant attraktiver Wechselwirkung $w < 0$ und damit $a > 0$ ist und der Druck abnimmt. Umgekehrt führt eine repulsive Wechselwirkung zwischen den Teilchen zu einer Zunahme des Druckes im Vergleich zum idealen Gas.

5.6 Aufgaben

1. Für ein relativistisches klassisches ideales Gas berechne man
 - (a) die kanonische Zustandssumme
 - (b) Man betrachte insbesondere i) den schwach relativistischen, sowie ii) den ultrarelativistischen Grenzfall.
 - (c) für ii) berechne man die Freie Energie, den Druck, die Entropie und die innere Energie

Kapitel 6

Statistische Mechanik von Quantengasen

6.1 Quantengase mit Spin. Besetzungszahl-Darstellung

Wir kehren jetzt zurück zur Berechnung der Zustandssumme eines Vielteilchensystems. Im Kapitel 2 hatten wir bereits eine quantenmechanische Rechnung für ein ideales Gas durchgeführt. Dabei hatten wir schwache Entartung vorausgesetzt, $\chi \ll 1$. Dies hatte allerdings nur den Grund, dass die Rechnung keine Spinstatistik berücksichtigt, was bei geringem Überlapp der Wellenfunktionen der einzelnen Teilchen gerechtfertigt ist. Diese Einschränkung lassen wir jetzt fallen, damit wir Vielteilchensysteme von Fermionen und Bosonen beschreiben können.

6.1.1 Einführung. Beispiele

Fermionen: • Vielteilchensysteme aus Elektronen, insbesondere in Festkörpern, in dichten Plasmen

- Elektronen in Mehrelektronen-Atomen
- Protonen, Neutronen in Kernen
- Quarks im Quark-Gluon-Plasma
- Antimaterie (z.B. am CERN erzeugt: Positronen, Antiprotonen)

Bosonen: • Helium 4-Atome: Suprafluidität (Kapitza, Landau, Bogolyubov u.a.)

- Kalte Gase aus Bose-Atomen (Nobelpreis 2001 für Ketterle, Cornell und Wiemann)
- “Composite bosons”: Cooperpaare (Elektronenpaare), Exzitonen in Festkörpern

6.1.2 Symmetrische und Antisymmetrische Vielteilchen-Zustände. Spinstatistik-Theorem

Wir betrachten ein ideales Quantengas aus N identischen Teilchen (identische Massen und Spins, $m_i = m$, $s_i = s$), die einen additiven Hamiltonian besitzen,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i, \quad \hat{h}_i = \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + U(\hat{r}_i), \quad (6.1)$$

mit einem beliebigen Einteilchenpotential U .

Einteilchenproblem: Alle Einteilchen-Hamiltonians besitzen dieselben Eigenzustände¹,

$$\hat{h}|\phi_l\rangle = \epsilon_l|\phi_l\rangle, \quad l = 1, 2, \dots, \quad \epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \dots, \quad |\phi_l\rangle \in \mathcal{H}_1, \quad (6.2)$$

die einen Einteilchen-Hilbertraum aufspannen und nach ihren Energie-Eigenwerten geordnet sind. Die Quantenzahl $l = (p_l, \sigma_l)$ enthält Impuls und Spinprojektion.

N-Teilchenproblem: N Teilchen, die durch den Hamiltonian (6.1) beschrieben werden, verteilen sich auf die Orbitale $|\phi_l\rangle$, Glg. (6.2). Das N-Teilchen-System ist damit durch den Satz von Quantenzahlen $j = \{j_1, j_2 \dots j_N\}$ charakterisiert, mit der N-Teilchen-Wellenfunktion

$$|\Psi_j\rangle \equiv |\Psi_{j_1 \dots j_N}\rangle \in \mathcal{H}_N = \mathbf{H}_1 \otimes \mathbf{H}_1 \cdots \otimes \mathbf{H}_1, \\ \hat{H}|\Psi_j\rangle = E_j|\Psi_j\rangle, \quad E_j = \sum_{j_i=1}^N \epsilon_{j_i}.$$

Symmetrie von Wahrscheinlichkeitsdichte und Wellenfunktion. Auf den ersten Blick hat es den Anschein, als könnte jedes Teilchen sein Orbital mit der Quantenzahl j_i unabhängig von allen anderen einnehmen (das System ist als nicht-wechselwirkend angenommen). Es zeigt sich aber, dass das nicht der Fall ist und hier wichtige Unterschiede für Fermionen und Bosonen existieren. Dazu betrachten wir zunächst die Permutationssymmetrie.

Beispiel: Permutation zweier Teilchen. Wir betrachten zur Illustration das Beispiel, dass im N-Teilchen-Zustand $|\Psi_j\rangle$ das Teilchen mit der Nummer k das Orbital j_k einnimmt und Teilchen Nummer l das Orbital j_l . Jetzt betrachten wir einen anderen Zustand, $|\Psi'_j\rangle$, der sich von $|\Psi_j\rangle$ nur dadurch unterscheidet, dass Teilchen l (Teilchen k) jetzt das Orbital k (l) einnimmt. Wegen der Ununterscheidbarkeit der Teilchen sollte das keine messbaren Konsequenzen haben, insbesondere sollten beide Wahrscheinlichkeitsdichten identisch sein, d.h.

$$|\langle\Psi_j|\Psi_j\rangle|^2 \equiv |\langle\Psi'_j|\Psi'_j\rangle|^2, \quad (6.3)$$

$$|\Psi'_j\rangle = \hat{P}_{kl}|\Psi_j\rangle = \pm|\Psi_j\rangle, \quad (6.4)$$

wobei der Permutationsoperator $\hat{P}_{kl}$ in Glg. (6.4) die Wirkung hat, den Platz von Teilchen k und l im N-Teilchen-Zustand auszutauschen. Dadurch bleibt natürlich die

¹Als Beispiel betrachte man N Teilchen im Oszillator-Potential

Norm, Glg. (6.3) invariant. Dass bedeutet, dass sich die Zustände $|\Psi_j\rangle$ und $|\Psi'_j\rangle$ nur durch ein Vorzeichen unterscheiden können², s. zweite Glg. (6.4). Diese Permutationseigenschaften lassen sich direkt auf N -Teilchen ausdehnen³.

Spinstatistik-Theorem: Das positive Vorzeichen in Glg. (6.4) wird realisiert für Bosonen (Teilchen mit ganzzahligem Spin, $s = 0, 1, 2, \dots$) und das negative für Fermionen (halbzahliger Spin, $s = 1/2, 3/2, \dots$). Dieses Theorem wurde von Pauli und Fierz bewiesen⁴.

Dieser kleine Unterschied im Vorzeichen in Glg. (6.4) führt zu dramatischen Unterschieden in den Eigenschaften von Fermionen und Bosonen, wie wir in den Abschnitten 6.2 und 6.3 sehen werden.

Besetzungszahl-Darstellung. Die Unterschiede in den beiden Zuständen $|\Psi_j\rangle$ und $|\Psi'_j\rangle$ sind offensichtlich irrelevant für messbare Größen. Was beide gemeinsam haben, ist die Zahl der Teilchen in den Orbitalen mit den Quantenzahlen j_l und j_k . Dies legt eine neue Darstellung der N -Teilchen-Zustände nahe, bei der von der (irrelevanten) "Identität" der Teilchen abstrahiert und stattdessen nur die Zahl n_i aller Teilchen, die sich in Orbital j_i befinden, gezählt wird. Diese Zahlen $n_i = 0, 1, 2, \dots, N$ nennt man die *Besetzungszahlen* (der 1-Teilchen-Orbitale $|\phi_i\rangle$).

Die Besetzungszahl-Darstellung erweist sich als physikalisch korrekt und gleichzeitig effizient für die statistische Mechanik und Thermodynamik von Bosonen und Fermionen. Dafür kommen wir ohne detaillierte Kenntnis der Zustände aus. Wir benötigen lediglich die Teilchenzahl und N -Teilchen-Energie, die sich durch die Gesamtheit der Besetzungszahlen, $\{n_p\} = \{n_1, n_2, \dots\}$ ausdrücken lassen:

$$N = \sum_{p=1}^{\infty} n_p, \quad (6.5)$$

$$E_j = E_{j_1, j_2, \dots, j_N} = \sum_{p=1}^{\infty} \epsilon_p n_p. \quad (6.6)$$

Man beachte, dass es i.a. unendlich viele Einteilchenorbitale gibt, über die zu summieren ist, obwohl wir nur N Teilchen im System haben, die nur N Orbitale besetzen (die restlichen n_p sind gleich Null).

6.1.3 Statistische Mechanik in der Besetzungszahl-Darstellung. Großkanonischer Dichteoperator und Zustandssumme

Mit der Besetzungszahl-Darstellung finden wir sofort die kanonische Zustandssumme:

$$Z^K(T, V, N) = \sum_j e^{-\beta E_j} = \sum_{\{n_p\}} e^{-\beta \sum_{p=1}^{\infty} \epsilon_p n_p}, \quad \text{mit} \quad \sum_p n_p = N, \quad (6.7)$$

²Man kann zeigen, dass $\hat{P}_{kl}$ hermitesch ist und daher reelle Eigenwerte besitzt. Dadurch ist in Glg. (6.4), die ein Eigenwertproblem von $\hat{P}_{kl}$ darstellt (natürlich kommutiert $\hat{P}$ mit $\hat{H}$ und besitzt daher dieselben Eigenfunktionen), nur der reelle Koeffizient (Eigenwert) ± 1 möglich.

³Details werden in der Wahlfach-Vorlesung "Theoretische Physik" bzw. in der Vorlesung "Quantenstatistik" behandelt

⁴Der Beweis erfordert Methoden der relativistischen Quantentheorie.

wobei wir im zweiten Teil das Resultat (6.6) verwendet haben und die Summe über alle Besetzungszahl-Kombinationen läuft, die die Nebenbedingung (6.5) erfüllen. Diese Nebenbedingung bauen wir jetzt explizit in die Zustandssumme (6.7) ein:

$$Z^K(T, V, N) = \sum_{\{n_p\}} \Delta \left(N - \sum_p n_p \right) e^{-\beta \sum_{p=1}^{\infty} \epsilon_p n_p}, \quad (6.8)$$

mit dem Kronecker-Symbol $\Delta(x) = 1$, für $x = 0$ und $\Delta(x) = 0$ sonst.

Die Form (6.8) erweist sich als sehr vorteilhaft für die Berechnung der großkanonischen Zustandssumme, zu der wir jetzt übergehen.

Großkanonische Zustandssumme. Wir verwenden das Resultat aus Abschnitt 3.6.2, in das wir den Ausdruck (6.8) einsetzen:

$$\begin{aligned} Z^G(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z^K(T, V, N) = \\ &= \sum_{\{n_p\}} \sum_{N=0}^{\infty} \Delta \left(N - \sum_p n_p \right) e^{\beta \mu N} e^{-\beta \sum_{p=1}^{\infty} \epsilon_p n_p}. \end{aligned}$$

Hier wird über alle möglichen Kombinationen von Besetzungszahlen $\{n_p\}$ summiert, wobei alle möglichen Gesamtteilchen-Zahlen N auftreten. Die innere Summe ist dabei nur für ein einziges N von Null verschieden, für das $N = \sum_p n_p$ erfüllt ist. Damit kann diese Summe ausgeführt werden, und wir erhalten

$$\begin{aligned} Z^G(T, V, \mu) &= \sum_{\{n_p\}} e^{\beta \sum_{p=1}^{\infty} (\mu - \epsilon_p) n_p} = \\ &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots e^{\beta(\mu - \epsilon_1)n_1} \cdot e^{\beta(\mu - \epsilon_2)n_2} \cdot \dots, \end{aligned}$$

wobei wir berücksichtigt haben, dass die Summe über $\{n_p\}$ eine unabhängig Summation über alle einzelnen Besetzungszahlen bedeutet und wir die Summe im Exponenten als ein Produkt von Exponenten umschreiben können. Jeder dieser Exponenten wird dabei nur von einer einzelnen Summe erfasst, so dass der Ausdruck als ein Produkt geschrieben werden kann;

$$Z^G(T, V, \mu) = \prod_p \zeta_p(T, V, \mu), \quad \text{mit} \quad \zeta_p(T, V, \mu) \equiv \sum_{n_p} e^{\beta(\mu - \epsilon_p)n_p}. \quad (6.9)$$

Damit haben wir die großkanonische Zustandssumme identischer Quantenteilchen mit Spin gefunden. Sie ist in Glg. (6.9) dargestellt als ein Produkt von Beiträgen ζ_p aller Einteilchen-Orbitale $|\phi_p\rangle$ mit der Energie ϵ_p , wobei über alle möglichen Besetzungszahlen n_p des Orbitals summiert wird.

Großkanonisches Potential. Das großkanonische Potential folgt wie bisher aus der Zustandssumme (6.9):

$$\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \ln Z^G(T, V, \mu) = -k_B T \sum_p \ln \zeta_p(T, V, \mu), \quad (6.10)$$

und ergibt sich hier als Summe aller einzelnen Orbitalbeiträge.

Großkanonischer Dichteoperator. Unser bisheriges Resultat für den Großkanonischen Dichteoperator, bleibt in Operatorform unverändert,

$$\hat{\rho}^G(T, V, \mu) = \frac{e^{\beta(\mu\hat{N} - \hat{H})}}{Z^G(T, V, \mu)},$$

allerdings ändert sich die Matrixform. Bisher hatten wir dafür N -Teilchenzustände mit den Quantenzahlen $j = (j_1, j_2, \dots, j_N)$ sowie ein vorgegebenes N verwendet, für die sich eine Diagonalmatrix ergab, mit den Diagonaleinträgen $\rho_{j,N}^G(T, V, \mu) = (Z^G)^{-1} \exp\{\beta(\mu N - E_N^j)\}$. In der Besetzungszahl-Darstellung geht die Dichtematrix direkt über in (sie bleibt diagonal)

$$\rho_{\{n_p\}}^G(T, V, \mu) = \frac{e^{\beta \sum_{\bar{p}} (\mu - \epsilon_{\bar{p}}) n_{\bar{p}}}}{\prod_{\bar{p}} \zeta_{\bar{p}}(T, V, \mu)}, \quad (6.11)$$

wo der Mikrozustand durch die Gesamtheit der Besetzungszahlen, $\{n_p\}$ bestimmt ist. *Thermodynamische Erwartungswerte* lassen sich mit den Resultaten für die großkanonische Dichtematrix (6.11) und die Zustandssumme (6.9) leicht berechnen. Die Observablen müssen dabei aber durch die Besetzungszahlen ausgedrückt werden. Als Beispiel betrachten wir die mittleren Besetzungszahlen und die mittlere Teilchenzahl.

Erwartungswerte der Besetzungszahlen. Die mittlere Besetzungszahl von Orbital $|\phi_p\rangle$ im großkanonischen Ensemble folgt aus

$$\begin{aligned} \langle n_p \rangle_G(T, V, \mu) &= \sum_{\{\bar{n}_p\}} n_p \rho_{\{\bar{n}_p\}}^G(T, V, \mu) = \\ &= \frac{\sum_{n_p} n_p e^{\beta n_p (\mu - \epsilon_p)} \cdot \prod_{\bar{p} \neq p} \zeta_{\bar{p}}}{\sum_{n_p} e^{\beta n_p (\mu - \epsilon_p)} \cdot \prod_{\bar{p} \neq p} \zeta_{\bar{p}}} = \\ &= k_B T \frac{\partial \ln \zeta_p(T, V, \mu)}{\partial \mu} \Big|_{T, V}, \end{aligned} \quad (6.12)$$

wobei wir im Zähler und Nenner den Faktor mit $\bar{p} = p$ separat aufgeschrieben haben. Die Beiträge aller Faktoren $\zeta_{\bar{p}}$ mit $\bar{p} \neq p$ in der zweiten Zeile kürzen sich, und es verbleibt nur der Beitrag der reduzierten Zustandssumme desselben Orbitals, ζ_p , Glg. (6.12).

Analog berechnen wir die mittlere Teilchenzahl im System unter Verwendung von Glg. (6.10) gemäß den Standardausdrücken für das großkanonische Ensemble

$$\begin{aligned} \langle \hat{N} \rangle_G(T, V, \mu) &= - \frac{\partial \Omega(T, V, \mu)}{\partial \mu} \Big|_{T, V} = k_B T \sum_p \frac{\partial \ln \zeta_p(T, V, \mu)}{\partial \mu} \Big|_{T, V} = \\ &= \sum_p \langle n_p \rangle_G(T, V, \mu) = N. \end{aligned}$$

Die mittlere Teilchenzahl stimmt, wie zu erwarten war, mit dem Eigenwert N von $\hat{N}$ überein. In gleicher Weise lassen sich die Erwartungswerte und Fluktuationen anderer

thermodynamischer Größen berechnen.

Alle bisherigen Resultate gelten gleichermaßen für Fermionen und Bosonen. Wir werden in Kürze sehen, dass der einzige wesentliche Unterschied zwischen beiden in den möglichen Werten der Besetzungszahlen liegt. Für die Fermionen gilt dabei das Pauliprinzip, während für Bosonen andere Quanten-Vielteilcheneffekte, wie Bose-Einstein-Kondensation und Suprafluidität auftreten.

6.2 Fermistatistik

Wir beginnen die Untersuchung der Thermodynamischen Eigenschaften von Teilchen mit Spin mit dem Fall halbzahligen Spins. Dieser führt – wie wir am Beispiel zweier Teilchen gesehen hatten – auf einen Vorzeichenwechsel der Wellenfunktion unter Teilchenaustausch, s. (6.4), woraus sofort das Pauliprinzip folgt.

6.2.1 Pauliprinzip

Wenn wir in Gleichung (6.4) jetzt den Spezialfall $j_l = j_k$ betrachten, ist der Zustand $|\Psi'_j\rangle$ physikalisch identisch zu $|\Psi_j\rangle$, gleichzeitig gilt aber $|\Psi'_j\rangle = -|\Psi_j\rangle \equiv |\Psi_j\rangle$. Dies ist nur möglich für $|\Psi_j\rangle \equiv 0$. Das heißt, der Vielteilchenzustand mit $j_l = j_k$ existiert nicht. Übersetzt in Besetzungszahlen bedeutet das: $n_l = 2$ ist nicht möglich. Wegen der Allgemeingültigkeit unserer Betrachtungen (sie gelten für beliebige Orbitale und beliebig viele Teilchen im System) schlussfolgern wir: Für Fermionen kann ein beliebiges 1-Teilchenorbital $|\phi_i\rangle$ entweder unbesetzt oder einfach besetzt sein. Das heißt, die zulässigen Werte der Besetzungszahlen für Fermionen sind gegeben durch

$$n_p = \{0, 1\}, \quad \forall p, \quad \textbf{Pauliprinzip}.$$

Dies ist das allgemeine Prinzip für Fermionen, das Wolfgang Pauli bereits 1925 gefunden hatte⁵.

6.2.2 Großkanonisches Potential für Fermionen. Fermiverteilung

Das Großkanonische Potential des Fermigases folgt sofort aus der allgemeinen Formel in Besetzungszahldarstellung, Glg. (6.10), durch Beschränkung der Besetzungszahlen auf 0 und 1:

$$\begin{aligned} \zeta_p(T, V, \mu) &= \sum_{n_p=0}^1 e^{\beta n_p(\mu - \epsilon_p)} = 1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_p)}, \\ \Omega(T, V, \mu) &= -k_B T \sum_p \ln(1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_p)}). \end{aligned} \quad (6.13)$$

Aus Glg. (6.13) und (6.12) folgt die mittlere Besetzungszahl für Fermionen:

$$\langle n_p \rangle_G(T, V, \mu) = k_B T \left. \frac{\partial}{\partial \mu} \right|_{T, V} \ln[1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_p)}] = k_B T \beta \frac{e^{\beta(\mu - \epsilon_p)}}{1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_p)}}.$$

⁵Für diese und andere Beiträge zur Quantentheorie erhielt Pauli den Nobelpreis 1945.

Für das Resultat, das sich durch Kürzen ergibt, führen wir eine neue Bezeichnung ein, die die Abhängigkeit von der Energie des Orbitals p explizit macht:

$$\langle n_p \rangle_G(T, V, \mu) \equiv n(\epsilon_p; T, V, \mu) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} + 1}. \quad (6.14)$$

Damit haben wir die *Fermi-Dirac-Verteilung* gefunden, die angibt, wie groß im sta-

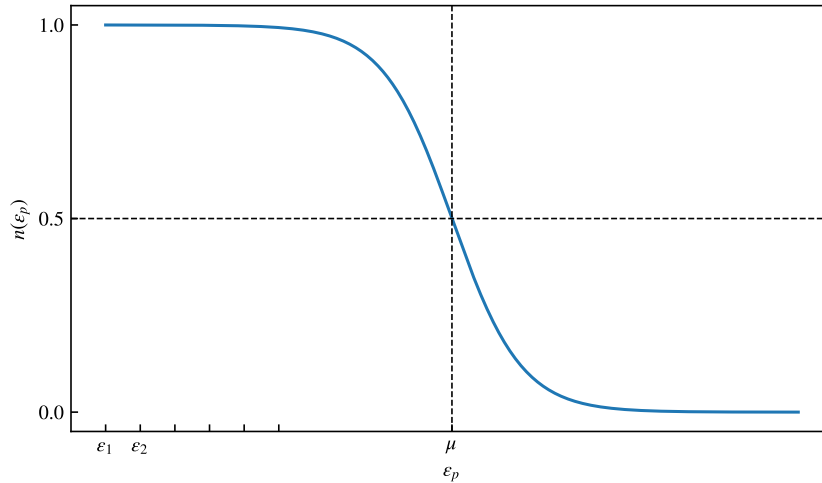


Abbildung 6.1: Fermi-Dirac-Verteilung (6.14) für eine endliche Temperatur. Für $\epsilon_p \ll \mu$ sind die Besetzungen gleich 1. An der Stelle $\epsilon_p = \mu$ fällt die Besetzung (für beliebige μ und T) auf $1/2$ ab.

tistischen Mittel (großkanonischer Erwartungswert) die Besetzung des Orbitals mit der Energie ϵ_p ist und wie diese von Temperatur, Volumen und chemischem Potential abhängt.

Bemerkungen:

- Beachte, dass die Verteilung (6.14) nur auf diskreten⁶ Energiewerten ϵ_p definiert ist.
- Bei der Ableitung der Fermiverteilung (6.14) haben wir nicht explizit Annahmen über ein ideales System verwendet. Tatsächlich gilt die gefundene *Energieabhängigkeit* auch für wechselwirkende Systeme. In diesem Fall sind allerdings die Energieeigenwerte ϵ_i nicht diejenigen eines Einteilchensystems.⁷

Normierung der Fermi-Verteilung. Erwartungswerte. Da die Summe der Besetzungszahlen immer N ergibt, gilt dies auch für deren Ensemble-Mittelwerte:

$$\langle \hat{N} \rangle_G = \sum_p n(\epsilon_p; T, V, \mu) = N(T, V, \mu). \quad (6.15)$$

⁶genauer: nur auf den Energie-Eigenwerten des Einteilchenproblems. Diese können natürlich - z.B. für freie Teilchen - auch kontinuierlich sein.

⁷Sie ergeben sich aus der Diagonalisierung der Einteilchen-Dichtematrix und entsprechen den sogenannten natürlichen Orbitalen. Das Umschreiben von Glg. (6.14) in eine Fermiverteilung bezüglich der Impulse mittels $\epsilon_p = p^2/2m$ gilt allerdings nur für ein ideales Gas.

Für eine vorgegebene Teilchenzahl, Temperatur und Volumen liefert Glg. (6.15) eine (implizite) Bedingung für das chemische Potential, $\mu = \mu(T, V, N)$.

Die Fermiverteilung teilt einige Eigenschaften mit einer Wahrscheinlichkeitsverteilung (das gilt streng genommen für $n(\epsilon_p; T, V, \mu)/N$, da diese Größe auf 1 normiert ist. Die auf 1 normierte Verteilung beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass ein gegebenes Teilchen im Zustand mit Energie ϵ_p ist.). Wir können sie daher für die Berechnung von Erwartungswerten im großkanonischen Ensemble verwenden. Dies gilt allerdings nur für Observablen, welche sich als Linearkombination der Besetzungszahlen schreiben lassen,

$$\hat{A}|\{n_i\}\rangle \equiv \left(\sum_p a_p n_p \right) |\{n_i\}\rangle,$$

denn dann gilt

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle_G(T, V, \mu) &= \frac{1}{Z^G} \sum_{\{n_i\}} e^{\beta \sum_{\bar{p}} (\mu - \epsilon_{\bar{p}}) n_{\bar{p}}} \langle \{n_i\} | \hat{A} | \{n_i\} \rangle \\ &= \frac{1}{Z^G} \sum_{\{n_i\}} e^{\beta \sum_{\bar{p}} (\mu - \epsilon_{\bar{p}}) n_{\bar{p}}} \sum_p a_p \langle \{n_i\} | n_p | \{n_i\} \rangle \\ &= \sum_p a_p \frac{1}{Z^G} \sum_{\{n_i\}} e^{\beta \sum_{\bar{p}} (\mu - \epsilon_{\bar{p}}) n_{\bar{p}}} \langle \{n_i\} | n_p | \{n_i\} \rangle \\ &= \sum_p a_p n(\epsilon_p; T, V, \mu) \end{aligned}$$

Zum Beispiel erhalten wir für den Erwartungswert der Energie⁸

$$\langle \hat{H} \rangle_G(T, V, \mu) = \sum_p \langle n_p \epsilon_p \rangle_G = \sum_p \epsilon_p n(\epsilon_p; T, V, \mu).$$

Im letzten Schritt haben wir ausgenutzt, dass der Energie-Eigenwert keine stochastische Größe ist, d.h. $\langle \epsilon_p \rangle_G = \epsilon_p$. Ein anderes Beispiel ist die Teilchenzahl mit $a_p \equiv 1$. Ein Beispiel für eine Observable, die nicht von diesem Typ ist, ist $\hat{H}^2$, wo

$$\hat{H}^2 |\{n_i\}\rangle = \left(\sum_p \epsilon_p n_p \right)^2 |\{n_i\}\rangle = \left(\sum_{pq} \epsilon_p \epsilon_q n_p n_q \right) |\{n_i\}\rangle$$

gilt, also Produkte von Besetzungszahlen auftauchen. Dennoch lassen sie sich berechnen: Analoge Gedanken zu oben führen dann auf

$$\langle \hat{H}^2 \rangle_G(T, V, \mu) = \sum_{pq} \epsilon_p \epsilon_q \langle n_p n_q \rangle_G = \sum_p \epsilon_p^2 \langle n_p^2 \rangle_G + \sum_{p \neq q} \epsilon_p \epsilon_q \langle n_p n_q \rangle_G$$

Hier kann man nun nutzen, dass für Fermionen $n_p^2 = n_p$ (Besetzungen in einem einzelnen Zustand, nicht Mittelwerte) gilt, und dass im idealen Fall und $p \neq q$ gilt, dass

⁸Dies ist der Erwartungswert der Gesamtenergie des N-Teilchensystems. Würde man die Wahrscheinlichkeitsdichte $n(\epsilon_p)/N$ verwenden, ergäbe sich die Energie pro Teilchen.

$\langle n_p n_q \rangle_G = \langle n_p \rangle_G \langle n_q \rangle_G = n(\epsilon_p; T, V, \mu) n(\epsilon_q; T, V, \mu)$. Damit erhält man

$$\begin{aligned} \langle \hat{H}^2 \rangle_G(T, V, \mu) &= \sum_p \epsilon_p^2 n(\epsilon_p; T, V, \mu) + \left(\sum_p \epsilon_p n(\epsilon_p; T, V, \mu) \right)^2 - \sum_p \epsilon_p^2 n(\epsilon_p; T, V, \mu)^2 \\ &= \sum_p \epsilon_p^2 n(\epsilon_p; T, V, \mu) [1 - n(\epsilon_p; T, V, \mu)] + \langle \hat{H} \rangle_G(T, V, \mu)^2 \end{aligned}$$

Explizite Resultate für thermodynamische Größen von Fermionen hängen von den mikroskopischen Details des Systems ab. Diese gehen ein in das chemische Potential, das durch eine separate Rechnung gefunden werden muss und auch von der Wechselwirkung zwischen den Teilchen abhängt. Im nächsten Abschnitt betrachten wir den einfachsten Fall eines Fermisystems: das ideale Fermigas. Wir betrachten dieses zunächst für $T = 0$ und erweitern das Resultat anschließend in Abschnitt 6.2.4 auf endliche Temperaturen.

6.2.3 Das ideale Fermigas bei $T = 0$. Fermienergie und thermodynamische Größen

Wir betrachten ein nicht-wechselwirkendes makroskopisches Quantengas identischer Fermionen mit der Energie-Dispersion $E(p) = p^2/2m$ und Spin s . Ohne das chemische Potential zu kennen (dies ergibt sich erst aus der Rechnung), können wir den Grenzwert der Fermiverteilung (6.14) für $T \rightarrow 0$ bestimmen: es ergibt sich eine Stufenfunktion,

$$\lim_{T \rightarrow 0} n(\epsilon_p; T, V, \mu) = n_0(\epsilon_p; V, \mu_0) = \begin{cases} 1, & \epsilon_p < \mu_0(V, N), \\ 0, & \epsilon_p > \mu_0(V, N), \end{cases} \quad (6.16)$$

mit einer scharfen “Fermi-Kante” bei der Energie $\mu_0(V, N) \equiv \lim_{T \rightarrow 0} \mu(T, V, N)$. Dieser Grenzwert des chemischen Potentials wird als *Fermienergie*, E_F , bezeichnet und hängt mit dem Fermi-Impuls, p_F und der Fermi-Wellenzahl, k_F , zusammen,

$$\mu_0(V, N) \equiv E_F(V, N) = \frac{p_F^2(V, N)}{2m} = \frac{\hbar^2 k_F^2(V, N)}{2m}.$$

Damit lässt sich die Grundzustandsfunktion (6.16) auch schreiben als

$$n_0(\epsilon_p; V, N) = \Theta[E_F(V, N) - \epsilon_p].$$

In einem dreidimensionalen isotropen Fermigas bedeutet das, dass nur Zustände innerhalb der “Fermikugel” besetzt sind, d.h. mit Impulsen $p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \leq p_F^2$. In einem “realen” Festkörper ohne diese Symmetrie spricht man allgemeiner von Fermi-Oberfläche (Fermi surface).

Erwartungswerte von Observablen. Zustandsdichte. Damit können wir Erwartungswerte⁹ einer beliebigen Observable f , die von den Besetzungszahlen und damit

⁹Man mache sich die Bedeutung dieses ‘Erwartungswertes’ klar, denn $n(\epsilon)$ ist keine normierte Wahrscheinlichkeitsdichte. Eine naive Verwendung von n als solcher kann zum Beispiel zu negativen Varianzen führen. (Auch das ‘Normieren’ von n führt nicht zu einer sinnvollen Verteilung)

von ϵ_p abhängt, berechnen durch Integration über die Fermikugel und Summation über alle $2s + 1$ Spinprojektionen¹⁰,

$$\langle f \rangle_G = \sum_p f(\epsilon_p) n(\epsilon_p) = \sum_{\sigma=-s}^s \sum_{\vec{p}} f(\epsilon_p) n(\epsilon_p). \quad (6.17)$$

Da keine Spinabhängigkeit der Summanden vorliegt, ergibt die Spinsumme den Spinentartungsfaktor, $g_s = 2s + 1$. Von der Impulssumme gehen wir über zum Volumenintegral in Kugelkoordinaten¹¹ und nutzen die sphärische Symmetrie,

$$\sum_{\vec{p}} \cdots \longrightarrow \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \int_0^\infty dp p^2 \cdots,$$

und wechseln schließlich zu einer Integration über die Energie, gemäß $p^2 dp = (2m^3 \epsilon)^{1/2} d\epsilon$. Damit finden wir folgendes Resultat für den Ausdruck (6.17):

$$\langle f \rangle_G(T, V, \mu) = \int_0^\infty d\epsilon \mathcal{D}(\epsilon; V) f(\epsilon) n(\epsilon; T, V, \mu), \quad (6.18)$$

$$\mathcal{D}(\epsilon; V) = \mathcal{D}_0(V) \epsilon^{1/2}, \quad \mathcal{D}_0(V) = \frac{g_s V (2m)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3}, \quad (6.19)$$

wobei wir die *Zustandsdichte* eingeführt haben, d.h. die Anzahl von Einteilchenzuständen im Intervall $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$. Man beachte die wurzelförmige Abhängigkeit von der Energie, die eine Konsequenz der Dimensionalität ($d = 3$) des Systems ist¹². Das bedeutet, dass z.B. der Erwartungswert einer Funktion von ϵ^m auf ein Energieintegral über die Fermiverteilung, multipliziert mit $\epsilon^{m+1/2}$, führt. Das sind die Fermi-Integrale, die wir in Abschnitt 6.2.4 einführen werden. Zunächst widmen wir uns jetzt den Erwartungswerten im Grenzfall $T \rightarrow 0$.

Erwartungswerte im Grundzustand. Wir gehen jetzt in den Ausdrücken (6.18) zum Limes $T \rightarrow 0$ über, wofür wir den Index "0" verwenden werden,

$$\langle f \rangle_G^0(V, \mu_0) = \mathcal{D}_0(V) \int_0^{\mu_0} d\epsilon \epsilon^{1/2} f(\epsilon). \quad (6.20)$$

Im Folgenden betrachten wir Spezialfälle der allgemeinen Formel (6.20).

1. Für den einfachsten Fall, $f \rightarrow 1$, ergibt der Erwartungswert genau die Normierung der Fermi-Verteilung, vgl. (6.17). Nach Berechnung des bestimmten Integrals erhalten wir

$$N = \mathcal{D}_0 \frac{2}{3} \mu_0^{3/2}, \quad (6.21)$$

¹⁰Wir verwenden zunächst die allgemeine Fermiverteilung, damit wir das Resultat später weiter verwenden können. Den Übergang zum Grundzustand führen wir erst am Ende aus.

¹¹Das setzt voraus, dass die Impulseigenwerte quasikontinuierlich sind, was für hinreichend große Teilchenzahl erfüllt ist.

¹²In einem zweidimensionalen Elektronengas ist die Zustandsdichte energieunabhängig, während sie in 1D mit der Energie abnimmt, s. Aufgaben.

woraus wir sofort das *chemische Potential im Grundzustand (die Fermienergie)* finden, das nur von der Kombination $V/N = n$ abhängt:

$$\begin{aligned}\mu_0(n) = E_F(n) &= \left[\frac{3N}{2\mathcal{D}_0} \right]^{2/3} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2(n), \quad k_F(n) = \left(\frac{6\pi^2 n}{g_s} \right)^{1/3}.\end{aligned}$$

2. $f(\epsilon) = \epsilon$: dies ergibt die Erwartungswert der Energie im Grundzustand,

$$U_0(N, V) = \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle_G^0(N, V) = \langle \epsilon \rangle_G^0(N, V) = \mathcal{D}_0 \cdot \frac{2}{5} \mu_0^{5/2}(n),$$

wobei der letzte Faktor aus der Integration von $\epsilon^{3/2}$ resultiert. Nun verwenden wir Glg. (6.21) und ersetzen $2\mathcal{D}_0\mu_0^{3/2} \rightarrow 3N$, so dass das Endergebnis lautet

$$U_0(N, V) = \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle_G^0(N, V) = N \frac{3}{5} E_F(n) \propto N n^{2/3}. \quad (6.22)$$

Das bedeutet, im Grundzustand ist die innere Energie pro Teilchen von der Größenordnung der Fermienergie. Da alle Energiezustände mit $\epsilon \leq E_F$ genau einfach besetzt sind, ergibt sich ein Koeffizient kleiner 1. Die Mittelung über die Zustandsdichte führt auf den Faktor 3/5.

3. Zustandsgleichung. Den Druck des idealen Fermigas im Grundzustand erhalten wir direkt aus der inneren Energie über den Umweg über die Freie Energie:

$$p_0 = - \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial F}{\partial V} \Big|_N = - \frac{\partial}{\partial V} \Big|_N \lim_{T \rightarrow 0} (U - TS) = - \frac{\partial U_0}{\partial V} \Big|_N$$

Unter Verwendung von Glg. (6.22) finden wir schließlich

$$p_0(n) = - \frac{3}{5} N \frac{\partial E_F}{\partial V} \Big|_N = \frac{2}{5} N \frac{E_F}{V} \propto n^{5/3}. \quad (6.23)$$

4. Weitere Erwartungswerte, wie Teilchenzahl-Fluktuationen und Entropie betrachten wir später, im Abschnitt 6.3.2.

Diskussion der Zustandsgleichung.

- Aus Glg. (6.22) und (6.23) folgt ein Zusammenhang zwischen Druck und Energiedichte

$$p_0 = \frac{2}{3} \frac{U_0}{V}.$$

Das selbe Resultat hatten wir für das klassische ideale Gas gefunden, s. Glg. (4.3).

- Das Fermigas hat selbst bei $T = 0$ einen endlichen Druck¹³ p_0 , der positiv ist und aus einer effektiven “Repulsion” der Teilchen resultiert. Die ist eine Repulsion die auch im idealen System (ohne Paar-Wechselwirkung) aufgrund des Pauliprinzip auftritt. Daraus resultiert auch eine signifikante charakteristische Geschwindigkeit der Teilchen, selbst bei $T = 0$. Insbesondere besitzen Teilchen an der Fermikante die Fermigeschwindigkeit v_F , mit $E_F = mv_F^2/2$ (s. Aufgaben, Abschn. 6.5).

¹³im Gegensatz zum klassischen idealen Gas, wo $p_0 = nk_B T$, und der Druck bei $T \rightarrow 0$ verschwindet

- **Stabilität der Materie gegen Gravitations-Kollaps:** wir betrachten die Änderung der Energie des Fermigases (die Elektronen haben hier den dominanten Beitrag) bei Berücksichtigung der Gravitationsenergie, $W_G^a = -G \frac{m_a^2}{r_a}$, wobei "a" die Teilchensorte (z.B. Elektronen und Protonen) bezeichnet, und r_a ist der mittlere Teilchenabstand bei einer gegebenen Dichte $n_a = N_a/V$. Durch Übergang zum Quanten-Kopplungsparameter (Brueckner-Parameter),

$$r_s = \frac{r_a}{a_B} \sim n_a^{-1/3}, \quad (6.24)$$

$$r_a = \left(\frac{3}{4\pi n_a} \right)^{1/3},$$

wobei r_a der mittlere Teilchenabstand ist und a_B den Bohr-Radius bezeichnet, ergibt sich für die Energie pro Elektron

$$\frac{U_e + U_i}{N} \approx \frac{A_{\text{Fermi}}^e}{r_s^2} - \frac{B_{\text{Grav}}^i}{r_s} - \frac{C_{\text{Coul}}^{ei}}{r_s} + \dots, \quad (6.25)$$

wobei wir weitere Beiträge, wie die repulsive Coulombwechselwirkung von Elektronen bzw. Ionen, die kinetische Energie der Ionen, sowie die Gravitation der Elektronen weggelassen haben. Dabei ist der Koeffizient der inneren Energie des Fermigases, A , positiv. Sowohl Gravitation als auch Coulomb-Anziehung zwischen Elektronen und Ionen sind attraktiv, daher sind auch die Koeffizienten B und C positiv.

Beide attraktiven Terme führen zu einer Erniedrigung der Energie bei Verringerung von r_s , also Erhöhung der Dichte (Kompression) und begünstigen somit einen Kollaps des Systems. Wären die Elektronen klassische Teilchen, hätten sie eine kinetische Energie von $3k_B T/2$, die sich mit zunehmender Dichte nicht ändert und den Kollaps nicht verhindern kann.

Tatsächlich sind die Elektronen aber Fermionen, und ihre kinetische Energie ist durch den ersten Term in Glg. 6.25 gegeben. Dieser wirkt dem Kollaps entgegen: die kinetische Energie des Fermigases nimmt bei Kompression zu, und zwar schneller ($\sim n^{2/3}$) als die anderen Beiträge ($\sim n^{1/3}$). Das führt dazu, dass eine kritische Dichte nicht überschritten wird. Damit sorgt die kinetische Energie des Fermigases (das Pauliprinzip) für die Stabilität der Materie. Die Zahlenwerte lassen sich leicht abschätzen, s. Aufgaben.

Relativistische Effekte. Chandrasekhar-Grenze. Da mit wachsender Dichte die Fermi-Energie immer weiter anwächst, erreicht sie schließlich Werte die vergleichbar mit der Ruhe-Energie der Elektronen, $m_e c^2 \sim 0.5 \text{ MeV}$, ist. Tatsächlich werden solche Dichten in kompakten Sternen erreicht. Das bedeutet, dass die Energiedispersion, $E(p)$ nicht mehr $p^2/2m$ ist, sondern durch den relativistischen Ausdruck ersetzt werden muss (s. Aufgaben). Im ultrarelativistischen Grenzfall ergibt sich $E(p) \approx cp$, und die Rechnung für die Fermienergie muss modifiziert werden, $\int dp p^2 \rightarrow \int d\epsilon \epsilon^2$. Man überzeugt sich leicht, dass dann $E_F \sim n^{1/3}$ an die Stelle der nichtrelativistischen Skalierung tritt, s. dazu Abschn. 6.2.6. Dies ist aber dieselbe Dichteabhängigkeit wie die der attraktiven Gravitation, so dass die Stabilisierung gegen den Kollaps nur noch begrenzt möglich ist. Tatsächlich konnte S. Chandrasekhar¹⁴ bereits 1929 berechnen, dass es eine kritische Mas-

¹⁴Dafür und für weitere Arbeiten erhielt er 1983 den Physik-Nobelpreis.

se gibt, oberhalb derer die Gravitation überwiegt und ein Stern nach Erlöschen der Fusionsprozesse (Weißer Zwerg) kollabiert – zu einem Neutronenstern oder Schwarzen Loch. Diese kritische Masse ist gegeben durch

$$M_{\text{cr}} = 1.45727 \left(\frac{2Z}{A} \right)^2 M_{\text{SONNE}},$$

wobei Z die Zahl der Protonen und A die Zahl der Nukleonen pro Elektron ist. Das Verhältnis Z/A variiert stark, in Abhängigkeit vom Charakter der Materie im Sterninneren und somit auch der Zahlenwert für M_{cr} .

- **Quantenkopplungs-Parameter im Elektronengas.** Der oben eingeführte dimensionslose Parameter (6.24) ist ein Maß dafür, wie nah die Eigenschaften eines Fermigas an denen des idealen Fermigas liegen. Der Parameter r_s übernimmt somit die Rolle des Quanten-Kopplungsparameters Γ_q in einem Fermigas bei $T = 0$, anstelle des klassischen Nichtidealitätsparameters Γ . Man zeigt leicht, dass tatsächlich¹⁵

$$\Gamma_q = \frac{|\langle U_{\text{int}} \rangle|}{\langle E_{\text{kin}} \rangle} \sim r_s,$$

wobei für die kinetische Energie die innere Energie (6.22) und für die Wechselwirkungsenergie die mittlere Coulombenergie, zweier Elektronen, $U_{\text{int}} \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_e}$, mit dem mittleren Teilchenabstand r_e einzusetzen ist.

Im Limes $r_s \rightarrow 0$ ergibt sich das ideale Fermigas. Für die Leitungselektronen der meisten Metalle ist dagegen $r_s \sim 2 \dots 5$, d.h. diese Elektronen sind nichtideal und signifikant durch ihre Coulomb-Wechselwirkung beeinflusst. Diese Effekte untersuchen wir etwas genauer im Abschnitt 6.2.7.

6.2.4 Das Fermigas bei endlichen Temperaturen. Sommerfeld-Entwicklung

Wir wollen jetzt die Resultate für das ideale Fermigas auf den Fall endlicher Temperaturen ausdehnen. Dafür messen wir die Temperatur durch den dimensionslosen Entartungsparameter

$$\Theta \equiv \frac{k_B T}{E_F}.$$

Für $\Theta \lesssim 0.1$ sind analytische Resultate möglich, die zuerst von Arnold Sommerfeld gefunden wurden, während für höhere Temperaturen i.d.R. Computersimulationen Verwendung finden. Wir kehren zurück zum Resultat für Erwartungswerte bei endlichen Temperaturen, Glg. (6.18), in das Integrale über die Fermiverteilung multipliziert mit der Potenz ϵ^k eingehen, was auf die *Fermi-Integrale* führt¹⁶

$$F_{\nu-1}(\beta, \mu) \equiv \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{\nu-1} \cdot n(\epsilon; \mu, \beta). \quad (6.26)$$

¹⁵Aufgabe: Man finde den Proportionalitätsfaktor.

¹⁶Wir verwenden einen verschobenen Index, da dies die Ableitung der Sommerfeld-Entwicklung erleichtert. Man beachte, dass unterschiedliche Definitionen der Integrale im Umlauf sind. Eine alternative Definition enthält noch eine Gamma-Funktion im Nenner: $\bar{F}_\nu \equiv F_\nu / \Gamma(\nu + 1)$.

In der Regel tauchen halbzahlige Potenzen auf (in 3D), insbesondere für die Teilchenzahl ($f \equiv \epsilon^0$: $\nu - 1 = \frac{1}{2}$), sowie für die Energie ($f \equiv \epsilon^1$: $\nu - 1 = \frac{3}{2}$).

Wir integrieren (6.26) partiell und finden (der Term ohne Integral verschwindet)

$$F_{\nu-1}(\beta, \mu) = \frac{1}{\nu} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^\nu \left(-\frac{\partial n}{\partial \epsilon} \right). \quad (6.27)$$

Mit der Substitution $x \equiv \beta(\epsilon - \mu)$ folgt

$$\begin{aligned} -\frac{\partial n}{\partial \epsilon} d\epsilon &= -\frac{\partial n}{\partial x} dx \equiv g(x) dx, \\ g(x) &= \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} = g(-x), \end{aligned}$$

folgt für das Integral (6.27)

$$\begin{aligned} F_{\nu-1} &= \frac{1}{\nu} \int_{-\beta\mu}^\infty dx g(x) [\mu + k_B T x]^\nu = \\ &= \frac{\mu^\nu}{\nu} \int_{-\beta\mu}^\infty dx g(x) \left[1 + \nu \frac{k_B T}{\mu} x + \frac{\nu(\nu-1)}{2} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 x^2 + \mathcal{O} \left[\frac{k_B T}{\mu} \right]^3 \right] \end{aligned} \quad (6.28)$$

wobei wir in der zweiten Zeile die binomische Formel für $\nu \in \mathbb{N}$ (bzw. Taylor-Entwicklung von $[1+y]^\nu$ für alle ν) verwendet haben.

Wir werten dieses Integral jetzt im Grenzfall niedriger Temperaturen – die Referenz-Energie ist die Fermienergie – aus, also für $\Theta \lesssim 0.1$. Dann können wir folgende Vereinfachungen vornehmen:

1. $\frac{k_B T}{\mu} \approx \frac{k_B T}{\mu_0} = \Theta$, damit können wir den Ausdruck in den eckigen Klammern in (6.28) vereinfachen.
2. $-\beta\mu \rightarrow -\frac{1}{\Theta} \rightarrow -\infty$. Das verwenden wir für die untere Integrationsgrenze in Glg. (6.28).
3. Bei der Auswertung der Integralbeiträge in Glg. (6.28) fällt der Term $\sim xg(x)$ weg, da der Integrand ungerade ist, und es verbleiben die Integrale mit geraden Potenzen,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^\infty dx g(x) &= 1, \\ \int_{-\infty}^\infty dx x^2 g(x) &= \frac{\pi^2}{3}. \end{aligned}$$

Mit diesen Ergebnissen finden wir die *Sommerfeld-Entwicklung* für die Fermi-Integrale und für Erwartungswerte

$$\begin{aligned} F_{\nu-1}(\beta, \mu) &= \frac{\mu^\nu}{\nu} \left\{ 1 + \frac{\nu(\nu-1)}{6} \pi^2 \Theta^2 \right\} + \mathcal{O}(\Theta^4), \\ F_\nu(\beta, \mu) &= \frac{\mu^{\nu+1}}{\nu+1} \left\{ 1 + \frac{\nu(\nu+1)}{6} \pi^2 \Theta^2 \right\} + \mathcal{O}(\Theta^4), \\ \langle \epsilon^\nu \rangle_G(\beta, \mu) &= \mathcal{D}_0 F_{\nu+\frac{1}{2}}(\beta, \mu). \end{aligned}$$

Für die wichtigen Fälle der mittleren Teilchenzahl und der inneren Energie folgt daraus (mit Termen bis zur 2. Ordnung)

$$N(\beta, \mu) = \langle \epsilon^0 \rangle_G = \mathcal{D}_0 F_{\frac{1}{2}} = \mathcal{D}_0 \frac{2}{3} \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \Theta^2 \right], \quad (6.29)$$

$$U(\beta, \mu) = \langle \epsilon^1 \rangle_G = \mathcal{D}_0 F_{\frac{3}{2}} = \mathcal{D}_0 \frac{2}{5} \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \Theta^2 \right], \quad (6.30)$$

wobei allerdings der Vorfaktor μ noch eine Funktion der Temperatur ist. Diesen müssen wir noch durch $\mu_0 = E_F$ und eine Korrektur der Ordnung Θ^2 ausdrücken:

- Aus Gleichung (6.29) finden wir das *chemische Potential* bei endlichen Temperaturen. Dazu eliminieren wir zunächst in (6.29) die Teilchenzahl unter der Annahme, dass $N(T) \approx N(0) = \frac{2}{3} \mathcal{D}_0 E_F^{3/2}$ und lösen nach $\mu(T)$ auf:

$$\mu(n, \Theta) = E_F(n) \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \Theta^2 \right]^{-2/3} \approx E_F(n) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \Theta^2 \right]. \quad (6.31)$$

- Analog finden wir aus Glg. (6.30) die *innere Energie*, wobei wir im zweiten Schritt das chemische Potential durch (6.31) ausdrücken:

$$\begin{aligned} \frac{U(T, E_F)}{N} &= \frac{3}{5} \mu(T) \frac{1 + \frac{5\pi^2}{8} \Theta^2}{1 + \frac{\pi^2}{8} \Theta^2} \approx \\ &\approx \frac{3}{5} E_F(n) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \Theta^2 \right] \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \Theta^2 \right] \left[1 - \frac{\pi^2}{8} \Theta^2 \right] \approx \\ &\approx \frac{3}{5} E_F(n) \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \Theta^2 \right]. \end{aligned} \quad (6.32)$$

Damit haben wir die innere Energie des idealen Fermigas pro Teilchen bei endlichen Temperaturen ($\Theta \lesssim 0.1$) gefunden. Sie wächst mit der Dichte, $\sim n^{2/3}$, wie im Grundzustand, und darüber hinaus $\sim T^2$, mit der Temperatur. Diese Dichte-Abhängigkeit ist ein wesentlicher Unterschied zum klassischen Gas, wo die Energie pro Teilchen nicht von der Dichte abhängt. Beim Fermigas ist dies eine Konsequenz des Pauliprinzip, da jedes zusätzlich hinzugefügte Teilchen einen energetisch höheren Zustand einnehmen muss als die bereits vorhandenen.

- Aus Glg. (6.32) finden wir die *spezifische Wärme* bei konstantem Volumen:

$$\frac{1}{N} C_{VN} = \frac{1}{N} \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_{V,N} = \frac{3}{5} \frac{5}{12} \pi^2 k_B \Theta = \frac{\pi^2}{4} k_B \Theta,$$

die bei niedrigen Temperaturen sehr klein ist. Im Festkörper ist ihr Beitrag damit i.d.R. viel kleiner als der des Kristallgitters¹⁷. Im Limes $T \rightarrow 0$ verschwindet die Wärmekapazität, in Übereinstimmung mit dem 3. Hauptsatz.

Der kleine Werte der elektronischen Wärmekapazität ist leicht zu verstehen. C ist ja verknüpft mit Fluktuationen der Energie¹⁸. Diese treten nur auf, wenn Elektronen zwischen verschiedenen Energien der Fermiverteilung Übergänge ausführen.

¹⁷Allerdings müssen für Anwendungen auf reale Festkörper Wechselwirkungs-Beiträge bei der Beschreibung der Elektronen berücksichtigt werden, s. Abschnitt 6.2.7.

¹⁸Aufgabe: man berechne diese.

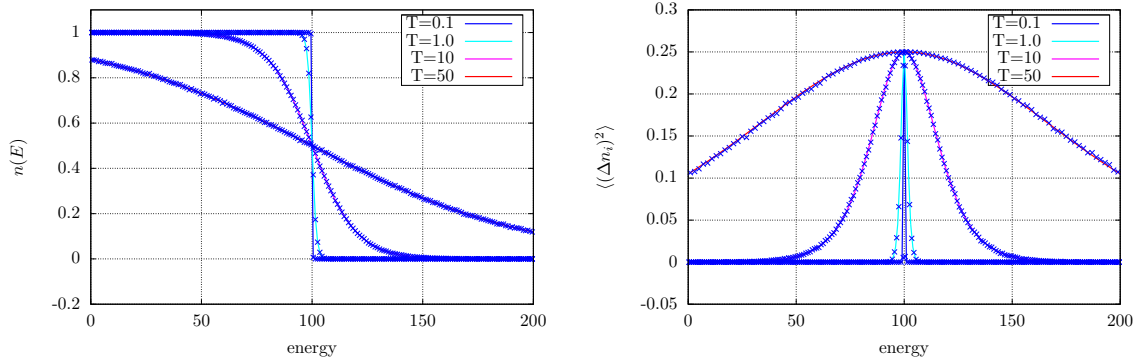


Abbildung 6.2: Mittlere Besetzungszahlen (links) und quadratische Fluktuationen der Besetzungszahlen (rechts) für vier Temperaturen. Die Linien sind analytische Ergebnisse, die Symbole Monte Carlo-Simulationen in der Besetzungszahl-Darstellung. Nicht-wechselwirkende Fermionen in einem Oszillatorpotential. Temperatur und Energie in Einheiten von $\hbar\omega$. Graphik: F. Frohner.

Zustände, die voll besetzt sind ($n_p = 1$), können nicht zu den Fluktuationen beitragen¹⁹ Fluktuationen sind daher auf ein Energieintervall der Breite $k_B T$ um die Fermienergie herum beschränkt.

- *Fluktuationen der Besetzungszahl* lassen sich analog zu $\langle n_p \rangle$ berechnen (Aufgabe). Das Resultat ist im rechten Teil von Abb. 6.2 für vier Temperaturen geplottet. Im linken Teil sind die zugehörigen Besetzungszahlen gezeigt.

6.2.5 Näherungen für die Fermi-Integrale

Für die Berechnung thermodynamischer Größen sind die Fermi-Integrale von zentraler Bedeutung. Auch wenn sie numerisch sehr einfach berechenbar sind, erweisen sich analytische Näherungen mitunter als nützlich. Davon gibt es eine Vielzahl. Hier geben wir eine Variante an, die auf R. Zimmermann zurück geht und in Ref. [Kremp et al., 2005] reproduziert wurde. Mit dem modifizierten Entartungsparameter $\tilde{\chi} = \chi/(2s+1)$ findet man für das chemische Potential folgende Näherung

$$\beta\mu(n, T) = \begin{cases} \ln \tilde{\chi} + 0.3536\tilde{\chi} - 0.00495\tilde{\chi}^2 + 0.000125\tilde{\chi}^3, & \tilde{\chi} < 5.5 \\ 1.209\tilde{\chi}^{2/3} - 0.6803\tilde{\chi}^{-2/3} - 0.85\tilde{\chi}^{-2}, & \tilde{\chi} \geq 5.5 \end{cases}$$

6.2.6 Relativistische Fermionen. Fermienergie

Hier wollen wir die wichtigsten Trends kennenlernen, die sich aus relativistischen Geschwindigkeiten ergeben. Dabei werden wir annehmen, dass die Fermionen stark entartet sind, also $\Theta \ll 1$, so dass eine Grundzustandsbeschreibung ausreicht. Mit der relativistischen Energie-Dispersion

$$\epsilon^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4, \quad (6.33)$$

¹⁹Diese Zustände sind als Endzustand für Übergänge blockiert, man spricht daher auch von “Pauli blocking”.

folgt für die Gesamtteilchenzahl im System, analog zum Vorgehen in Abschn. 6.2.3,

$$N = (2s + 1) \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \int_0^{p_F} dp p^2 = g_s \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \frac{p_F^3}{3},$$

und damit

$$\begin{aligned} E_F^2 &= p_F^2 c^2 + m_0^2 c^4 = \\ &= A n^{2/3} + m_0^2 c^4, \quad A \equiv \left[\frac{3\hbar^3 c^3}{4\pi g_s} \right]^{2/3}. \end{aligned} \quad (6.34)$$

Wir betrachten noch zwei Grenzfälle, die sich durch den Werte des Parameters

$$\delta \equiv \frac{A n^{2/3}}{m_0^2 c^4}$$

unterscheiden.

I. Schwach relativistischer Fall, $\delta \ll 1$. Es folgt aus Glg. (6.34)

$$\begin{aligned} E_F &= m_0 c^2 [1 + \delta]^{1/2} \approx m_0 c^2 \left[1 + \frac{1}{2} \delta - \frac{1}{8} \delta^2 + \dots \right] = \\ \Rightarrow E_F - m_0 c^2 &= \frac{A}{2 m_0 c^2} n^{2/3} - \frac{1}{8} \frac{A^2}{m_0^2 c^4} n^{4/3} + \dots, \end{aligned}$$

wobei der erste Term auf der rechten Seite genau der nichtrelativistische Grenzfall ist und der zweite die erste relativistische Korrektur.

II. stark-relativistischer Fall, $\delta \gg 1$. Hier folgt analog

$$\begin{aligned} E_F &= A^{1/2} n^{1/3} \left\{ 1 + \frac{1}{\delta} \right\}^{1/2} \approx A^{1/2} n^{1/3} \left\{ 1 + \frac{1}{2\delta} + \dots \right\} = \\ &= \hbar c \left(\frac{6\pi^2}{g_s} \right)^{1/3} \cdot n^{1/3} + \frac{m_0^2 c^3}{2\hbar} \left(\frac{g_s}{6\pi^2} \right)^{1/3} \cdot n^{-1/3} + \dots \end{aligned}$$

Der erste Term ist der ultrarelativistische Grenzfall und der zweite die erste Korrektur.

Relativistische Zustandsdichte. Neben der Fermi-Energie ist auch die Zustandsdichte eine wichtige Größe, da sie direkt experimentell zugänglich ist²⁰. Das ist insbesondere bei wechselwirkenden Systemen wichtig, wo die Dispersion von der idealen abweicht und kein einfacher Zusammenhang zwischen Energie und Impuls existiert. Als Referenz ist dennoch die Zustandsdichte auch für das ideale relativistische Fermigas von Interesse. Aus der Dispersion (6.33) folgt

$$\begin{aligned} \epsilon d\epsilon &= c^2 p dp, \\ p &= \frac{1}{c} [\epsilon^2 - m_0^2 c^4]^{1/2}, \end{aligned}$$

²⁰z.B. in Photoemissions-Messungen

und damit lässt sich die Impulsintegration in eine Energie-Integration überführen

$$\begin{aligned}
 N &= \mathcal{D}_0^R \int_{m_0 c^2}^{E_F} d\epsilon \epsilon [\epsilon^2 - m_0^2 c^4]^{1/2}, \quad \mathcal{D}_0^R \equiv \frac{4\pi g_s V}{h^3 c^3}. \\
 &= \int_{m_0 c^2}^{E_F} d\epsilon \mathcal{D}^R(\epsilon), \quad \mathcal{D}^R \equiv \mathcal{D}_0^R \epsilon [\epsilon^2 - m_0^2 c^4]^{1/2}. \quad (6.35)
 \end{aligned}$$

Dies ist die relativistische Zustandsdichte. Die Zahl der für die Fermionen verfügbaren Zustände wächst also im Intervall $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$ mit der zweiten Potenz der Energie an – ein drastischer Unterschied zum nichtrelativistischen Fall, wo wir (in 3D) eine Skalierung mit $\sqrt{\epsilon}$ gefunden hatten, vgl. Glg. (6.19).

Diese Resultate sind für eine ganze Reihe von Anwendungen relevant. Zum einen treten relativistische Effekte in einem Fermigas bei sehr hohen Dichten auf, für die $mc^2 \leq E_F$ erfüllt ist. Für die Elektronen ist dies für $n \gtrsim 10^{30} \text{cm}^{-3}$ erfüllt²¹. Beispiele dafür sind kompakte Sterne wie weiße Zwerge, aber auch Neutronensterne. Ein Überblick ist in Abb. 6.4 gegeben. Das zweite Beispiel für das Auftreten relativistischer Effekte sind zweidimensionale Festkörper, wie Kohlenstoff-Monolagen (Graphen). Auch hier liegt näherungsweise eine lineare Dispersion, $\epsilon(k) \sim k$, vor (in der Nähe des sog. Dirac-Punktes). Dies gilt sowohl für Leitungsband- als auch Valenzband-Elektronen, deren Bandextrema einander berühren (keine Bandlücke). Graphen hat eine Vielzahl interessanter, z.T. exotischer mechanischer, elektrischer und optischer Eigenschaften, die für die Nanoelektronik und Spintronik relevant sind²².

6.2.7 Wechselwirkende Fermionen*

Wir betrachten jetzt den Einfluss der Wechselwirkung zwischen den Teilchen auf die Thermodynamischen Eigenschaften von Fermionen²³. Als Beispiel betrachten wir das Elektronengas, wo die Wechselwirkung ihren Ursprung in der Ladung der Teilchen hat (Coulomb-Wechselwirkung). Die Beiträge der Coulomb-Wechselwirkung zur inneren Energie hatten wir bereits in Glg. (6.25) diskutiert: sie skalieren bei $T = 0$ mit der Dichte wie $1/r_s$. Für kleine r_s ist eine Störungsentwicklung bezüglich r_s möglich. Das Resultat für die Innere Energie pro Teilchen, in Einheiten von Ryd (13.6eV) lautet [Mahan, 2008]

$$\begin{aligned}
 \frac{U_0}{NR_{\text{yd}}} &= \frac{U_{0\text{kin}}}{NR_{\text{yd}}} + \frac{E_{0\text{XC}}}{NR_{\text{yd}}}, \\
 \frac{U_{0\text{kin}}}{NR_{\text{yd}}} &= \frac{2.21}{r_s^2}, \quad \frac{E_{0\text{XC}}}{NR_{\text{yd}}} = -\frac{0.916}{r_s} + 0.0622 \ln r_s - 0.096 + \mathcal{O}(r_s). \quad (6.36)
 \end{aligned}$$

Der erste Term entspricht der kinetischen Energie²⁴, während der zweite der führenden Beitrag der Wechselwirkung ist – die Hartree-Fock-Energie. Die nächsten Terme

²¹Aufgabe: man berechne den genauen Wert für die Dichte für Elektronen und Protonen.

²²Für die Entdeckung von Graphen erhielten A. Geim und K. Novoselov 2010 den Physik-Nobelpreis.

²³zusätzliches Kapitel

²⁴Aufgabe: berechnen Sie den Koeffizienten durch Vergleich mit der Grundzustandsenergie des idealen Fermigases.

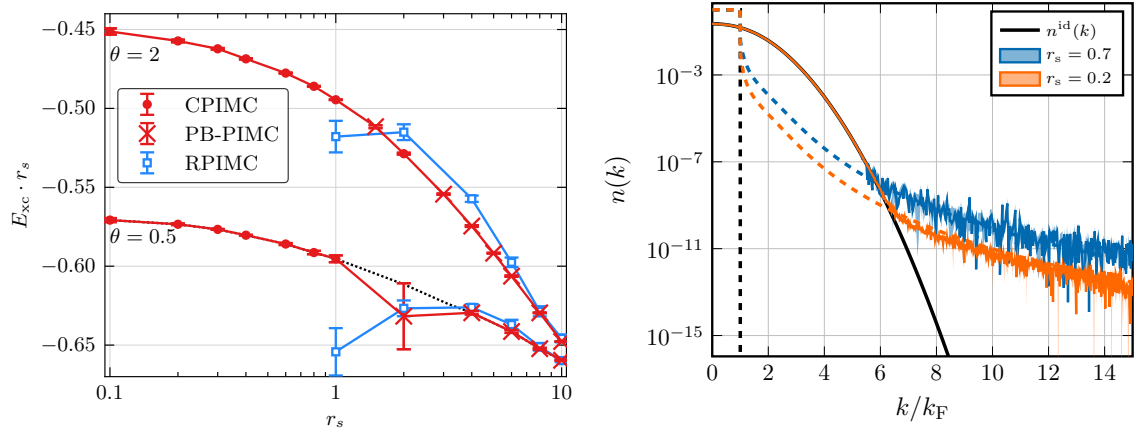


Abbildung 6.3: Homogenes Elektronengas bei endlichen Temperaturen. **Links:** Austausch-Korrelationsenergie pro Teilchen, multipliziert mit r_s , in Einheiten von Ryd für zwei Temperaturen. Im Limes $r_s \rightarrow 0$ geht der Ausdruck gegen eine Konstante, wie im Grundzustand, s. Glg. (6.36). Aus Ref. [Groth et al., 2016]. **Rechts:** Impulsverteilung mit Wechselwirkung, für $k_B T = 2E_F$ und zwei Dichten, bestimmt mit exakten CPIMC-Simulationen und verglichen mit dem idealen Fermigas bei $T = 0$ (schwarz gestrichelt) und bei $\Theta = 2$ (volle Linie). Die Simulationen zeigen einen algebraischen Abfall bei großen Impulsen k : $n(k) \sim k^{-8}$, im Gegensatz zum exponentiellen Abfall der Fermifunktion. Aus Ref. [Hunger et al., 2021]. Weitere Details sind im Text erklärt.

werden bei größeren r_s relevant. Eine vollständige Parametrisierung der inneren Energie, die auch für $r_s \gg 1$ gültig ist (Bereich der Elektronenflüssigkeit) gelang 1980 durch Quanten-Monte-Carlo-Simulation, die von D.M. Ceperley *et al.* entwickelt wurden [Ceperley and Alder, 1980]²⁵

Die Ausdehnung dieser Resultate auf endliche Temperaturen gelang mit Pfadintegral-Monte-Carlo (PIMC)-Simulationen in unserer Gruppe [Schoof et al., 2015, Groth et al., 2017], ein Überblick ist in Ref. [Dornheim et al., 2018] zu finden. Einige ausgewählte Resultate sind in Abb. 6.3 dargestellt. Das linke Bild zeigt die Austausch-Korrelationsenergie E_{XC} für zwei Temperaturen, $\Theta = 0.5$ und $\Theta = 2$. Genau wie im Grundzustand, s. Glg. (6.36) ist sie negativ, und ihr Betrag wächst mit r_s , da die quantenmechanische Ausdehnung der Elektronen abnimmt. Der Betrag von E_{XC} nimmt mit steigender Temperatur ab, wegen der thermischen Vergrößerung der Wellenfunktionen, und ist damit deutlich geringer als im Grundzustand. Die Simulationsdaten wurden durch Kombination von zwei unabhängigen PIMC-Methoden erzielt: CPIMC (PIMC im Besetzungszahlbild) [Schoof et al., 2011] ist akkurat für kleine r_s , während PB-PIMC (permutation blocking PIMC) für große r_s funktioniert. Die blauen Symbole in Fig. 6.3 stammen von RPIMC (restricted PIMC)-Simulationen [Schoof et al., 2015] und sind deutlich ungenauer.

Das rechte Bild zeigt CPIMC-Simulationen für die Impulsverteilung, $n(k; \Theta, r_s)$, wechselwirkender Elektronen, verglichen mit dem Grundzustand (gestrichelte Linien). Im Gegensatz zum klassischen Gas mit Wechselwirkung, vgl. Abschnitt 5.2, wo die Impuls-

²⁵Diese Ergebnisse waren u.a. die Grundlage für den Erfolg der Dichtefunktionaltheorie, da sie zuverlässige Näherungen für die Austausch-Korrelationsenergie in lokaler Dichtenäherung (LDA) ermöglichten. Die Idee der LDA hatten wir bereits in Abschnitt 4.5.2 kennengelernt.

verteilung unabhängig von der Wechselwirkung ist (die ortsabhängigen Beiträge des Hamiltonians konnten einfach ausintegriert werden), liegt hier eine klare Abhängigkeit von der Coulomb-Wechselwirkung vor²⁶: Bereits bei $T = 0$ führt die Wechselwirkung zu einer deutlichen Abweichung vom idealen Gas (Stufenfunktion): die Besetzungen unter der Fermikante, $k < k_F$ sind reduziert und darüber deutlich erhöht, und dieser Trend verstärkt sich mit der Kopplungsstärke r_s . Für endliche Temperaturen ist das Verhalten ähnlich, wie an den veranschaulichten Simulationskurven zu erkennen ist. Während die ideale Fermiverteilung für $\Theta = 2$ rapide exponentiell abfällt (schwarze Linie), erstrecken sich die Kurven mit Wechselwirkung bis zu großen Impulsen. Hier ist der Abfall nicht exponentiell sondern gemäß $n(k) \sim k^{-8}$, in Übereinstimmung mit analytischen Vorhersagen²⁷. Die Existenz hochenergetischer Elektronen im wechselwirkenden Fermigas ist von großer praktischer Bedeutung, da diese durch Stöße zu Anregungsprozessen in Materie (Anregung oder Ionisation von Atomen und Molekülen) beitragen können.

Abb. 6.4 gibt einen Überblick über die verschiedenen Phasen, die geladene Teilchen einnehmen können.

- Die Linie $\chi = 1$ trennt klassisches (oberhalb) von quantenmechanischem Verhalten.

Aufgabe: Man zeichne die Werte für Dichte (bei $T = 0$) sowie Temperatur ein, bei denen a) Elektronen und b) Protonen relativistische Effekte zeigen.

6.3 Bosestatistik. Bose-Einstein-Kondensation. Suprafluidität

Wir kehren jetzt zurück zu den allgemeinen Formeln für Quantengase in Besetzungszahldarstellung, s. Abschnitt 6.1.3. Im Folgenden betrachten wir den Fall symmetrischer Wellenfunktionen und deren Konsequenzen für die möglichen Werte der Besetzungszahlen und für die daraus resultierenden thermodynamischen Eigenschaften.

6.3.1 Großkanonisches Potential für Bosonen. Boseverteilung

Wir betrachten in diesem Kapitel den Fall symmetrischer Zustände. Wenn wir – so wie vorher bei Fermionen in Abschnitt 6.2 – in Gleichung (6.4) wieder den Spezialfall $j_l = j_k$ betrachten, ist der Zustand $|\Psi_j\rangle$ nicht nur physikalisch identisch zu $|\Psi_j\rangle$, sondern auch mathematisch – es tritt kein Vorzeichenwechsel auf. Das bedeutet, dass für Bosonen jedes Orbital mehrfach besetzt sein kann. Die bosonischen Besetzungszahlen unterliegen also keinerlei Einschränkungen (es gibt kein Pauliprinzip):

$$n_p = \{0, 1, \dots, N\}, \quad \forall p, \quad \text{System aus } N \text{ Bosonen}$$

²⁶Das liegt daran, dass orts- und impulsabhängige Beiträge zum Hamiltonian nicht kommutieren.

²⁷s. Referenzen in [Hunger et al., 2021]. Die Potenz ist abhängig von der Paarwechselwirkung. So ergibt sich z.B. für fermionische Atome mit Kontakt-Wechselwirkung, $W(r) \propto \delta(r)$, ein Abfall mit k^{-4} .

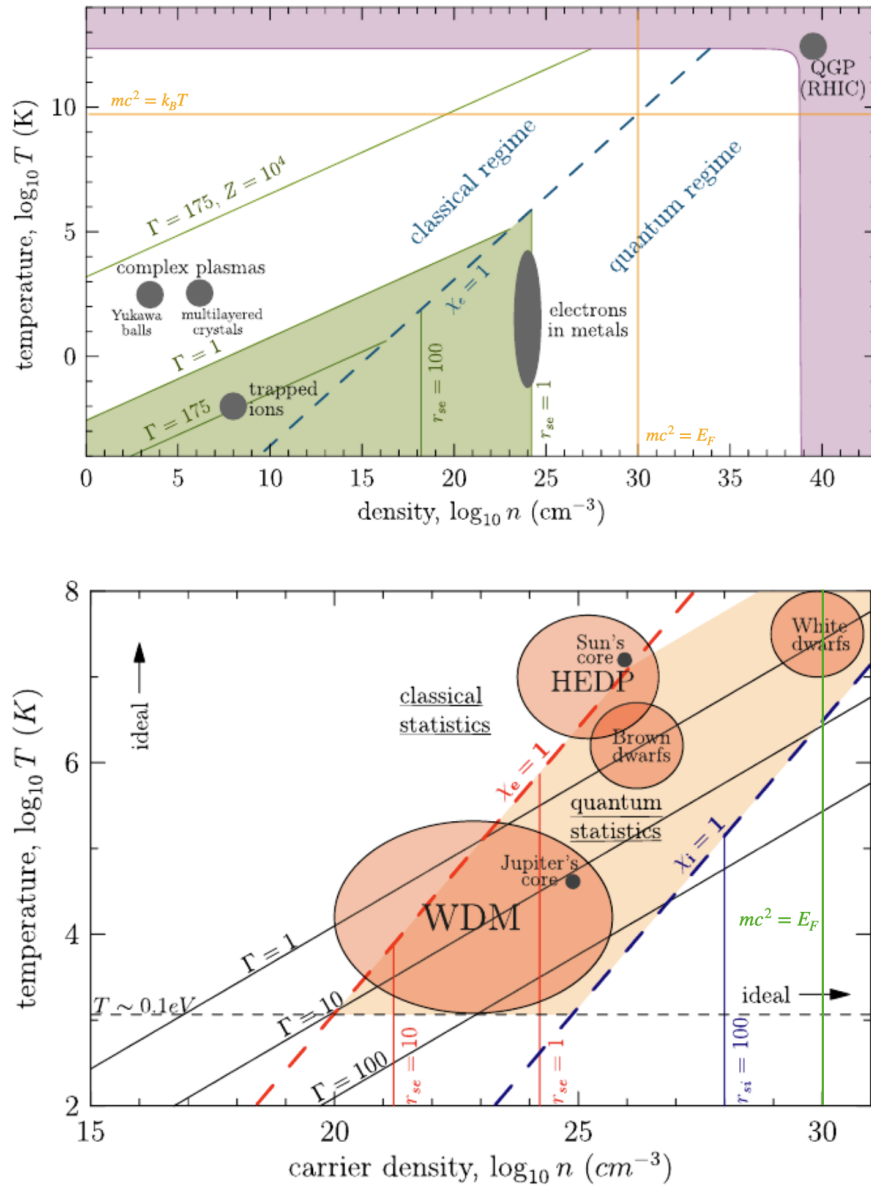


Abbildung 6.4: Phasendiagramm von Fermionen in der Dichte-Temperatur-Ebene mit Linien konstanter Werte der charakteristischen dimensionslosen Parameter. Oben: ausgedehnte Parameterbereich. Der grüne Bereich beschreibt starke Kopplung. Das pinke Band ist der Bereich des Quark-Gluon-Plasmas. Unten bezeichnen WDM Warm dense matter (“Warme Dichte Materie”) und HEDP High energy density physics. Die Linie $mc^2 = E_F$ ($k_B T = mc^2$) markiert den Einsatz von relativistischen Effekten bei Kompression (bei Erwärmung). Mehr Details, s. Text. Aus Ref. [Bonitz et al., 2010a]

Daraus ergibt sich sofort für die großkanonische Zustandssumme (6.9)

$$Z^G(T, V, \mu) = \prod_p \zeta_p(T, V, \mu),$$

$$\zeta_p(T, V, \mu) = \sum_{n_p=0}^{\infty} e^{\beta(\mu - \epsilon_p)n_p} = \begin{cases} \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_p)}}, & \epsilon_0 > \mu, \\ \infty, & \epsilon_0 \leq \mu, \end{cases} \quad (6.37)$$

wobei für die Energie-Eigenwerte angenommen wurde $0 \leq \epsilon_0 \leq \epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \dots$. Mit dem Ergebnis (6.37) folgt für das Großkanonische Potential, aus Glg. (6.10)

$$\Omega(T, V, \mu) = k_B T \sum_p \ln [1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_p)}] . \quad (6.38)$$

Mit dem allgemeinen Ausdruck (6.12), sowie Formeln (6.37) und (6.38) finden wir sofort die mittleren Besetzungszahlen für ein Bosesystem, für $\epsilon_p > \mu$:

$$\begin{aligned} n_p(T, \mu) &= k_B T \left. \frac{\partial \ln \zeta_p}{\partial \mu} \right|_T = -k_B T \beta (-1) \frac{e^{\beta(\mu - \epsilon_p)}}{1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_p)}} = \\ &= \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} - 1} , \quad \text{Bose-Einstein-Verteilung .} \end{aligned}$$

Das ist die Bose-Einstein-Verteilung, die beide bereits 1924 gefunden hatten²⁸. Sie beschreibt die mittlere Besetzung des Orbitals $|\phi_p\rangle$ und unterscheidet sich vom Resultat für Fermionen lediglich durch das Vorzeichen im Nenner²⁹. Beide Verteilungen sind in Abb. 6.5 gegenübergestellt.

6.3.2 Vergleich von Fermi-, Bose- und Boltzmannstatistik (klassischer Limes). Entropie und Teilchenzahl-Fluktuationen

Klassische Grenze und Quantenkorrekturen. Wir stellen nun die Frage, wie sich der bekannte Grenzfall des klassischen Gases (die Maxwell-Boltzmann-Statistik),

$$n_p(T, \mu) \equiv e^{\beta(\mu - \epsilon_p)} ,$$

aus der Bose- oder Fermiverteilung gewinnen lässt und was die Bedingungen dafür sind. Dazu ziehen wir den klassischen Faktor aus der Bose- bzw. Fermiverteilung heraus [das obere (untere) Vorzeichen entspricht Bosonen (Fermionen)] und entwickeln anschließend den Nenner für den Fall $|\mu - \epsilon_0| \beta \gg 1$ und $\epsilon_0 > \mu$,

$$\begin{aligned} n_p(T, \mu) &\equiv e^{\beta(\mu - \epsilon_p)} \frac{1}{1 \mp e^{\beta(\mu - \epsilon_p)}} = \\ &= e^{\beta(\mu - \epsilon_p)} \left\{ 1 \pm e^{\beta(\mu - \epsilon_p)} + \frac{1}{2} e^{2\beta(\mu - \epsilon_p)} \pm \dots \right\} , \end{aligned}$$

wobei der erste Term in der Klammer den klassischen Grenzfall darstellt und die anderen die Quantenkorrekturen.

Allgemeine Formel für die Besetzungszahlen. Die Fälle Boltzmann-, Fermi- und Bosestatistik lassen sich in einer Formel zusammenfassen:

$$n_p^a(T, \mu) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} + a} , \quad a = \begin{cases} 1, & \text{Fermi-Dirac,} \\ 0, & \text{Maxwell-Boltzmann,} \\ -1, & \text{Bose-Einstein,} \end{cases} \quad (6.39)$$

was für eine Reihe von analytischen Rechnungen vorteilhaft ist. Das zeigen wir im Folgenden für die Teilchenzahl-Fluktuationen und für die Entropie.

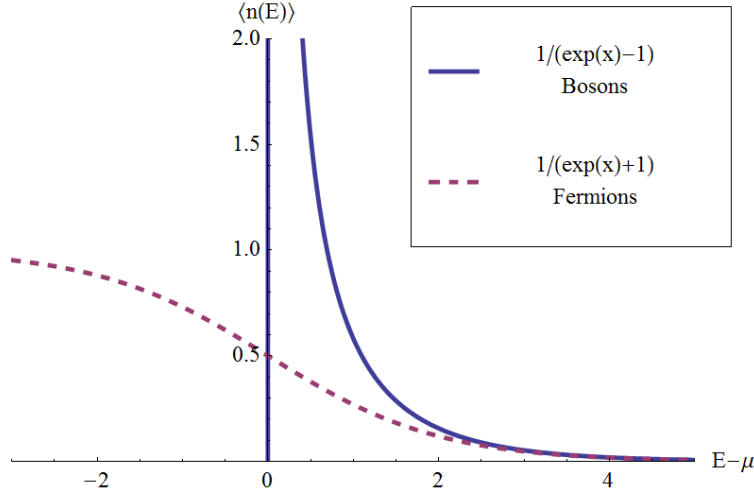


Abbildung 6.5: Mittlere Besetzungszahlen $\langle n(\epsilon) \rangle$ als Funktion der Energie $\epsilon - \mu$ für ideale Bosonen (Bose-Einstein-Statistik, obere Kurve) bzw. ideale Fermionen (Fermi-Dirac-Statistik, untere Kurve), bei konstanter Temperatur $T > 0$. Das chemische Potential μ hängt von Temperatur und Dichte ab; im Bose-Fall ist es immer kleiner als die Energie und würde im Grenzfall der Bose-Einstein-Kondensation verschwinden; im Fermi-Fall dagegen ist es positiv (bei $T = 0$ K entspricht es der Fermi-Energie). Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung, e^{-x} , liegt zwischen beiden und geht bei $\epsilon = \mu$ durch 1. (Quelle: Wikipedia)

Teilchenzahl-Fluktuationen. Die Fluktuation der Besetzungszahlen berechnet sich wie üblich aus

$$\langle (\Delta n_p)^2 \rangle_G = \langle (n_p)^2 \rangle_G - (\langle n_p \rangle_G)^2. \quad (6.40)$$

Für die mittlere Besetzungszahl kennen wir das Ergebnis bereits; analog finden wir ein Resultat für das mittlere Quadrat

$$n_p = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \zeta_p, \\ \langle (n_p)^2 \rangle_G = \frac{(k_B T)^2}{\zeta_p} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \zeta_p.$$

Daraus ergibt sich für die Differenz, Glg. (6.40),

$$\langle (\Delta n_p^a)^2 \rangle_G = (k_B T)^2 \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln \zeta_p = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} n_p^a = \frac{e^{\beta(\epsilon_p - \mu)}}{(e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} + a)^2}. \quad (6.41)$$

Schließlich finden wir die relativen Fluktuationen der Besetzungszahlen:

$$u_{n_p}^a \equiv \frac{\langle (\Delta n_p^a)^2 \rangle_G}{n_p^{a2}} = e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} = \frac{1}{n_p^a} - a. \quad (6.42)$$

²⁸Das erste Mal tauchte diese Verteilung bereits 1900 in Plancks Formel für die spektrale Energieverteilung des schwarzen Körpers auf, s. Abschn. 6.4 und Ref. [Bonitz et al., 2026].

²⁹Allerdings unterscheiden sich die großkanonischen Potentiale und chemischen Potentiale beider Systeme gravierend.

Daraus folgt, dass die relativen Fluktuationen dort am größten sind, wo die Besetzungszahl niedrig ist. Darüber hinaus verdeutlicht der a -Term den Einfluss der Spin-Statistik: Die relativen Fluktuationen sind am geringsten für Fermionen und am größten für Bosonen:

$$u_{n_p}^{\text{FD}} < u_{n_p}^{\text{MB}} < u_{n_p}^{\text{BE}}.$$

Offensichtlich reduziert das Pauliprinzip die Fluktuationen, da es Anregungen aus Zuständen oberhalb der Fermikante nach unterhalb unterdrückt. Dagegen begünstigt die Bosestatistik Fluktuationen. Im Fall der Bosekondensation, vgl. Abschnitt 6.3.3, sind die relativen Fluktuationen allerdings vernachlässigbar im Kondensat (da $n_{p=0} \gg 1$), hingegen signifikant in angeregten Zuständen, außerhalb des Kondensates, s. dazu auch die Aufgaben, Abschn. 6.5.

Entropie von Quantengasen. Wir berechnen jetzt die Entropie des idealen Bose- und Fermigases unter Verwendung des allgemeinen Ausdruckes (6.39). Im Großkanonischen Ensemble folgt die Entropie durch Differentiation des Großkanonischen Potentials Ω . Interessanterweise stimmen die Ausdrücke für Ω für Fermionen, Glg. (6.13) und Bosonen, Glg. (6.38) bis auf zwei Vorzeichen überein, so dass wir sie in einer Formel zusammenfassen können

$$\Omega^a(T, V, \mu) = -\frac{k_B T}{a} \sum_p \ln [1 + a e^{\beta(\mu - \epsilon_p)}].$$

Diese Darstellung hat auch den richtigen Grenzwert, $a \rightarrow 0$, für den spinlosen Fall (L'Hospital). Die Exponente können wir mit Hilfe von Glg. (6.42) durch die Bose- bzw. Fermiverteilung ausdrücken und erhalten

$$\Omega^a(T, V, \mu) = -\frac{k_B T}{a} \sum_p \ln \left[1 + \frac{a n_p^a}{1 - a n_p^a} \right] = \frac{k_B T}{a} \sum_p \ln (1 - a n_p^a).$$

Damit haben wir das Großkanonische Potential umgeschrieben und durch die Bose- bzw. Fermiverteilung ausgedrückt. Dies ist vorteilhaft z.B. für die Berechnung der Entropie, gemäß der allgemeinen Formel

$$\begin{aligned} \frac{S^a(T, V, \mu)}{k_B} &= -\frac{\partial \Omega^a}{\partial k_B T} \Big|_{V, \mu} = \\ &= -\frac{1}{a} \sum_p \ln (1 - a n_p^a) - \frac{k_B T}{a} \sum_p \frac{\partial}{\partial k_B T} \ln (1 - a n_p^a). \end{aligned} \quad (6.43)$$

Wir formen nun die Summe im zweiten Term um, wobei wir ausnutzen $\partial_{k_B T} = -\beta^2 \partial_\beta$, sowie

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \beta} n_p^a &= -n_p^{a^2} (\epsilon_p - \mu) e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} = \\ &= -n_p^{a^2} k_B T \ln \left[\frac{1 - a n_p^a}{n_p^a} \right] \cdot \frac{1 - a n_p^a}{n_p^a}, \end{aligned}$$

so dass wir schreiben können

$$\begin{aligned} \sum_p \frac{\partial}{\partial k_B T} \ln (1 - a n_p^a) &= -a \sum_p \frac{-\beta^2 \partial_\beta n_p^a}{1 - a n_p^a} = \\ &= -a \beta \sum_p n_p^a \ln \left[\frac{1 - a n_p^a}{n_p^a} \right]. \end{aligned}$$

Dies setzen wir nun in Glg. (6.43) ein und erhalten

$$\begin{aligned} \frac{S^a(T, V, \mu)}{k_B} &= -\frac{1}{a} \sum_p \ln(1 - a n_p^a) + \sum_p n_p^a \ln \left[\frac{1 - a n_p^a}{n_p^a} \right] = \\ &= \sum_p \left\{ \left(n_p^a - \frac{1}{a} \right) \ln(1 - a n_p^a) - n_p^a \ln n_p^a \right\}. \end{aligned} \quad (6.44)$$

Nach Einsetzen von $a = \pm 1$ erhalten wir das Endergebnis für die Entropie eines idealen Bose- bzw. Fermigases (oberes bzw. unteres Vorzeichen)³⁰:

$$\frac{S^{\text{B/F}}(T, V, \mu)}{k_B} = \sum_p \{ \pm (1 \pm n_p) \ln(1 \pm n_p) - n_p \ln n_p \}. \quad (6.45)$$

Im Fall der Maxwell-Boltzmann-Statistik [$a \rightarrow 0$ in Glg. (6.44)] bleibt nur der zweite Term übrig.

Aufgabe: Man untersuche dieses Ergebnis genauer, s. Aufgaben, Abschn. 6.5.

³⁰Dieser Ausdruck mit dem Vorzeichen $+1$ wurde zuerst von Planck gefunden, s. Abschnitt 6.4.3, sowie Ref. [Bonitz et al., 2026].

6.3.3 Das ideale Bosegas. Bose-Einstein-Kondensation

Wir kehren jetzt zu Bose-Partikeln zurück. Wir erwarten zwei Fälle: für $\chi \ll 1$ ist der Teilchenüberlapp vernachlässigbar, und das System verhält sich wie ein klassisches Gas mit Maxwell-Boltzmann-Statistik. Wir betrachten im Folgenden den umgekehrten Fall: $\chi \gtrsim 1$. Hier erwarten wir einen wichtigen Einfluss der Bosestatistik auf die Vielteilcheneigenschaften. Gleichzeitig spielen i.a. Wechselwirkungseffekte eine Rolle. Diese vernachlässigen wir in diesem Abschnitt. Zur weiteren Vereinfachung nehmen wir spinlose Teilchen an, d.h. $s = s_z = 0$. Die Quantenzahlen der Teilchen im homogenen Fall sind dann nur die Impulse, $j \rightarrow \mathbf{p}$, mit den Einteilchen-Energie-Eigenwerten, $\epsilon_p = \frac{p^2}{2m}$ mit³¹ $0 \leq \epsilon_p < \infty$.

Grundzustand des idealen homogenen Bosegases. Bei $T \rightarrow 0$ ist die energetisch niedrigste Konfiguration der Teilchen gegeben durch die Besetzungszahlen

$$n_p \equiv n_{\mathbf{p}} = \begin{cases} N, & \mathbf{p} = 0, \\ 0, & \mathbf{p} \neq 0, \end{cases}$$

das heißt, alle Teilchen bevölkern den Grundzustand, $|\phi_{\mathbf{p}=0}\rangle$, der also makroskopisch besetzt ist. Dieser Zustand heißt *Bose-Einstein-Kondensat*³². Entsprechend finden wir die Innere Energie des Bosekondensats:

$$U_0 = \sum_p \epsilon_p n_p = \sum_{\mathbf{p}=0} 0 \cdot N + \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \epsilon_p \cdot 0 = 0.$$

Kohärenz-Eigenschaften. Da im BEC (fast) alle Teilchen dasselbe Orbital ϕ_0 besetzen, sind alle durch eine gemeinsame Wellenfunktion beschrieben und zeigen Kohärenzeigenschaften. Ein experimenteller Nachweis besteht daher darin, das Kondensat in zwei Teile zu trennen und diese anschließend zu überlagern. Im BEC sollte das zu einem periodischen Interferenzmuster führen. Tatsächlich sind diese direkten Nachweise erbracht worden. Dafür wurde ein Kondensat z.B. in ein Fallenpotential mit zwei nahe beieinander liegenden Minima eingesperrt. Nachdem das Potential ausgeschaltet wurde, expandieren die beiden Kondensate und überlagern sich, s. z.B. Abb. 6.8.

Besetzungszahlen bei tiefen (endlichen) Temperaturen. Bei Übergang aus dem Grundzustand, $T = 0$, zu niedrigen endlichen Temperaturen können sich die Eigenschaften des Systems nur stetig ändern. Die meisten Teilchen werden im Zustand mit $\epsilon_0 = 0$ verbleiben, und die Grundzustandsenergie ist nach wie vor gleich 0. Das bedeutet für die Besetzung

$$n_0 \approx N = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} \approx -\frac{1}{\beta\mu}. \quad (6.46)$$

Eine makroskopische Besetzung in Glg. (6.46) kann nur auftreten, wenn das chemische Potential folgende Bedingungen erfüllt:

$$1. \quad |\beta\mu| \ll 1,$$

³¹Die Grundzustandsenergie $\epsilon_0 = 0$ tritt nur für ein infinites System auf.

³²Der Terminus suggeriert Analogien mit der Kondensation von Gasen in die flüssige Phase, was allerdings nicht zutrifft.

2. $\mu < 0$.

Unter diesen Bedingungen kann die Exponente in Glg. (6.46) entwickelt werden, was auf die letzte Gleichung führt. Im thermodynamischen Limes und $T \rightarrow 0$ geht das chemische Potential gegen $\beta\mu \rightarrow -\frac{1}{N} \rightarrow -0$.

Der Kondensatanteil (Condensate fraction). Bei endlichen Temperaturen sind nur $N_0 < N$ Teilchen im Kondensat, während der Rest,

$$N_x \equiv \sum_{\mathbf{p} \neq 0} n_{\mathbf{p}},$$

angeregte Zustände besetzt. Dies führt auf die Definition des *Kondensatanteils*,

$$\alpha_c(T, v) = \frac{N_0(T, v)}{N} = 1 - \frac{N_x(T, v)}{N}, \quad (6.47)$$

von dem wir erwarten, dass er mit steigender Temperatur monoton abnimmt. Wir berechnen jetzt, wie diese Temperaturabhängigkeit genau aussieht und wie das Kondensat verschwindet. Dazu berechnen wir die Zahl der angeregten Teilchen, wobei wir von einem isotropen System ausgehen,

$$N_x(T, v) = \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} - 1}.$$

Wir gehen jetzt zum Impulsintegral über, wobei wir annehmen, dass wir den Minimalimpuls auf 0 setzen können, ohne einen großen Fehler zu machen³³. Außerdem setzen wir $\mu \approx 0$ und wechseln zu einer dimensionslosen Energievariable, $x \equiv \frac{\beta}{2m}p^2$, mit $p^2 dp = p_{\text{th}}^{3/2} \frac{1}{2\pi^{3/2}} x^{1/2} dx$,

$$\begin{aligned} N_x(T, v) &= \frac{V g_s}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \int_0^\infty dp p^2 \frac{1}{e^{\beta \frac{p^2}{2m}} - 1} = \\ &= \frac{V}{\Lambda_{\text{th}}^3} \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} = \frac{V}{\Lambda_{\text{th}}^3} \frac{2}{\pi^{1/2}} g_{3/2}, \end{aligned} \quad (6.48)$$

mit der thermischen DeBroglie-Wellenlänge $\Lambda_{\text{th}} = h/p_{\text{th}}$ und dem Spin-Entartungsfaktor $g_s = 2s + 1 = 1$. Außerdem haben wir eine Abkürzung eingeführt, die verschiedene Typen von Bose-Integralen³⁴ bezeichnet:

$$g_\nu = g_\nu(0) \equiv \int_0^\infty dx \frac{x^{\nu-1}}{e^x - 1} = \Gamma(\nu) \zeta(\nu), \quad (6.49)$$

$$g_\nu(\beta\mu) \equiv \int_0^\infty dx \frac{x^{\nu-1}}{e^{x-\beta\mu} - 1} = \int_0^\infty dx x^{\nu-1} n_p(T, \mu), \quad (6.50)$$

wobei ζ die Riemannsche Zeta-Funktion ist, die für $\nu > 1$ konvergiert.

³³Die Zahl der Teilchen in der Nähe des Impulsursprunges ist proportional zu $p^2 dp$ und damit vernachlässigbar.

³⁴in Analogie zu den Fermi-Integralen I_ν . Man beachte, dass auch hier unterschiedliche Definitionen verwendet werden: insbesondere wird mitunter ein Faktor $1/\Gamma(\nu)$ vor das Integral geschrieben.

Bose-Integrale, ζ -Funktion und Polylogarithmus. Im Folgenden geben wir einige Relationen und wichtige Fälle für diese Größen an, die z.B. bei der Berechnung der Teilchenzahl N_x bzw. der Energie relevant sind, s. z.B. [Greiner et al., 1993],

$$z\Gamma(z) = \Gamma(z+1), \quad \zeta(\nu) \equiv \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^\nu},$$

$$\begin{aligned} \nu = 1: & \quad \Gamma(1) = 1, & \zeta(1) &\rightarrow \infty, \\ \nu = \frac{3}{2}: & \quad \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\pi^{1/2}}{2}, & \zeta\left(\frac{3}{2}\right) &\approx 2.612, & g\left(\frac{3}{2}\right) &= 1.306 \pi^{1/2}, \\ \nu = 2: & \quad \Gamma(2) = 1, & \zeta(2) &= \frac{\pi^2}{6} \approx 1.645, & g(2) &= 1.645, \\ \nu = \frac{5}{2}: & \quad \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3\pi^{1/2}}{4}, & \zeta\left(\frac{5}{2}\right) &\approx 1.341, & g\left(\frac{5}{2}\right) &= 1.006 \pi^{1/2}, \\ \nu = 3: & \quad \Gamma(3) = 2, & \zeta(3) &\approx 1.202, & g(3) &= 2.404, \\ \nu = \frac{7}{2}: & \quad \Gamma\left(\frac{7}{2}\right) = \frac{15\pi^{1/2}}{8}, & \zeta\left(\frac{7}{2}\right) &\approx 1.127, & g\left(\frac{7}{2}\right) &= 2.113 \pi^{1/2}, \\ \nu = 4: & \quad \Gamma(4) = 6, & \zeta(4) &= \frac{\pi^4}{90} \approx 1.082, & g(4) &= \frac{\pi^4}{15}, \end{aligned}$$

Polylogarithmus folgt

Die Darstellung von g_ν über Γ und ζ -Funktion erhält man, indem man als erstes

$$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \sum_{k=1}^{\infty} e^{-kx}$$

erkennt. Damit können wir g_ν schreiben als

$$g_\nu = \int_0^\infty dx \frac{x^{\nu-1}}{e^x - 1} = \sum_{k=1}^{\infty} \int_0^\infty dx x^{\nu-1} e^{-kx} = \underbrace{\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^\nu}}_{\zeta(\nu)} \underbrace{\int_0^\infty dz z^{\nu-1} e^{-z}}_{\Gamma(\nu)} = \zeta(\nu)\Gamma(\nu)$$

Bei endlichem $\beta\mu$ erhalten wir nicht die ζ -Funktion, denn wenn wir

$$\frac{1}{e^{x-\beta\mu} - 1} = \frac{e^{-x+\beta\mu}}{1 - e^{-x+\beta\mu}} = \sum_{k=1}^{\infty} e^{-kx+k\beta\mu}$$

einsetzen, ergibt sich

$$g_\nu(\beta\mu) = \int_0^\infty dx \frac{x^{\nu-1}}{e^{x-\beta\mu} - 1} = \sum_{k=1}^{\infty} \int_0^\infty dx x^{\nu-1} e^{-kx+k\beta\mu} = \underbrace{\sum_{k=1}^{\infty} \frac{(e^{\beta\mu})^k}{k^\nu}}_{\text{Li}_\nu(e^{\beta\mu})} \underbrace{\int_0^\infty dz z^{\nu-1} e^{-z}}_{\Gamma(\nu)} = \text{Li}_\nu(e^{\beta\mu})\Gamma(\nu).$$

Hier ist $\text{Li}_\nu(z)$ der *Polylogarithmus*. Wichtig: dieser ist stetig in $z = 1$, was der mathematische Grund ist, warum wir in $N_x(T, \nu)$ für niedrige Temperaturen $\beta\mu = 0$ setzen

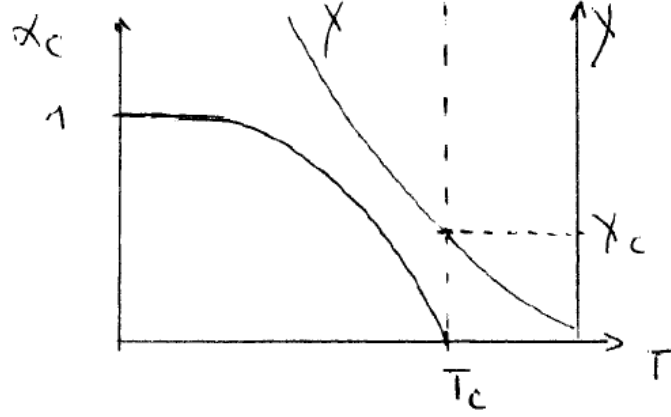


Abbildung 6.6: Kondensat-Anteil α_c des idealen Bosegases, sowie Entartungsparameter χ , als Funktion der Temperatur. Das Kondensat entsteht unterhalb der kritischen Temperatur T_c , wenn der Entartungsparameter den kritischen Wert χ_c erreicht.

dürfen: Li_v reagiert kaum auf diesen Rundungsfehler, im Gegensatz zum n_0 -Teil, welchen wir nur indirekt berechnen³⁵.

Damit erhalten wir für die Teilchenzahl außerhalb des Kondensates, Glg. (6.48), sowie für den Kondensatanteil, Glg. (6.47),

$$N_x(T, v) \approx \frac{V}{\Lambda_{\text{th}}^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right),$$

$$\alpha_c(T, v) \approx 1 - \frac{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}{\chi} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}, \quad \alpha_c \geq 0, \quad (6.51)$$

mit dem Entartungsfaktor $\chi = n\Lambda^3$, in den die Dichte aller Teilchen eingeht. Damit wird deutlich, dass der Kondensatanteil mit der Temperatur in der Potenz $3/2$ abnimmt, wobei wir aus Dimensionsgründen eine charakteristische Temperatur T_c eingeführt haben.

Kritische Temperatur, T_c , der Bose-Einstein-Kondensation. Aus Gleichung (6.51) folgt sofort, dass die Kondensation bei $T = T_c$ verschwindet. Die kritische Temperatur ergibt sich aus

$$0 = 1 - \frac{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}{\chi(T_c)} \longrightarrow \chi(T_c) = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612, \quad (6.52)$$

$$k_B T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{g_s^{3/2} m} \left(\frac{n}{2.612}\right)^{2/3}, \quad (6.53)$$

was einer charakteristischen minimalen Stärke der quantenmechanischen Entartung (Wellenfunktions-Überlapp) entspricht. In Glg. (6.53) haben wir das Ergebnis für die kritische Temperatur angegeben, unterhalb derer Bose-Einstein-Kondensation auftritt. Wegen der Abhängigkeit $\chi \sim nT^{-3/2}$ ergibt sich eine charakteristische Dichteabhängigkeit von T_c . Gleichzeitig erkennt man, dass T_c umgekehrt proportional zur Masse der

³⁵ μ wird festgelegt durch die Gleichung $N = \frac{1}{e^{-\beta\mu}-1} + \frac{V}{\Lambda_{\text{th}}^3} \text{Li}_{3/2}(e^{\beta\mu})$, für gegebenes N, V, β . Der erste Term reagiert stark auf Änderungen von β und μ , der $\text{Li}_{3/2}(e^{\beta\mu})$ -Teil nicht.

Teilchen ist. Der Effekt ist also am besten für Atome mit niedriger Kernladungszahl zu beobachten.

Interessanterweise verschwindet der Kondensatanteil bei T_c abrupt, wie bei einem Phasenübergang³⁶. Davon überzeugen wir uns durch Berechnung der Temperatur-Ableitung:

$$\frac{d}{dT}\alpha_c = -\frac{3}{2}\frac{T^{1/2}}{T_c^{3/2}} = \begin{cases} 0, & T \rightarrow 0, \\ -\frac{3}{2}\frac{1}{T_c}, & T = T_c, \end{cases}$$

die bei $T = 0$ verschwindet und bei der kritischen Temperatur einen endlichen Wert aufweist, vgl. Abb. 6.6.

Bemerkungen: Die durchgeführte Rechnung und damit die gefundenen Ergebnisse gelten nur unter einer Reihe von Annahmen:

- Es wurde ein makroskopisches Bosegas ($N \rightarrow \infty$) angenommen.
- Die Rechnung wurde für ein dreidimensionales Gas durchgeführt. In 2D und 1D ist, streng genommen, keine BEC möglich (homogener makroskopischer Fall), s. Aufgaben, Abschn. 6.5.
- Es wurde ein homogenes System vorausgesetzt. In einem externen Potential ergeben sich modifizierte Bedingungen für BEC. In einer Falle ist BEC auch in 1D und 2D möglich.
- Wir haben Wechselwirkungen zwischen den Teilchen vernachlässigt. Wechselwirkungen führen dazu, dass Teilchen aus dem Kondensat “herausgedrängt” werden und angeregte Zustände besetzen, also wächst N_x und α_c nimmt ab.

Historische Bemerkungen: Die Untersuchung makroskopischer Bose-Systeme begann bereits in den Anfangsjahren der Quantenmechanik und hat in den 1990er Jahren einen ersten Höhepunkt erreicht.

- a.) Die Vorhersage der “Kondensation” von Bosonen geht auf N. Bose (1924) zurück, der Photonen (Spin $s = 0$) betrachtete. A. Einstein verallgemeinerte die Vorhersage 1924 auf Bosonen mit beliebigem Spin.
- b.) Erste erfolgreiche Experimente mit Bosonen wurden mit ^4He durchgeführt. Wegen der starken Wechselwirkung ist dieses System bei tiefen Temperaturen allerdings flüssig und BEC nicht zu beobachten. Stattdessen entdeckte P.L. Kapitza 1937 den Effekt der *Suprafluidität*³⁷ (reibunglose Strömung).
- c.) Theoretische Erklärungen der Suprafluidität wurden von F. London (1937) und L.D. Landau (1941) gegeben, der ein Zwei-Flüssigkeits-Modell entwickelte³⁸. Weitere Beiträge zur Theorie wechselwirkender Bosonen und Suprafluidität gehen insbesondere auf N.N. Bogolyubov, A. Abrikosov, V. Ginzburg und A. Leggett zurück³⁹.

³⁶Der Kondensatanteil spielt die Rolle des Ordnungsparameters. Die Ordnung des Phasenübergangs ist an der spezifischen Wärme ablesbar, s.u.

³⁷Nobelpreis 1978

³⁸Nobelpreis 1962

³⁹Nobelpreis 2003 für die drei Letztgenannten

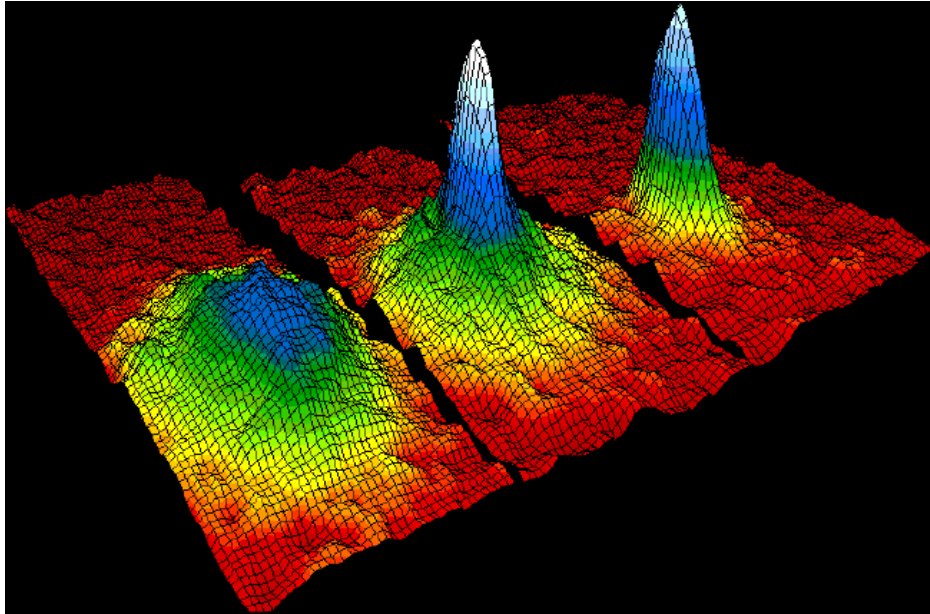


Abbildung 6.7: Entstehung eines Bose-Einstein-Kondensates aus Rubidium-Atomen bei Absenkung der Temperatur (bzw. Erhöhung der Dichte) von links nach rechts, das rechte Bild entspricht $\chi > \chi_c$, vgl. Abb. 6.6. Gezeigt ist die Impulsverteilung der Atome (nach Ausschalten der Falle). Resultat von Cornell und Wiemann (JILA) 1995. Das Kondensat wurde in einer anisotropen harmonischen Falle produziert, so dass wegen der Orts-Impuls-Unschärfe eine (anisotrope) ausgedehnte Verteilung entsteht.

- d.) Die experimentelle Entdeckung der BEC in einem Quantengas gelang 1995 für Alkaliatome (Rubidium, einige 10 000 Atome in einer Falle), nachdem Kühlungsmethoden der Atome zu niedrigen Temperaturen im Bereich von 100nK verfügbar geworden waren. Die ersten Experimente gelangen den Gruppen von⁴⁰ E. Cornell und C. Wiemann (JILA, Colorado), sowie W. Ketterle (MIT). Ein Ergebnis der Experimente ist in Abb. 6.7 gezeigt.
- e.) Heute werden in vielen Gruppen weltweit Experimente mit Bosegasen in Fallen durchgeführt, wobei eine Vielzahl von Atomen, aber auch Molekülen verwendet wird. Außerdem werden mit Hilfe optischer Laser Atome in einem Gitter angeordnet (optische Gitter), was Präzisionsmessungen der Eigenschaften von Kristallen mit variabler Wechselwirkung ermöglicht. Die Theorie von BEC in Fallen wurde von Stringari, Pitaevskii und Mitarbeitern ausgearbeitet [Dalfovo et al., 1999].
- f.) Neben atomaren und molekularen Bose-Kondensaten in der Gasphase existiert BEC auch in Festkörpern. Kandidaten hierfür sind bosonische Anregungen von Elektronen. Ein Beispiel sind gebundene Elektronen-Loch-Paare – Exzitonen – die sich in erster Näherung wie Bosonen verhalten, s. z.B. Ref. [Butov et al., 2002]. Das Problem dabei ist, dass Exzitonen in Halbleitern üblicherweise instabil gegen strahlenden Zerfall sind - sie rekombinieren durch Emission eines Photons⁴¹. Eine interessante Alternative sind sog. indirekte Exzitonen, die in Doppelschicht-Strukturen (e-h-bilayer) entstehen können. Alternativ können Elektronen und

⁴⁰Nobelpreis 2001

⁴¹Dies trifft zu für direkte Halbleiter. Bei indirekten Halbleitern ist die Lebensdauer durch andere Rekombinationsprozesse limitiert.

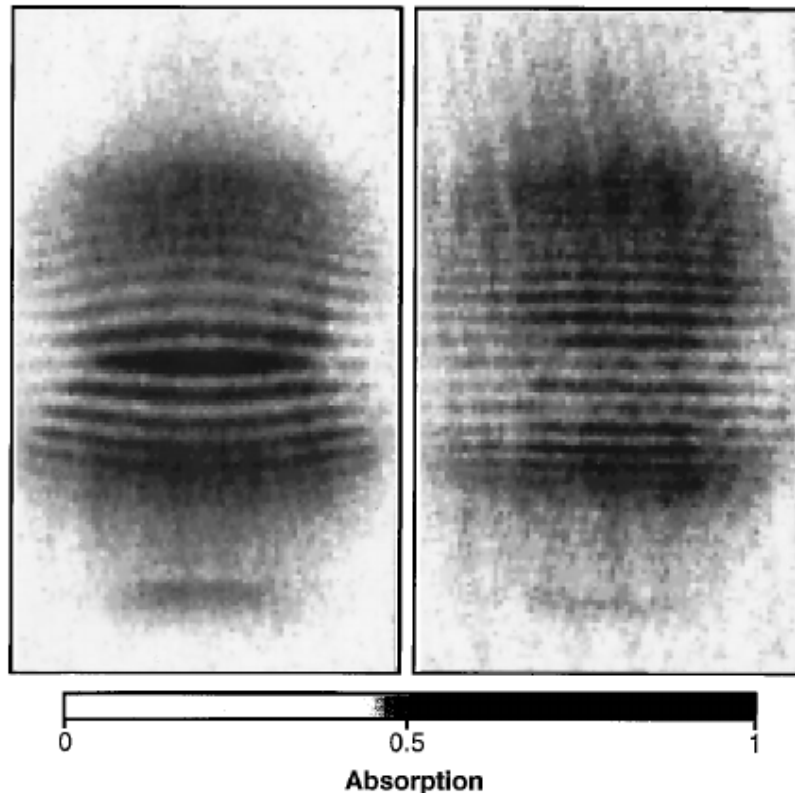


Abbildung 6.8: Interferenz von zwei expandierenden atomaren BEC, die in einer Falle mit zwei Minima erzeugt wurden, nachdem die Falle ausgeschaltet wurde. Das Interferenz-Signal wurde durch Streuung mit einem off-resonanten Laser produziert (die Periode beträgt 20 bzw. 15 μm), die Bilder links und rechts unterscheiden sich in der Laserleistung. Messung der Ketterle-Gruppe von 1997, Abb. aus Ref. [Andrews et al., 1997]

Löcher auch in einer einzelnen Schicht durch ein elektrisches Feld räumlich getrennt werden und BEC aufweisen, s.z.B. [Böning et al., 2011]. Diese indirekten Exzitonen weisen deutlich höhere Lebensdauern auf. Alternative Beispiele für bosonische Quasiteilchen, in denen BEC beobachtet wurde, sind Magnonen (Spinwellen), Polaritonen (Bindungszustand aus Exziton und Photon) oder Plasmonen (Plasmaschwingungen).

- g.) Aufgrund ihrer verschwindenden Masse sollte BEC bei Photonen leicht zu realisieren sein, insbesondere für Strahlung im thermischen Gleichgewicht (z.B. Hohlraumstrahlung). Allerdings ist in diesen Systemen wegen des verschwindenden chemischen Potentials die Zahl der Photonen nicht erhalten (es kostet keine Energie, Photonen zu erzeugen). Bei niedrigen Temperaturen werden Photonen von den Wänden stark absorbiert. Die Situation ist eine andere in einer Mikrokavität (micro cavity): Die Spiegel dieses Systems fungieren wie ein Fallenpotential und “erzeugen” gleichzeitig eine effektive endliche Masse der Photonen, so dass sie sich wie massebehaftete Bosonen verhalten [Klaers et al., 2010].

6.3.4 Thermodynamische Eigenschaften des idealen Bosegases

Wir berechnen jetzt einige wichtige thermodynamische Größen (Besetzungszahlen, innere Energie, spezifische Wärme), wobei wir die Fälle unterhalb und oberhalb der kritischen Temperatur unterscheiden müssen.

1. **mittlere Besetzungszahlen**, $n_p(T, N)$: Dafür kennen wir das Ergebnis bereits:

a) $T \leq T_c$:

$$n_{\mathbf{p}=0}(T, N) = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right] \equiv n_0,$$

$$n_{\mathbf{p} \neq 0}(T, N) = \frac{1}{e^{\beta \frac{p^2}{2m}} - 1}.$$

b) $T > T_c$: hier ist der Kondensatanteil $\alpha_c = 0$ und die Besetzung folgt für alle Impulse aus der Bose-Verteilung mit endlichem chemischem Potential:

$$n_{\mathbf{p}}(T, \mu) = \frac{1}{e^{\beta \left(\frac{p^2}{2m} - \mu \right)} - 1}.$$

2. **Erwartungswert der Energie (von Potenzen ϵ^m)**: mit den Resultaten für die Boseintegrale, Glgn. (6.49) und (6.50) folgt für die zwei Fälle

a) $T \leq T_c$:

$$\langle \epsilon^m \rangle_{n_p} = \frac{V}{\Lambda_{\text{th}}^3} \frac{2}{\pi^{1/2}} (k_B T)^m \Gamma \left(\frac{3}{2} + m \right) \zeta \left(\frac{3}{2} + m \right) \sim T^{\frac{3}{2}+m},$$

b) $T > T_c$:

$$\langle \epsilon^m \rangle_{n_p} = \frac{V}{\Lambda_{\text{th}}^3} \frac{2}{\pi^{1/2}} (k_B T)^m g_{\frac{3}{2}+m}(\beta \mu) \sim T^{\frac{3}{2}+m}.$$

Die Fälle Teilchenzahl und innere Energie folgen daraus mit $m = 0$ bzw. $m = 1$. Daraus folgt die

3. **Innere Energie pro Teilchen**:

a) $T \leq T_c$:

$$\frac{U}{N} = \frac{\langle \epsilon \rangle}{N} = \frac{\langle \epsilon \rangle}{N_x} [1 - \alpha_c(T)] = \frac{3}{2} k_B T \frac{\zeta \left(\frac{5}{2} \right)}{\zeta \left(\frac{3}{2} \right)} [1 - \alpha_c(T)] \sim T^{5/2}, \quad (6.54)$$

wobei wir für die letzte Abschätzung Glg. (6.51) verwendet haben.

b) $T > T_c$:

$$\frac{U}{N} = \frac{\langle \epsilon \rangle}{N} = k_B T \frac{g_{\frac{5}{2}}(\beta \mu)}{g_{\frac{3}{2}}(\beta \mu)}. \quad (6.55)$$

4. **Spezifische Wärme**: diese berechnen wir durch Ableitung der inneren Energie pro Teilchen nach der Temperatur, bei konstantem Volumen:

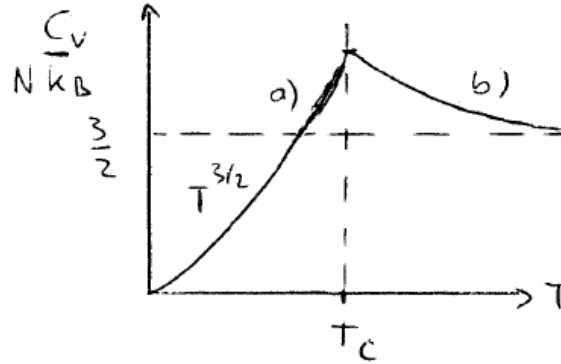


Abbildung 6.9: Spezifische Wärme bei fixiertem Volumen des idealen Bosegases. Am kritischen Punkt der Bosekondensation ist c_V stetig, aber die Temperatur-Ableitung von c_V (dritte Ableitung des chemischen Potentials) weist eine Diskontinuität auf. Nach der Ehrenfest-Klassifikation liegt ein Phasenübergang 3. Ordnung vor. In der Literatur wird dagegen mitunter von einem λ -Typ gesprochen, wegen der Form der c_V -Kurve.

- a) $T \leq T_c$: Unter Verwendung von Glg. (6.54) folgt die spezifische Wärme (Wärmekapazität geteilt durch N)

$$c_V(T) = \frac{1}{N} \frac{\partial \langle \epsilon \rangle}{\partial T} \Big|_{V,N} = \frac{5}{2} \frac{1}{T} \frac{\langle \epsilon \rangle}{N} \sim T^{3/2},$$

$$\frac{c_V(T_c)}{k_B} = \frac{15}{4} \frac{\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})} \approx 1.925, \quad \text{am kritischen Punkt}$$

- b) $T > T_c$: Das Resultat folgt durch Ableiten von Formel (6.55). Die Rechnung ist hier etwas aufwändiger und führt auf das Ergebnis⁴²

$$\frac{c_V(T_c)}{k_B} = \frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(\beta\mu)}{g_{3/2}(\beta\mu)} - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}(\beta\mu)}{g_{1/2}(\beta\mu)}, \quad (6.56)$$

damit ist die spezifische Wärme deutlich größer als bei einem klassischen einatomigen Gas ($3k_B/2$, Dulong-Petit-Gesetz). Bei $T \rightarrow 0$ geht auch c_v gegen 0, im Einklang mit dem 3. Hauptsatz. Für $T \geq T_c$ ergibt sich ein monotoner Abfall. Der klassische Limes ergibt sich aus Formel (6.56) mit $\beta\mu \rightarrow 0$ zu $15/4 - 9/4$ und geht damit monoton (von oben) in das Dulong-Petit-Gesetz über. Das Verhalten im gesamten Temperaturbereich ist in Abb. 6.9 skizziert.

5. **Zustandsgleichung:** Wir gehen aus vom großkanonischen Potential $\Omega = -k_B T \ln Z_G$, das für das ideale Bosegas folgende Form hat, vgl. (6.37),

$$\Omega(T, V, z) = k_B T \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \ln [1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_{\mathbf{p}})}] + \Omega_0(T, z),$$

$$\Omega_0 = k_B T \ln(1 - z),$$

wobei wir die Fugazität $z = e^{\beta\mu}$ eingeführt und Ω_0 , den Beitrag des Grundzustandes mit $\mathbf{p} = 0$, separiert haben. Durch Übergang zum Integral, wie vorher,

⁴²Details findet man z.B. in Ref. [Greiner et al., 1993].

erhalten wir mit $x = \beta\epsilon$ und partieller Integration,

$$\begin{aligned}\Omega(T, V, z) - \Omega_0 &= k_B T \frac{V}{\Lambda_{\text{th}}^3} \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty dx x^{1/2} \ln [1 - z \cdot e^{-x}] = \\ &= -k_B T \frac{V}{\Lambda_{\text{th}}^3} \frac{4}{3\pi^{1/2}} \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{z^{-1}e^x - 1} = \\ &= -k_B T \frac{V}{\Lambda_{\text{th}}^3} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) g_{5/2}(z) .\end{aligned}$$

Daraus folgt für den Druck,

$$p = -\left.\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right|_T = \begin{cases} \frac{k_B T}{\Lambda_{\text{th}}^3} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) g_{5/2}(z) , & T > T_c \\ \frac{k_B T}{\Lambda_{\text{th}}^3} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) , & T < T_c . \end{cases}$$

Der Druck des idealen Bosegases skaliert mit der Temperatur wie $T^{5/2}$. Unterhalb der kritischen Temperatur ist der Druck offensichtlich unabhängig von der Dichte, da Teilchen im Kondensat nicht beitragen. Andererseits ist die Kondensation natürlich abhängig von der Gesamtteilchendichte, die ja in den kritischen Wert des Entartungsparameters χ eingeht, vgl. (6.52).

6.3.5 Das (ultra)relativistische ideale Bosegas

Wir betrachten jetzt relativistische nicht-wechselwirkende Bosonen mit der Energie-Dispersion

$$\begin{aligned}\epsilon^2(p) &= m^2 c^4 + c^2 p^2 , \\ \epsilon(p) &= c|p| , \quad \text{ultrarelativistische Grenze .}\end{aligned}$$

Nachdem wir bereits klassische relativistische Systeme, vgl. Abschn. 5.6, sowie relativistische Fermisysteme untersucht haben, vgl. Abschn. 6.2.6, wenden wir uns jetzt dem Fall der Bose-Statistik zu und beschränken uns auf den ultrarelativistischen Grenzfall⁴³. Mit der modifizierten Dispersion, $\epsilon_p \approx cp$, lassen sich alle thermodynamischen Größen, beginnend mit dem großkanonischen Potential, wie bisher berechnen.

Großkanonisches Potential. Für Ω folgt aus der großkanonischen Zustandssumme in Besetzungszahl-Darstellung⁴⁴ mit der Fugazität $z = e^{\beta\mu}$

$$\begin{aligned}\Omega(T, V, z) &= -k_B T \ln Z^G(T, V, z) = k_B T \sum_p \ln [1 - z e^{-\beta\epsilon_p}] = \\ &\rightarrow -k_B T \frac{V 4\pi}{h^3 c^3} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^2 \ln [1 - z e^{-\beta\epsilon}] .\end{aligned}$$

⁴³Dieser Fall tritt zum einen bei sehr hohen kinetischen Energien, zum anderen bei Teilchen der Ruhemasse 0 auf.

⁴⁴Wie üblich gehen wir von der Summe zum Integral über:

$$\sum_p \rightarrow \frac{V 4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp p^2 = \frac{V 4\pi}{h^3 c^3} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^2 \equiv \int_0^\infty d\epsilon \mathcal{D}_{\text{UR}}(\epsilon) , \quad \mathcal{D}_{\text{UR}}(\epsilon) = \frac{4\pi V}{c^3 h^3} \epsilon^2 , \quad (6.57)$$

wobei wir die ultrarelativistische bosonische Zustandsdichte identifiziert haben, die der Grenzfall des vollen relativistischen Ausdruckes (6.35) ist.

Mit der Abkürzung $x = \beta\epsilon$ und der relativistischen thermischen DeBroglie-Wellenlänge

$$\Lambda_R = \frac{h}{\sqrt{2\pi} k_B T / c},$$

folgt nach partieller Integration

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, z) &= \frac{V}{\Lambda_R^3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} k_B T \int_0^\infty dx x^2 \ln [1 - ze^{-x}] = \\ &= \frac{V}{\Lambda_R^3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} k_B T \left(-\frac{1}{3}\right) \int_0^\infty dx \frac{x^3 e^{-x}}{1 - ze^{-x}} = \\ &= -\frac{1}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{V}{\Lambda_R^3} k_B T g_4, \end{aligned} \quad (6.58)$$

wobei wir die Definition des Bose-Integrals (6.50) verwendet haben. Darüber hinaus haben wir berücksichtigt, dass $\mu \rightarrow 0$, da es im ultrarelativistischen Grenzfall (entspricht Masse gleich 0) keine Energie kostet, Teilchen-Antiteilchen Paare zu erzeugen (die Ruheenergie ist gleich 0). Aus diesem Resultat folgt sofort die

Zustandsgleichung:

$$p(T, V, z = 1) = -\frac{\partial \Omega(T, V, z = 1)}{\partial V} \Big|_{T, z} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{k_B T}{\Lambda_R^3} g_4 \propto T^4. \quad (6.59)$$

Der Druck eines ultrarelativistischen idealen Bosegases ist also unabhängig vom Volumen (von der Dichte⁴⁵) und wächst mit der Temperatur in der vierten Potenz.

Energie-Erwartungswerte, $\langle \epsilon^m \rangle$. Dieselben Umformungen wie für Ω führen auf das Ergebnis

$$\begin{aligned} \langle \epsilon^m \rangle(T, V, z = 1) &= \sum_p \epsilon_p^m \frac{1}{e^{\beta \epsilon_p} - 1} = \\ &\rightarrow \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{V}{\Lambda_R^3} (k_B T)^m \int_0^\infty dx \frac{x^{m+2}}{e^x - 1} = \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{V}{\Lambda_R^3} (k_B T)^m g_{m+3}. \end{aligned}$$

Daraus folgt insbesondere

- die Teilchenzahl (Potenz $m = 0$):

$$N(V, T) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{V}{\Lambda_R^3} g_3,$$

die allerdings nur die angeregten Teilchen und nicht die im Kondensat (ihre Zahl divergiert wegen $\epsilon_0 = 0$) enthält.

⁴⁵ganz anders als bei Fermionen, wo $p \propto n^{5/3}$

- die innere Energie ($m = 1$):

$$U(V, T) = \langle \epsilon \rangle = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{V}{\Lambda_R^3} k_B T g_4 \propto T^4, \quad (6.60)$$

- das Verhältnis Druck zu Energiedichte: mit Hilfe der Ergebnisse (6.59) und (6.60) folgt sofort

$$p = \frac{1}{3} \frac{U}{V},$$

so, wie für ein relativistisches ideales Fermigas. Im Gegensatz dazu hatten wir im nichtrelativistischen Fall (klassisches, Fermi- oder Bosegas) einen Faktor $2/3$ erhalten.

- die Freie Energie: aus $F = U - TS = -pV$ folgt $F = -\frac{U}{3}$
- die Entropie: aus der Freien Energie erhalten wir

$$S = \frac{1}{T}(U - F) = \frac{4}{3} \frac{U}{T} \propto T^3,$$

- die Wärmekapazität:

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = 4 \frac{U}{T} = 3S \propto T^3.$$

Der Fall dimensionsreduzierter Bosegase ist Gegenstand einer Aufgabe, s. Abschn. 6.5.

6.3.6 Wechselwirkende Bosesysteme. Suprafluidität*

Mit diesem Thema hat sich meine Gruppe intensiv beschäftigt, s. z.B. die Referenzen [Böning et al., 2011, Filinov et al., 2009, Dornheim et al., 2015]. Zwei Beispiele von Quanten-Monte Carlo-Simulationen sind in den Abb. 6.10 und 6.11 gezeigt. Untersucht wurde ein repräsentatives Modellsystem, das für viele aktuelle Experimente mit bosonischen Molekülen oder indirekten Exzitonen von Bedeutung ist:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{p^2}{\epsilon_b |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^3}, \quad (6.61)$$

d.h. N Bosonen befinden sich in einer Ebene (2D Dichte $n = a^2$) wechselwirken miteinander über Dipolwechselwirkung mit dem Dipolmoment p , wobei ϵ_b die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums ist (im Vakuum $\epsilon_b \rightarrow 1$), die die Wechselwirkung abschirmt. Die relevanten dimensionslosen Parameter sind [Filinov et al., 2010]

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{\sqrt{n}}, \\ E_0 &= \frac{\hbar^2}{ma^2} \propto n, \\ D &= \frac{p^2}{\epsilon_b a^3} \frac{1}{E_0} \propto \frac{1}{a} = n^{1/2}, \\ T &= \frac{k_B T}{E_0}. \end{aligned}$$

Hier ist E_0 ein Maß für die kinetische Energie eines Teilchens, während D der Dipol-Kopplungsparameter ist, der die Stärke der Wechselwirkung misst. D tritt an die Stelle der Parameter Γ bzw. $r_s = a/a_B$ für geladene Teilchen (Coulomb-Wechselwirkung) tritt. Interessant ist die Dichte-Skalierung: während r_s mit wachsender Dichte abnimmt (die Coulombwechselwirkung skaliert mit $\propto 1/a$), nimmt D mit der Dichte zu, wegen der kubischen Abstandsabhängigkeit. Aus diesem Grund wird der am stärksten korrelierte Zustand – der Kristall – bei großen Kopplungsparametern erreicht, hier bei $D \approx 18$, vgl. Abb. 6.10.

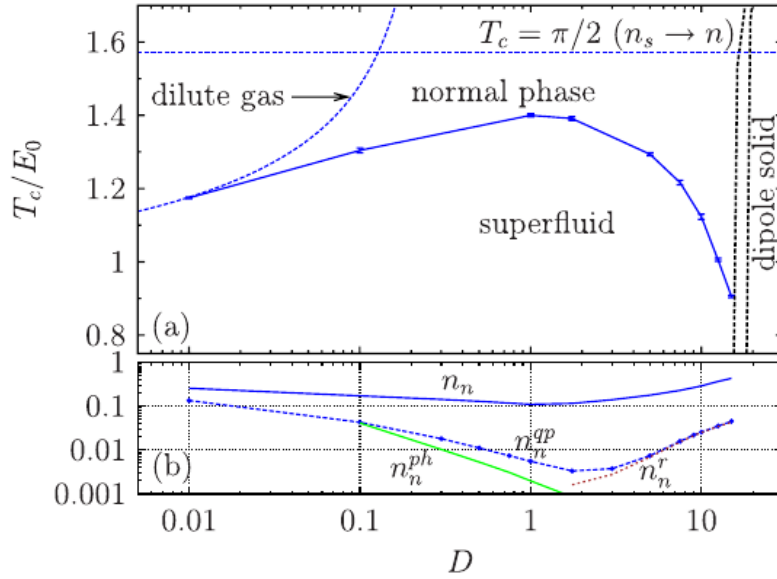


Abbildung 6.10: Phasendiagramm eines makroskopischen zweidimensionalen Bosesystems mit repulsiver Dipolwechselwirkung der dimensionslosen Stärke D , s. Glg. (6.61). (b) Anteil der normalen Dichte, $n_n(D)$, als Funktion der Kopplung für eine konstante Temperatur $T_c/E_0 = 1$. Der Anteil der suprafluiden Dichte beträgt $n_s(D) = 1 - n_n(D)$. Die anderen Kurven entsprechen verschiedenen Typen von Quasiteilchen-Anregungen: Phononen (ph) und Rotonen (r). Resultat von Pfadintegral-Monte-Carlo-Simulationen. Abbildung aus Ref. [Filinov et al., 2010].

Für $D < 18$ schmilzt der Dipol-Kristall und geht in eine Flüssigkeit mit kurzreichweiger Ordnung über, deren Eigenschaften von der Temperatur abhängen: für $k_B T > 1.4E_0$ liegt eine normale Flüssigkeit vor. Unterhalb einer kritischen Temperatur T_c , die von D abhängt, erfolgt ein Phasenübergang zu einer suprafluiden Phase (Gemisch aus normaler Flüssigkeit dem Anteil n_n und Supraflüssigkeit mit $n_s = 1 - n_n$). Die Abhängigkeit $n_n(D)$ ist Abb. 6.10.b gezeigt. Man erkennt, dass der größte suprafluide Anteil bei $D \approx 1 \dots 2$ erreicht wird (dort ist auch T_c am höchsten). n_s nimmt sowohl mit fallendem D ab (schwächere Wechselwirkung) als auch wachsendem D , da dies gleichzeitig einen Trend zur Teilchenlokalisierung bewirkt. Im Kristall verschwindet der Teilchen-Überlapp und damit auch die Suprafluidität.

Man beachte, dass es bei dem vorliegenden 2D-System Besonderheiten beim Phasendiagramm gibt. So existiert in 2D keine strenge langreichweitige Ordnung im Kristall. Der Schmelzprozess und auch die Mechanismen beim Normal-Suprafluid-Phasenübergang weisen daher Besonderheiten auf, s.z.B. [Filinov et al., 2010]. Dies wurde insbesondere

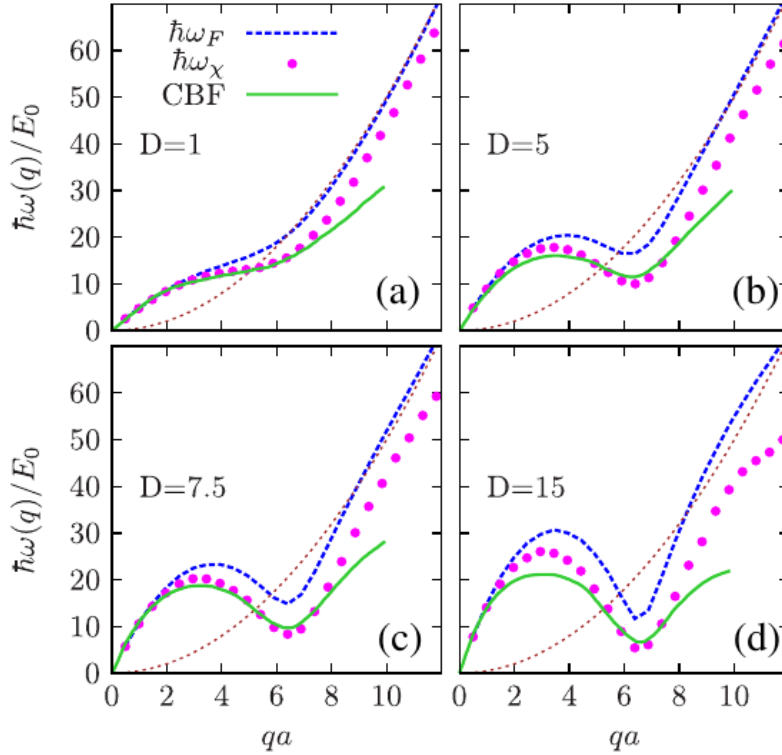


Abbildung 6.11: Einteilchen-Dispersion des 2D-Dipolsystems (6.61) aus Abb. 6.10 für $T = 0.5$ und vier Wechselwirkungs-Stärken. Anstelle der gewöhnlichen parabolischen Energie-Dispersion $\hbar\omega(q) = q^2/2$ stellt sich hier die gepunktete Kurve (pink) ein. Für kleine Impulse q dominieren Phononen (lineare Dispersion), bis sich ein Minimum einstellt, dass sog. Rotonen entspricht. Resultat von Pfadintegral-Monte-Carlo-Simulationen aus Ref. [Filinov et al., 2010]. Die anderen Kurven stellen andere Modelle dar, die Näherungscharakter besitzen.

von Berezinski, Kosterlitz und Thouless untersucht⁴⁶.

Der Mechanismus der Suprafluidität lässt sich am Einteilchen-Spektrum verstehen, das in Abb. 6.11 gezeigt ist. Die gepunktete Linie zeigt die gewöhnliche quadratische Dispersion freier Teilchen. Mit wachsendem D weicht die Dispersion des nichtidealen Bosegases (violette Punkte) immer stärker von der idealen Dispersion ab⁴⁷. Während das Verhalten bei großen Impulsen sich dem des idealen Gases wieder annähert, gibt es drastische Unterschiede bei kleinen und mittleren Impulsen. Für den Reibungsverlust ist vor allem der lineare Anstieg bei kleinen Impulsen verantwortlich, $\epsilon(p) \approx c_s p$, wobei c_s eine effektive Geschwindigkeit ist. Er bedeutet, dass Anregungen, z.B. durch thermische Fluktuationen, stark unterdrückt sind. Eine Flüssigkeit, die mit einer Geschwindigkeit $u < c_s$ strömt, kann daher keine Energie an die Bosonen abgeben (das wäre gleichbedeutend mit Reibung, Viskosität) und fließt daher verlustfrei. Der Wert von c_s wächst mit D , somit wird der Effekt durch die Wechselwirkung verstärkt. Bemerkenswert ist auch das Minimum der Dispersion in der Gegend von $qa \sim 6$, das

⁴⁶Kosterlitz, Thouless und Haldane erhielten 2016 den Nobelpreis für die Untersuchung von topologischen Phasenübergängen.

⁴⁷Dieses Spektrum ergibt sich aus der näherungsweisen Diagonalisierung des Hamiltonians mit Wechselwirkung, Glg. (6.61). Die Ergebnisse hier wurden mit exakten Pfadintegral-Monte-Carlo-Simulationen gewonnen.

sich bei großen D einstellt. Es ist verknüpft mit sog. Rotonen. Das sind kollektive Anregungen von Teilchengruppen, die häufig Rotations-Charakter (Wirbel) besitzen. Abschließend sei bemerkt, dass eine solche nicht-monotone Dispersion nicht nur in Bosegasen auftritt. Sie wurde auch in stark wechselwirkenden klassischen Systemen geladener Teilchen gefunden, s. z.B. Ref. [Golden and Kalman, 2000], sowie im Fermigas (Elektronengas bzw. -Flüssigkeit) bei starker Kopplung [Dornheim et al., 2022].

6.4 Das Photonengas. Plancksches Strahlungsgesetz

6.4.1 Photonen als ultrarelativistische Bosonen

Elektromagnetische Wellen besitzen eine lineare Frequenz-(Energie-)Dispersion, $\omega(k) = ck$, wozu eine lineare Energiedispersion korrespondiert. Durch Multiplikation mit $\hbar$ folgt

$$\epsilon_p = \hbar\omega = c|\mathbf{p}|, \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k},$$

was exakt mit dem Verhalten ultrarelativistischer Bosonen übereinstimmt, die wir in Abschn. 6.3.5 untersucht hatten. Eine Besonderheit der bosonischen Anregungen des elektromagnetischen Feldes (der Photonen) besteht darin, dass es im allgemeinen drei Polarisationsrichtungen der Wellen gibt⁴⁸: zwei transversale und eine longitudinale, das heißt, jeder Energiezustand ist 3-fach entartet. Photonen verhalten sich also wie Bosonen mit Spin $s = 1$.

Im Folgenden betrachten wir nur die elektromagnetischen Wellen und verwenden daher den Entartungsfaktor⁴⁹ $g_s = 2$. Die Zustandssumme des Photonengases ergibt sich somit aus dem Resultat für das ultrarelativistische ideale Bosegas (mit $\mu = 0$), Glg. (6.57), gemäß

$$\mathcal{D}_{\text{ph}}(\epsilon) = g_s \mathcal{D}_{\text{UR}}(\epsilon),$$

wobei jeder Energiezustand eine mittlere Besetzung aufweist, die durch die Bose-Verteilung, $n(\epsilon) = [e^{\beta\epsilon} - 1]^{-1}$, gegeben ist. Die Zahl der Photonen im Energie-Intervall $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$ ist daher

$$dN(\epsilon) = n(\epsilon) \mathcal{D}_{\text{ph}}(\epsilon) d\epsilon.$$

Daraus folgt die spektrale Dichte der Photonen pro Volumen ($n = N/V$, $\epsilon = \hbar\omega$)

$$\begin{aligned} \frac{dn(\omega)}{d\omega} &= \frac{1}{V} \frac{dN(\epsilon)}{d\epsilon} \hbar = \frac{4\pi}{c^3} \frac{\hbar}{h^3} (\hbar\omega)^2 g_s n(\hbar\omega) = \\ &= \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}, \end{aligned}$$

sowie die räumliche Energiedichte ($u = U/V$) im Intervall $[\omega, \omega + d\omega]$

$$\begin{aligned} \frac{du(\omega)}{d\omega} &= \hbar\omega \frac{dn(\omega)}{d\omega} = \\ &= \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \end{aligned}$$

Diese Formel unterscheidet sich von der Planckschen Strahlungsformel durch einen Faktor 4. Das liegt daran, dass Planck die Strahlung betrachtet hat, die aus einem Hohlraum durch eine kleine Öffnung austritt (Schwarzer Körper nach Kirchhoff). Unser Resultat dagegen beschreibt ein Photonengas mit isotroper Geschwindigkeits-Verteilung, bei der der Erwartungswert von $|\mathbf{v}| = c$ ist. Wenn dagegen nur Photonen betrachtet werden, die in eine vorgegebene Richtung fliegen (z.B. in positiver

⁴⁸Die transversalen Wellen entsprechen den elektromagnetischen Wellen im Vakuum, während die longitudinale vor allem in Medien relevant ist, z.B. Plasmaoszillationen beschreibt.

⁴⁹Wir folgen hier der Herleitung bei Greiner.

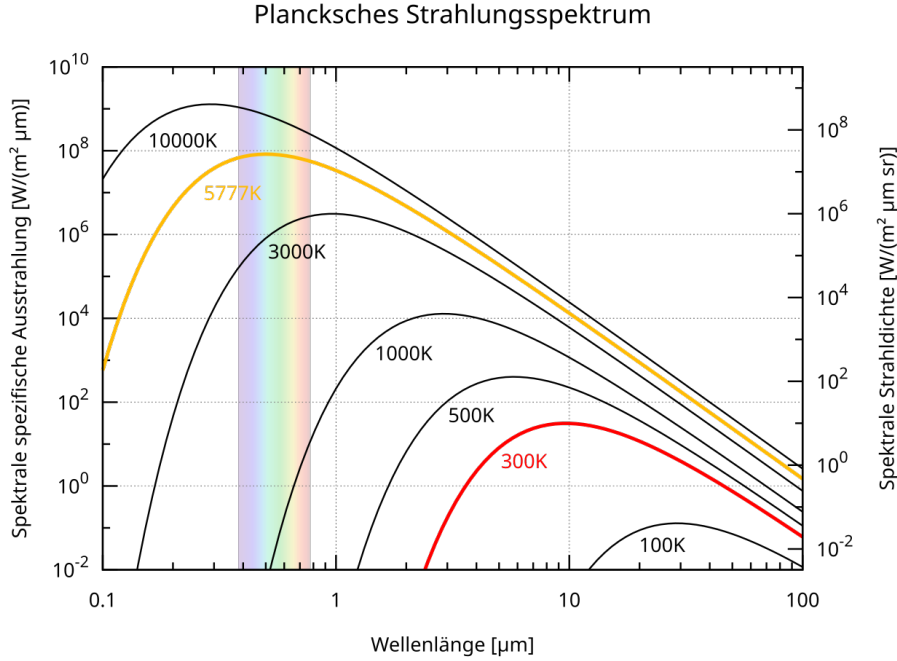


Abbildung 6.12: Plancksches Strahlungsspektrum für verschiedene Temperaturen (doppelt logarithmisch). Das Wiensche Verschiebungsgesetz ist klar ablesbar.

z -Richtung), so folgt für den Mittelwert der z -Projektion ($v_z > 0$) einer isotropen Verteilung $\langle v_z \rangle = \frac{1}{4} \langle |v| \rangle = c/4$ und wir erhalten für die spektrale Energiedichte der Hohlraumstrahlung

$$\begin{aligned} \rho(\omega) &= \frac{c}{4} \hbar \omega \frac{dn(\omega)}{d\omega} \\ &= \frac{\hbar}{4\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}. \end{aligned} \quad (6.62)$$

Das ist die Plancksche Strahlungsformel, die er im Oktober 1900 erstmals der Öffentlichkeit vorgestellt hatte, ohne etwas von Bosestatistik zu wissen. Das Resultat stimmte hervorragend mit den experimentellen Daten überein und wurde durch neuere Messungen immer wieder bestätigt. Für die Ableitung der Formel, die er vorher durch Kombination der Wien- sowie Rayleigh-Formeln gefunden hatte⁵⁰ (s. Grenzfälle unten) führte Planck seine Quantenhypothese, $E = N\hbar\nu$, ein und leitete damit die korrekte Entropieformel für ein ideales Bosegas ab, die ihn auf seine Formel(6.62) für die Energiedichte führte⁵¹.

Bemerkungen:

- Im Grenzfall hoher Frequenzen, $\hbar\omega \gg k_B T$ ergibt sich aus (6.62), mit der Entwicklung

$$\frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \approx e^{-\beta \hbar \omega} \{1 + e^{-\beta \hbar \omega}\},$$

⁵⁰Details zu seiner Ableitung werden in Abschn. 6.4.3 gegeben.

⁵¹Für seine Beiträge zum Strahlungsgesetz und zur Energie-Quantisierung erhielt Planck den Nobelpreis 1918.

$$\rho(\omega) \approx \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^2c^3} e^{-\beta\hbar\omega} \{1 + e^{-\beta\hbar\omega}\},$$

wobei der erste Term die Wienformel darstellt⁵² (entspricht unterscheidbaren Teilchen mit Boltzmann-Statistik und kontinuierlichen Energien) und der zweite die erste Quantenkorrektur.

- Niedrige Frequenzen: $\hbar\omega \ll k_B T$. Dann vereinfacht sich die Boseverteilung zu

$$\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \approx \frac{1}{\beta\hbar\omega + \frac{1}{2}(\beta\hbar\omega)^2} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega}{k_B T}\right),$$

und die Planck-Formel geht über in

$$\rho(\omega) \approx \frac{\omega^2 k_B T}{4\pi^2 c^3} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega}{k_B T}\right).$$

Der erste Term reproduziert die Formel von Rayleigh (bzw. Rayleigh-Jeans) und der zweite die erste Quantenkorrektur.

- Das Maximum der Planck-Kurve (6.62) folgt gemäß

$$0 = \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \left\{ \frac{3}{\omega} - \frac{\hbar}{k_B T} \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right\},$$

$$\rightarrow e^x(3 - x) = 3, \quad x = \beta\hbar\omega_{\max},$$

mit der Lösung $\hbar\omega_{\max} \approx 2.821 k_B T$. Diese Proportionalität ist Inhalt des *Wien-schen Verschiebungsgesetzes*, s. Abb. 6.12. Allerdings lautete Wiens Resultat (ohne die 1 in der Boseverteilung) $\hbar\omega_{\max} = 3 k_B T$. Die Wiensche Formel versagt also nicht nur bei kleinen Frequenzen, sondern liefert auch ein ungenaues Resultat für das Maximum der Kurve.

6.4.2 Thermodynamische Eigenschaften des Photonengases.

Die thermodynamischen Eigenschaften stimmen nahezu vollständig mit denen des ultrarelativistischen Bosegases überein, abgesehen von dem zusätzlichen Entartungsfaktor $g_s = 2$. Wir notieren die wichtigsten Resultate:

- Großkanonisches Potential: in Analogie zu Glg. (6.58) gilt

$$\Omega(T, V) = -\frac{V}{\Lambda_R^3} k_B T \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\pi^4}{15},$$

wobei wir $g_4 = \frac{\pi^4}{15}$ benutzt haben.

- Innere Energie: das Resultat lautet

$$U(V, T) = \frac{V}{\Lambda_R^3} k_B T \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{2\pi^4}{15} \propto T^4,$$

⁵²Für seine Ergebnisse zur Hohlraumstrahlung erhielt W. Wien 1911 den Physik-Nobelpreis.

- Energie-Dichte und Stefan-Boltzmann-Gesetz: Division durch das Volumen und Einsetzen von Λ_R ergibt

$$\frac{U(V, T)}{V} = \frac{\pi^2 (k_B T)^4}{15 \hbar^3 c^3} \equiv \frac{4}{c} \sigma T^4, \\ \sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4}, \quad \text{Stefan-Boltzmann-Konstante}$$

- Entropie: Für die Entropie sind unsere allgemeinen Betrachtungen anwendbar, so dass die Formel lautet

$$\frac{S^B(T, V, \mu)}{k_B} = \sum_p \{(1 + n_p) \ln(1 + n_p) - n_p \ln n_p\},$$

wobei hier der Orbitalindex durch die Frequenz der Photonen zu ersetzen ist, $p \rightarrow \nu$. Man beachte, dass hier das großkanonische Ensemble zugrunde liegt und die Besetzungszahlen i.a. keine diskreten Werte annehmen, da sie von der Temperatur und der Frequenz (ihrem Produkt) abhängen, $n_p = n_p(\beta \hbar \omega)$.

6.4.3 Plancks erste Ableitung der Strahlungsformel

Es ist interessant, die Resultate für ein ultrarelativistisches ideales Bosegas mit dem Zugang von Max Planck aus den Jahren 1899-1900 zu vergleichen. Nach Planck⁵³ ist die Energie eines Oszillators der Frequenz ν gegeben durch

$$U_\nu = \frac{c^2}{\nu^2} \cdot \rho_\nu, \quad (6.63)$$

wobei $\rho_\nu d\nu d\Omega dt$ die Energie (die Intensität) ist, die ein linear polarisierter Strahl pro Zeiteinheit und Flächenelement, das durch einen Öffnungswinkel $d\Omega$ charakterisiert ist, besitzt. Planck ging davon aus, dass die elektromagnetische Strahlung im Hohlraum im Gleichgewicht mit den Wänden ist und dass deren Energie in jeder Mode fixiert ist. Daher suchte er U_ν aus der Bedingung, dass die zugehörige Entropie maximal ist – er setzte also das mikrokanonische Ensemble voraus. Das bedeutet im Gleichgewicht (für ν fixiert)

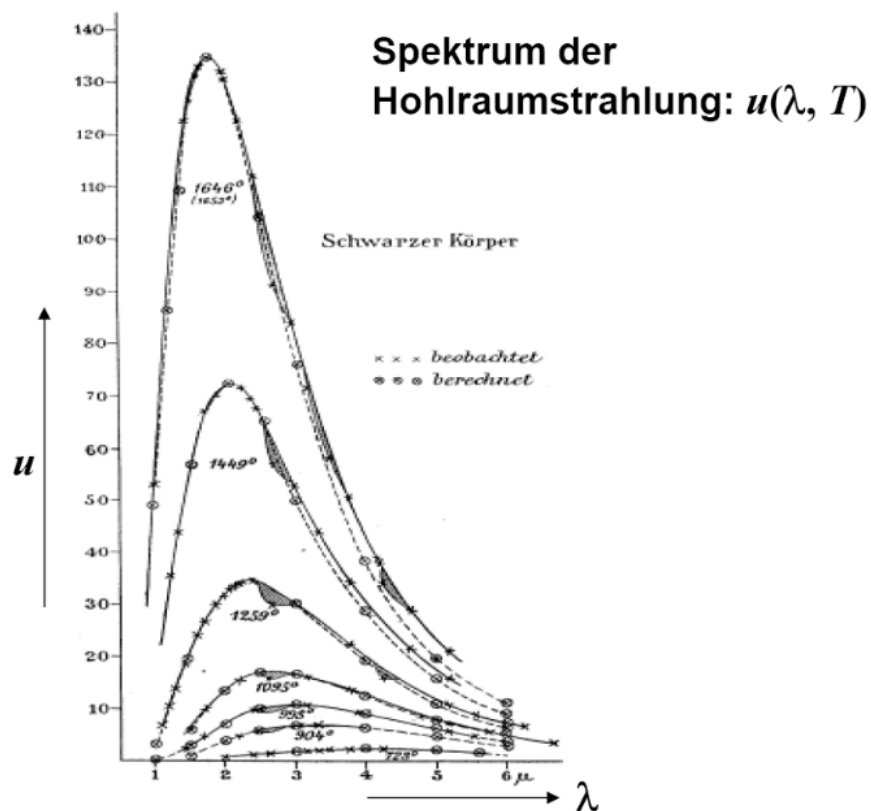
$$\left. \frac{dS}{dU} \right|_{VN} = \frac{1}{T}, \\ \left. \frac{d^2 S}{dU^2} \right|_{VN} \equiv \frac{1}{R} = \left. \frac{d}{dU} \frac{1}{T} \right|_{VN} \leq 0.$$

Die Bedeutung von R ist dabei leicht zu verstehen:

$$\frac{1}{R} = - \frac{1}{T^2} \left. \frac{dT}{dU} \right|_{VN} = - \frac{1}{T^2} \frac{1}{C_{VN}}, \\ \text{also } R = -T^2 C_{VN},$$

R ist also direkt verknüpft mit der Wärmekapazität der Strahlung.

⁵³Wir folgen seiner Darstellung im Nobelvortrag.



Messung von Lummer und Pringsheim (1900)

Abbildung 6.13: Hohlraumstrahlung im Mikrometer-Bereich: Vergleich der Messungen von Lummer und Pringsheim (Physikalisch-Technische Reichsanstalt 1899-1900, obere Kurven) und des Modells von W. Wien (untere Kurven) für 7 Temperaturen.

I. Große Frequenzen.

$$\rho_\nu^W = \frac{b\nu^3}{c^2} e^{-\frac{a\nu}{T}},$$

wobei a und b zwei universelle (material-unabhängige) Konstanten sind. Diese Formel hatte W. Wien bereits 1896 publiziert. Planck hatte sie unabhängig abgeleitet aus einer Formel für die Entropie⁵⁴

$$S_\nu^W = -\frac{U}{a\nu} \ln \frac{U}{eb\nu},$$

woraus er für den Kehrwert der zweiten Ableitung erhielt

$$R^W = -a\nu U$$

II. Niedrige Frequenzen (große Wellenlängen). Die Wienformel lieferte zunächst sehr gute Übereinstimmung mit den Experimenten, bis allerdings größere Wellenlängen λ im Bereich von einigen μm zugänglich wurden⁵⁵, die mit wachsendem λ immer mehr auf einen systematischen Fehler hindeuteten. Stattdessen schien eine Formel von Lord Rayleigh⁵⁶ deutlich besser zu “passen”⁵⁷:

$$U^R = d \cdot T,$$

wobei d eine Konstante ist, woraus Planck für die Entropie und das Inverse ihrer zweiten Ableitung fand

$$S^R = d \cdot \ln U,$$

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

III. Plancks Kombinations-Ansatz für beliebige Frequenzen. Da die Wienformel sehr gut für mittlere und große Frequenzen mit dem Experiment übereinstimmte und die Rayleigh-Formel für kleine Frequenzen, ging Planck davon aus, dass eine geeignete Kombination im gesamten Frequenzbereich funktionieren sollte. Er vermutete, dass dafür die Größen R der beiden Grenzfälle zu addieren sind⁵⁸.

$$R^P \equiv R^W + R^R = -\left(a\nu U + \frac{U^2}{d}\right), \quad (6.64)$$

$$C_{VN}^P \equiv C_{VN}^W + C_{VN}^R = \frac{1}{T^2} \left(a\nu U + \frac{U^2}{d}\right).$$

⁵⁴M. Planck, Sitzungsber. Berl. Akad. Wiss. 18.5. 1899

⁵⁵Messungen von Lummer und Pringsheim, sowie Rubens und Kurlbaum an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin (PTR)

⁵⁶Rayleigh 1900. Diese Formel publizierte er 5 Jahre vor dem bekannten Rayleigh-Jeans-Gesetz.

⁵⁷statt Plancks Bezeichnung C verwenden wir d , um Verwechslungen zu vermeiden

⁵⁸Eine Addition der Wärmekapazitäten beider Grenzfälle erscheint uns heute folgerichtig, da häufig in unterschiedlichen Energie- (oder Frequenzbereichen) unterschiedliche physikalische Prozesse aktiv sind. Man denke etwa an Atome oder Moleküle. Bei Planck findet sich allerdings kein Hinweis, dass er die Wärmekapazität in Betracht zog.

Durch Integration erhielt Planck die erste Ableitung der Entropie nach der Energie, sowie durch nochmalige Integration, die Entropie⁵⁹

$$\left. \frac{dS}{dU} \right|_{V,N} = \frac{1}{a\nu} \ln \left(1 + \frac{h\nu}{U} \right) \equiv \frac{1}{T}, \quad (6.65)$$

$$S = \frac{h}{a} \left[\left(\frac{U}{h\nu} + 1 \right) \ln \left(\frac{U}{h\nu} + 1 \right) - \frac{U}{h\nu} \ln \frac{U}{h\nu} \right]. \quad (6.66)$$

Daraus folgte sofort seine Strahlungsformel. Dazu ist nur die rechte Glg. (6.65) nach U aufzulösen:

$$e^{\frac{a\nu}{T}} = 1 + \frac{h\nu}{U}, \quad \text{bzw.} \\ U_\nu(T) = \frac{h\nu}{e^{\frac{a\nu}{T}} - 1}.$$

Dieses Ergebnis stellte er am 19. Oktober 1900 auf einer Sitzung der Physikalischen Gesellschaft in Berlin vor und erhielt umgehend die Bestätigung von Seiten der Experimentalphysik-Kollegen aus der PTR. Die spektrale Strahlungsintensität folgt dann aus Glg. (6.63):

$$\rho_\nu = \frac{h\nu^3/c^2}{e^{\frac{a\nu}{T}} - 1},$$

wobei Planck die Konstante a aus seiner zweiten Ableitung als $a = h/k_B$ identifizieren konnte, s. Abschn. 6.4.4.

Natürlich war Planck klar, dass der Ausdruck $h\nu$ die Dimension einer Energie hat, aber es war unklar, welche Bedeutung diese Größe trägt.

6.4.4 Plancks zweite Ableitung der Strahlungsformel. Energiequantisierung

Sofort nach der experimentellen Bestätigung seiner Strahlungsformel begann Planck, nach einer systematischen Ableitung von Formel (6.66) zu suchen, denn der bisherige Weg der “Kombination” der beiden Fälle ließ sich nicht streng begründen.

Zur Berechnung der Entropie konzentrierte er sich auf das mikrokanonische Ensemble und versuchte, den wahrscheinlichsten Zustand des elektromagnetischen Felds zu finden. Da im mikrokanonischen Ensemble alle Zustände mit den selben Werten von U, N, V gleichwahrscheinlich sind, reduzierte sich die Aufgabe auf die Bestimmung der Zahl Z_μ der Mikrozustände, also auf die Zustandssumme. Dies war inspiriert durch Boltzmann und seine Verknüpfung von Z_μ mit der Entropie, $S = k_B \ln Z_\mu$.

Um Z_μ zu bestimmen, suchte Planck nach einer Darstellung durch eine diskrete Zahl von Mikrozuständen. Er schrieb “...dachte ich mir ein Gebilde, bestehend aus einer sehr großen Anzahl N von gleichartigen Oszillatoren, und suchte die Wahrscheinlichkeit zu berechnen, daß dies Gebilde die vorgegebene Energie U_N besitzt. Da nun eine Wahrscheinlichkeitsgröße nur durch Abzählung gefunden werden kann, so war es vor allem notwendig, die Energie U_N als eine Summe von diskreten, einander gleichen

⁵⁹Planck verwendete zunächst $a' = a \cdot d$ und ersetzte das später durch die Planck-Konstante h .

Elementen ϵ anzusehen, deren Anzahl durch die ebenfalls sehr große Zahl P bezeichnet sein möge. Also

$$U_N = N \cdot U = P \cdot \epsilon, \quad (6.67)$$

wobei U die mittlere Energie eines Oszillators bedeutet.”

Planck berechnete dann die Anzahl der Möglichkeiten, P Elemente auf N Oszillatoren zu verteilen, wobei ϵ noch unbestimmt blieb:

$$Z_\mu = \frac{(P+N)!}{P!N!} \approx \frac{(P+N)^{P+N}}{P^P N^N}, \quad (6.68)$$

wobei am Ende wegen der angenommenen Größe von N und P die Stirling-Formel verwendet wurde. Damit ergibt sich für Boltzmanns Entropie

$$\frac{1}{k_B} S_N = \frac{N}{k_B} S = \ln Z_\mu \approx (P+N) \ln(P+N) - P \ln P - N \ln N,$$

und schließlich für die Entropie eines Oszillators einer fixierten Frequenz ν

$$S = k_B \left\{ \left(\frac{P}{N} + 1 \right) \ln \left(\frac{P}{N} + 1 \right) - \frac{P}{N} \ln \frac{P}{N} \right\}. \quad (6.69)$$

Die Übereinstimmung von (6.69) mit der bisherigen Formel (6.66) ist evident, wenn $U/h\nu = P/N$ gesetzt wird, d.h., wenn für die Konstanten folgende Zusammenhänge gelten:

$$\begin{aligned} k_B &= \frac{h}{a}, \\ \epsilon &= h\nu. \end{aligned}$$

Aus dem Vergleich mit dem Experiment hatte Planck bereits frühzeitig die Zahlenwerte

$$\begin{aligned} k_B &= 1.346 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}} = 1.346 \cdot 10^{-23} \frac{W s}{K}, \\ h &= 6.55 \cdot 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{sec} = 6.55 \cdot 10^{-34} W s^2, \end{aligned}$$

für die von ihm eingeführten Konstanten – die Boltzmann-Konstante und das Wirkungsquantum – bestimmt und war überzeugt, dass es sich dabei um universelle Konstanten handelt⁶⁰. Diese Ableitung stellte Planck auf einer Sitzung der Berliner Physikalischen Gesellschaft am 14.12. 1900 vor. Dieses Datum wird seitdem als “Geburtsstunde der Quantentheorie” bezeichnet.⁶¹

Bemerkungen:

- Viele Details von Plancks Überlegungen sind nicht bekannt oder schwer nachzuvollziehen. So wissen wir nicht genau, was ihn zur Kombination (6.64) bewog, die ganz offensichtlich korrekt ist.

⁶⁰Wegen der Universalität der Maxwellgleichungen und der Eigenschaften der elektromagnetischen Wellen glaubte er, dass die gefundenen Konstanten “für alle Zeiten und Kulturen gelten sollen”, einschließlich “außerirdischer und außermenschlicher”.

⁶¹Für diese Ergebnisse erhielt Planck 1919 den Nobelpreis (rückwirkend für 1918). Eine Kopie liegt im Kieler Max-Planck-Museum.

- Man darf vermuten, dass Planck den Ausdruck (6.68) für die Zustandssumme aus dem Vergleich der Entropieformeln (6.66) und (6.69) korrekt identifiziert hat. Sein Modell (“Gebilde” im Zitat oben), mit dem er Formel (6.68) motiviert, ist allerdings nur bedingt nachzuvollziehen. Die N Oszillatoren sind am ehesten als Repräsentanten des Ensembles aufzufassen. Tatsächlich lässt sich die Bosestatistik als kombinatorisches Problem formulieren, s. Abschn. 6.4.5.
- Auch wenn Planck in seinem Vortrag am 14.12. 1900 von einer Quantisierung der Energie der Oszillatoren ausging, so sah er das vor allem als “Rechentrick” an, um die Zustandssumme auszurechnen. In seinem Vortrag sagte er auch über das Verhältnis P/N in Formel (6.69): “Wenn der so berechnete Quotient keine ganze Zahl ist, so nehme man für P eine in der Nähe gelegene ganze Zahl.” Das mag ihm notwendig erschienen sein, da er ja in seinem “Gebilde” keine Einschränkungen bezüglich P und N gemacht hatte, so dass rationale Zahlen für das Verhältnis nicht ausgeschlossen waren⁶².
- Diese Bemerkung Plancks relativiert allerdings nicht seine Quantenhypothese⁶³. Im Gegenteil: die Forderung, dass P/N immer ganzzahlig sein soll, bedeutet ja nichts anderes als dass U ein ganzzahliges Vielfaches von $h\nu$ ist, dass also eine strenge Quantisierung der Energie eines einzelnen Oszillators vorliegt. Dies ist eine stärkere Forderung als seine Ausgangsgleichung (6.67), die ja nur eine strenge *Quantisierung der Gesamtenergie* von N Oszillatoren impliziert. Es ist diese Formel, die die Quantenidee in die Welt gesetzt hat und damit der Auslöser für den Umsturz unseres Weltbildes wurde⁶⁴.
- Die Formel (6.67) ist in der Wahrscheinlichkeitstheorie bekannt als *Kombination mit Wiederholung*. Dabei werden aus einer Menge von N Elementen P ausgewählt (oder umgekehrt), wobei deren Reihenfolge keine Rolle spielt, s. Abschn. 6.4.5.
- Vergleicht man Plancks Ergebnisse mit denen für das ideale Bosegas, für das die Entropie (der Beitrag für ein Orbital) gegeben war durch Glg. (6.45)

$$\frac{S_p(\mu, V, T)}{k_B} = [\langle n_p \rangle_G + 1] \ln [\langle n_p \rangle_G + 1] - \langle n_p \rangle_G \ln \langle n_p \rangle_G, \quad (6.70)$$

so ist auch hier die Analogie evident. Dabei ist hier p mit einer Photonenmode der Frequenz ν zu identifizieren⁶⁵, wobei Plancks Ergebnis, $U/\epsilon = P/N$ zu n_p korrespondiert. Während Planck im mikrokanonischen Ensemble arbeitete, wo U festgelegt ist und keine Temperatur existiert, ist Glg. (6.70) im großkanonischen Ensemble formuliert. Während die Besetzungszahlen, $n_p = 0, 1, 2, \dots$, natürliche Zahlen sind, enthält die Formel den großkanonischen Erwartungswert der Besetzungszahl der Mode (die Boseverteilung). Dieser ist i.d.R. keine natürliche Zahl und abhängig von T und μ .

⁶²Die Interpretation der Energiequanten als physikalische Realität hat zuerst Einstein in seiner Arbeit zur Erklärung des Photoeffekts verwendet. Wir wissen aus vielen Äußerungen Plancks, dass er wenigstens bis 1913 noch dieser Interpretation physikalischer Energiequanten skeptisch gegenüber stand.

⁶³s. z.B. Vortrag von A. Schirrmacher, 23. 4. 2025 in Kiel.

⁶⁴Natürlich ließ auch diese Formel zu, dass die Energie U eines einzelnen Oszillators kein ganzzahliges Vielfaches von ϵ darstellt.

⁶⁵In einem finiten System sind die ν diskret, in einem makroskopischen quasikontinuierlich.

6.4.5 Fermi- und Bosestatistik als kombinatorisches Problem

Sowohl Fermi- als auch Bosestatistik lassen sich kombinatorisch formulieren. Dabei zeigt sich, dass Plancks Ansatz die korrekte Bose-Statistik reproduziert.

Wir betrachten ein quantenmechanisches Vielteilchensystem mit N_i Teilchen im Energieniveau E_i . Der entscheidende Punkt ist, dass wir zulassen, dass dieses Niveau g_i -fach entartet ist. Wir berechnen jetzt die Zahl der Möglichkeiten, diese N_i Teilchen auf die g_i Zustände zu verteilen. Mit N_i fixiert ist auch die Energie fixiert, und wir können das mikrokanonische Ensemble verwenden.

Fermionen. Wegen des Pauliprinzip ist jedes Energieniveau nur einfach besetzt oder leer, s. Abb. 6.14. Die Zustandssumme (Zahl der Mikrozustände) entspricht daher der Zahl der Möglichkeiten, aus g_i Elementen N_i verschiedene auszuwählen:

$$Z_{\mu,i}^F = \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!}.$$

Für große N_i und g_i folgt mit der Stirling-Formel für den Logarithmus der Zustandssumme

$$\begin{aligned} \ln Z_{\mu,i}^F &\approx g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i) \ln(g_i - N_i) = \\ &= g_i \left\{ \ln g_i - \frac{N_i}{g_i} \left[\ln \frac{N_i}{g_i} + \ln g_i \right] - \left(1 - \frac{N_i}{g_i} \right) \left[\ln \left(1 - \frac{N_i}{g_i} \right) + \ln g_i \right] \right\}. \end{aligned}$$

Die Terme mit $\ln g_i$ kürzen sich, und wir erhalten für die Entropie pro Zustand

$$\frac{1}{g_i} \frac{S_{\mu,i}^F}{k_B} = - \left(1 - \frac{N_i}{g_i} \right) \ln \left(1 - \frac{N_i}{g_i} \right) - \frac{N_i}{g_i} \ln \frac{N_i}{g_i}.$$

[check last sign!]

Wenn wir $N_i/g_i \equiv n_i$ als mittlere Besetzung des Energie-Zustandes E_i (also als mittlere Besetzungszahl) auffassen, reproduzieren wir exakt die Entropieformel des idealen Fermigases, Glg. (6.45) für ein Orbital.

Bosonen. Da es kein Pauliprinzip gibt, kann jeder der g_i Zustände beliebig oft ($0, 1, \dots, N_i$ -fach) besetzt werden, s. Abb. 6.14. Die Zustandssumme (Zahl der Mikrozustände) entspricht daher der Zahl der Möglichkeiten, N_i Elemente auf g_i Plätze in beliebiger Reihenfolge und Häufigkeit zu verteilen (Kombination mit Wiederholung)

$$Z_{\mu,i}^B = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!}.$$

Die Rechnung ergibt für den Logarithmus, unter Verwendung der Stirling-Formel⁶⁶

$$\begin{aligned} \ln Z_{\mu,i}^B &\approx (N_i + g_i) \ln(N_i + g_i) - N_i \ln N_i - g_i \ln g_i = \\ &= g_i \left\{ \left(1 + \frac{N_i}{g_i} \right) \ln \left(1 + \frac{N_i}{g_i} \right) - \frac{N_i}{g_i} \ln \frac{N_i}{g_i} \right\}. \end{aligned}$$

Genau wie bei den Fermionen führt das auf die Entropie pro Zustand, die jetzt die modifizierte Form besitzt:

$$\frac{1}{g_i} \frac{S_{\mu,i}^B}{k_B} = \left(1 + \frac{N_i}{g_i} \right) \ln \left(1 + \frac{N_i}{g_i} \right) - \frac{N_i}{g_i} \ln \frac{N_i}{g_i},$$

⁶⁶es ist exakt die von Planck durchgeführte Rechnung

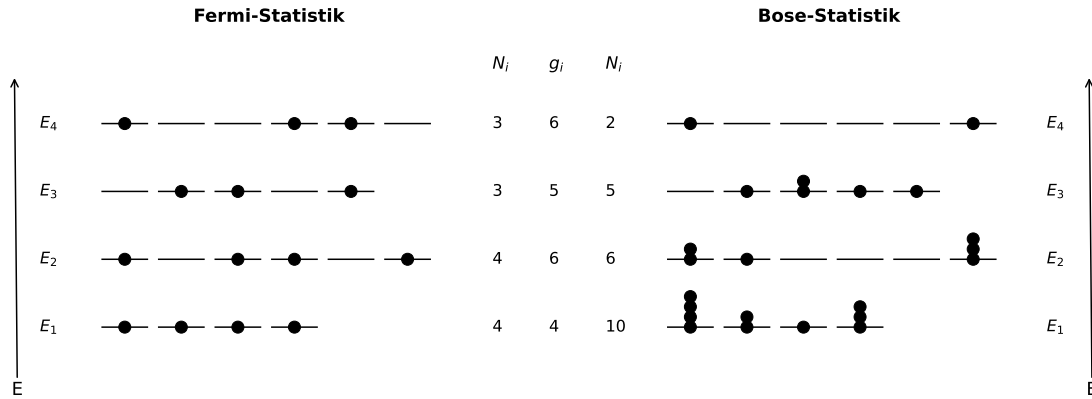


Abbildung 6.14: Besetzungszahlen N_i der Energiezustände E_i , die g_i -fach entartet sind, für Fermionen links und für Bosonen rechts. Die Zahl N_i der Teilchen auf Energieniveau E_i kann bei Fermionen g_i nicht übersteigen (Pauli-Prinzip), für Bosonen ist sie nur durch die Gesamtteilchenzahl begrenzt. Abb. aus Ref. [Bonitz et al., 2026].

was ebenfalls wieder mit unserem Resultat (6.45) übereinstimmt bei der Ersetzung $N_i/g_i \rightarrow n_i$.

Damit haben wir Plancks zweite Ableitung bestätigt und gleichzeitig eine physikalische Interpretation gefunden: unsere N_i Teilchen entsprechen seinen P identischen Energieportionen und seine N Kopien der Oszillatoren unseren g_i Zuständen zum entarteten Energieniveau “i” (Oszillatormode der Eigenfrequenz ν). Für die Anwendung der Stirling-Formel muss dieser Entartungsfaktor jeder Frequenzmode sehr groß sein.

Die Besetzungszahlen bleiben hier zunächst offen. Sie lassen sich natürlich aus dem Maximum der Gesamtentropie (Summe über alle Energiezustände bzw. Oszillatormoden bei fixierter Teilchenzahl und Gesamtenergie) bestimmen.

6.4.6 Planckstrahlung aus dem All: die kosmische Hintergrundstrahlung

Die heute beobachtete (und seit sehr langer Zeit anhaltende) Expansion des Universums legt nahe, dass die Evolution mit einer Explosion aus einem extrem komprimierten und extrem heißen Zustand begonnen hat – dem Urknall. In diesem Zustand können keine zusammengesetzten Partikel wie Atome oder Kerne existiert haben, sondern nur die Grundbausteine der Materie: Elektronen, Positronen, Quarks und Photonen. Erst während der Expansion und der damit verbunden Abkühlung können sich Protonen, Neutronen und daraus Kerne gebildet haben. Anschließend werden die Kerne Elektronen eingefangen haben, so dass Ionen (Plasma) und schließlich neutrale Atome entstanden sind. Der Ablauf ist in Abb. 6.15 schematisch dargestellt⁶⁷.

Interessant ist zu untersuchen, wie sich die Photonen während der verschiedenen Etappen verhalten haben. In der Frühphase sollte es intensive Streuprozesse von Photonen an geladenen Teilchen gegeben haben (Thomson- bzw. Compton-Streuung), die

⁶⁷Das zugehörige Phasendiagramm hatten wir in Abb. 6.4 gezeigt.

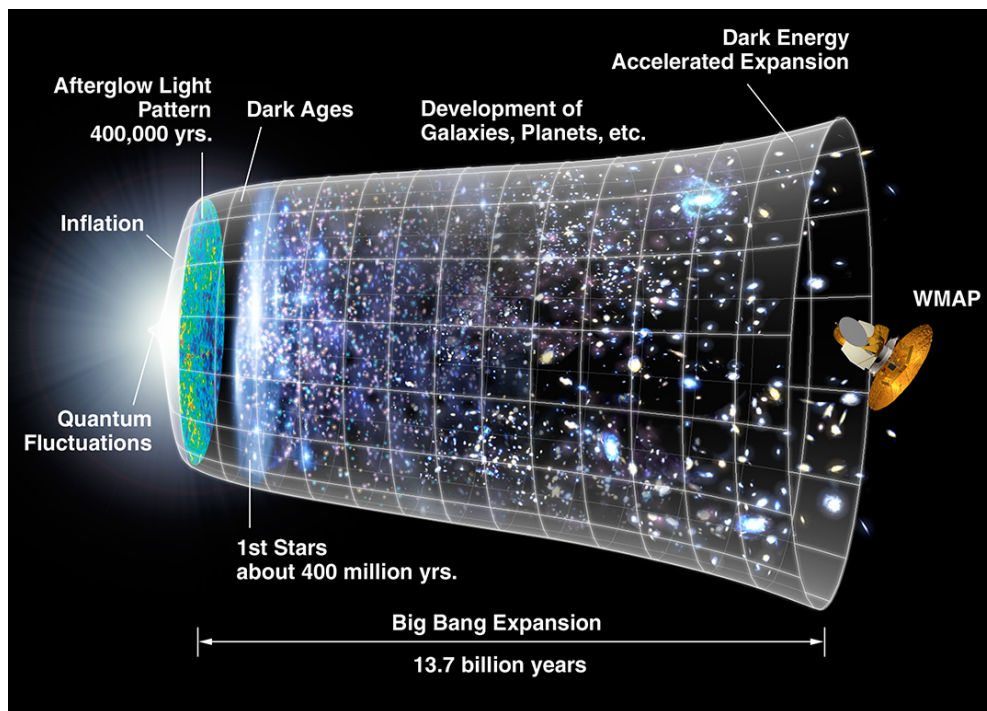


Abbildung 6.15: Schematische Darstellung der Expansion des Universums seit dem Urknall (links) bis heute (rechts). In der Frühphase lag ein extrem heißes und extrem dichtes Quark-Gluon-Lepton-Photon-Plasma vor. Nach ca. 400 000 Jahren war die Bildung von Atomen abgeschlossen, so dass das Universum für Photonen transparent wurde. Diese “kosmische Hintergrundstrahlung” wird heute mit Satelliten (gezeigt ist WMAP) genau vermessen und liefert hochpräzise Informationen über das Universum und seine Geschichte, s. Text. Quelle: Wikipedia

die Eigenschaften des Photonengases ständig stark modifiziert haben (Nichtgleichgewicht). Sobald allerdings (neutrale) Atome dominiert haben, wurden die Photonen nur noch geringfügig abgelenkt⁶⁸, das Universum wurde “durchsichtig”. Wenn das Urknall-Modell korrekt sein sollte, müsste es daher auch heute noch Signale aus der Frühphase des Universums geben: Photonen, die genügend Zeit hatten, das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen und seitdem keiner signifikante Änderung ihrer Eigenschaften mehr erfahren haben. Bereits 1947 sagten Alpher, Herman, Gamov und andere vorher, dass es diese sog. kosmische Hintergrundstrahlung (cosmic microwave background, CMB) geben sollte. Damals sollte das Universum eine Temperatur von ca. 3000K gehabt haben, und dieser Zeitpunkt der “Entkopplung” von Photonen und Atomen soll ca. 400 000 Jahre nach dem Urknall gewesen sein.

Während der Expansion und der damit verbundenen Abkühlung des Universums⁶⁹ sollte auch die Temperatur der kosmischen Hintergrundstrahlung sinken, auf heute ca. 2.7K. Die experimentelle Bestätigung gelang 1964, als Penzias und Wilson Radiosignale aus dem Weltall auffingen und analysierten⁷⁰. Die Daten, geplottet als Funktion der Wellenlänge, ergaben ein perfektes Planck-Spektrum, das einer Temperatur von ungefähr 3K entsprach, s. Abb. 6.16. Das bestätigt die Erwartung, dass die Photonen im thermodynamischen Gleichgewicht und bei der selben Temperatur sind, wie das Universum. Seit den 80er Jahren gab es mehrere Satelliten-Missionen, die CMB-Strahlung mit immer größerer Genauigkeit vermessen haben (COBE 1989-93, WMAP 2001-10, Planck 2009-13)⁷¹. Die Messungen des Planck-Satelliten bestätigten die außergewöhnliche Isotropie der CMB-Strahlung: sie besitzt eine Temperatur von $T = 2.72548 \pm 0.00057\text{K}$, Abweichungen davon treten erst in der 5. Stelle auf⁷² und sind im rechten Teil von Abb. 6.16 gezeigt. Sie deuten auf Materie hin, die die Strahlung auf ihrem Weg zur Erde leicht beeinflusst hat. Die hohe Genauigkeit dieser Messdaten ist ein exzellenter Test für kosmologische Modelle und erlaubt z.B. das Alter des Universums auf 13.799 ± 0.021 Mrd. Jahre und den Zeitpunkt der Entkopplung der Photonen von der Materie auf 377200 ± 3200 Jahre zu bestimmen.

Damit ist die Plancksche Quantisierungs-Hypothese nicht nur für die Materie im Nanokosmos von zentraler Bedeutung, sondern auch für das Verständnis der Struktur des Universums auf den größten Skalen.

6.5 Aufgaben

1. Bestimmen Sie die Fermienergie und die Fermigeschwindigkeit für die Leitungselektronen in Kupfer.
2. Man untersuche das Ergebnis (6.45) für die Entropie für
 - (a) ein Fermigas bei $T = 0$,
 - (b) ein Fermigas bei niedrigen Temperaturen, $\Theta \lesssim 0.1$

⁶⁸abgesehen von sehr seltenen resonanten Anregungsprozessen

⁶⁹Man geht davon aus, dass dies in guter Näherung ein adiabatischer Prozess war.

⁷⁰Dafür erhielten sie 1978 den Nobelpreis.

⁷¹Für die COBE-Ergebnisse erhielten J. Mather und G. Smooth den Physik-Nobelpreis 2006.

⁷²Damit handelt es sich um die heute am genauesten bestimmte Messgröße der Kosmologie. Details sind in Ref. [Durrer, 2021] zu finden.

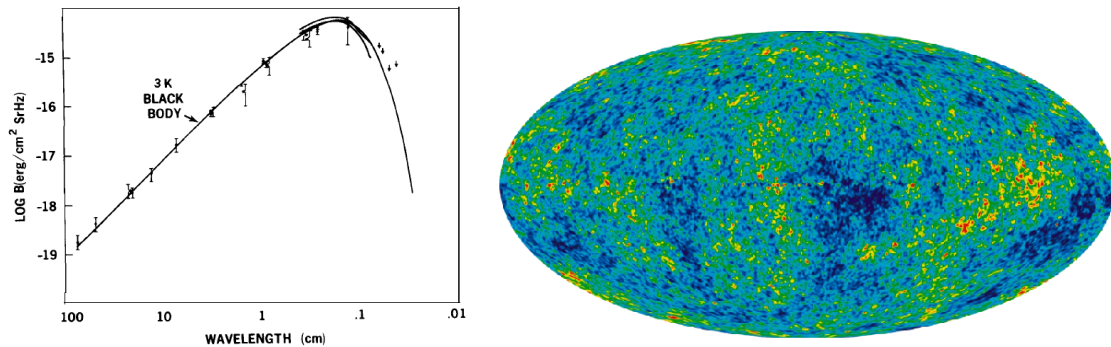


Abbildung 6.16: **Links:** in den 60er Jahren von Penzias und Wilson auf der Erde gemessenes Radiowellen-Spektrum; die Symbole sind die Messdaten, die Linie ein Fit an die Planck-Kurve für $T = 3\text{K}$ (aus dem Nobelvortrag von Wilson, 1978). **Rechts:** CMB-Spektrum des gesamten Himmels, Messung des Planck-Satelliten. Farbkodiert sind die Abweichungen der Temperatur vom Mittelwert in der 5. Stelle, d.h. die CMB-Strahlung besitzt aus allen Richtungen aus dem Universum eine auf 4 Stellen übereinstimmende Temperatur.

- (c) ein Bose-Einstein-Kondensat.
- 3. Man leite die Ausdrücke (6.41) und (6.42) für die Fluktuationen der Besetzungszahlen ab.
- 4. Thermodynamische Eigenschaften von Fermigasen.
 - (a) Berechnen Sie die Zustandsdichte des Elektronengases in einer und zwei Dimensionen.
 - (b) Berechnen Sie die Koeffizienten in Gleichung (6.25) und finden Sie eine Näherung für die stabile Elektronendichte.
 - (c) Berechnen Sie die Fermienergie für ein relativistisches Fermigas. Untersuchen Sie anschließend den ultrarelativistischen Grenzfall.
- 5. Untersuchen Sie das ultrarelativistische Bosegas im eindimensionalen und zweidimensionalen Grenzfall. Untersuchen Sie insbesondere die Möglichkeit von Bose-Einstein-Kondensation.

Kapitel 7

Moderne Theorie von Phasenübergängen

In diesem Kapitel¹ werden einige Beispiele moderner Entwicklungen zusammengestellt. Wir beginnen mit zusätzlichen Informationen zu Phasenübergängen, die wir bereits im Abschnitt 4.6 untersucht hatten. Phasenübergänge gehören zu den faszinierendsten Phänomenen der Physik: Materie verändert ihre makroskopischen Eigenschaften qualitativ, obwohl die mikroskopischen Wechselwirkungen stetig bleiben. Klassische Beispiele reichen vom Schmelzen von Eis über den ferromagnetischen Übergang bis hin zur Bose-Einstein-Kondensation. Die moderne Theorie der Phasenübergänge [Landau, 1937, Wilson and Kogut, 1974, Goldenfeld, 1992, Cardy, 1996] beruht auf wenigen zentralen Konzepten: dem *Ordnungsparameter*, den *kritischen Exponenten* und der *Korrelationslänge*.

7.1 Klassifikation von Phasenübergängen

Paul Ehrenfest [Ehrenfest, 1933] klassifizierte Phasenübergänge nach der niedrigsten Ableitung der Gibbs-Energie $G(T, p)$, die eine Unstetigkeit aufweist. Die gebräuchliche moderne Einteilung lautet:

- **Phasenübergänge erster Ordnung:** latente Wärme, diskontinuierliche erste Ableitung $(\partial G / \partial T)_p = -S$. Beispiele: Schmelzen, Verdampfen.
- **Kontinuierliche (zweiter Ordnung) Phasenübergänge:** keine latente Wärme, aber Divergenz der zweiten Ableitung $(\partial^2 G / \partial T^2)_p \propto C_p$. Beispiele: Ferromagnetismus, suprafluides Helium.

Diese Klassifikation und die Eigenschaften von Phasenübergängen erster und zweiter Art hatten wir bereits im Abschnitt 4.6 untersucht.

7.2 Ordnungsparameter

Das Konzept des Ordnungsparameters erlaubt eine quantitative Untersuchung von Phasenübergängen, insbesondere eine Charakterisierung des Abstandes vom kritischen Punkt (kritische Temperatur).

¹Dieses Kapitel ist noch im Aufbau und fakultativ.

7.2.1 Definition

Der *Ordnungsparameter* ϕ ist eine physikalische Größe, die in der symmetriebrechenden (also geordneten) Phase von Null verschieden ist und in der symmetrischen Phase verschwindet [Landau, 1937]:

$$\phi = \begin{cases} 0, & T > T_c, \quad (\text{ungeordnete Phase}) \\ \neq 0, & T < T_c, \quad (\text{geordnete Phase}) \end{cases}$$

7.2.2 Beispiele

Tabelle 7.1: Ordnungsparameter ausgewählter Phasenübergänge [Goldenfeld, 1992].

System	Ordnungsparameter ϕ	Symmetrie
Ferromagnet	Magnetisierung $M = \langle S_z \rangle$	$\mathbb{Z}_2$ (Ising)
Flüssig-Gas	Dichtedifferenz $\Delta\rho = \rho_l - \rho_g$	$\mathbb{Z}_2$
Suprafluid (He-4)	Wellenfunktion $\Psi = \Psi e^{i\varphi}$	$U(1)$
Supraleiter	Cooper-Paar-Kondensat $\langle \psi\psi \rangle$	$U(1)$
Antiferromagnet	Staggered-Magnetisierung M_s	$\mathbb{Z}_2$
Nematischer Flüssigkristall	Orientierungstensor $Q_{\mu\nu}$	$SO(3)/\mathbb{Z}_2$
Bosekondensat	Kondensatanteil α_c	

7.2.3 Landau-Theorie

Landau entwickelte eine phänomenologische Beschreibung durch Entwicklung der freien Energie in Potenzen des Ordnungsparameters [Landau, 1937]:

$$\mathcal{F}[\phi] = \mathcal{F}_0 + a(T) \phi^2 + b \phi^4 + c (\nabla \phi)^2 + \dots, \quad (7.1)$$

mit $a(T) = a_0(T - T_c)$ und $b > 0$. Die Minimierung $\delta\mathcal{F}/\delta\phi = 0$ liefert im Gleichgewicht:

$$\phi_{\text{eq}} = \begin{cases} 0 & T \geq T_c \\ \pm \sqrt{\frac{a_0(T_c - T)}{2b}} \propto (T_c - T)^{1/2} & T < T_c \end{cases} \quad (7.2)$$

Das Verhalten des Landau-Potentials als Funktion des Ordnungsparameters ist in Abb. 7.1 gezeigt. Oberhalb der kritischen Temperatur besitzt das Potential nur ein Minimum bei $\phi = 0$ – es wird also nur die “normale” Phase realisiert. Unterhalb der kritischen Temperatur besitzt das Potential zwei Minima, die den beiden Phasen entsprechen. Diese Theorie ist sehr anschaulich, allerdings nur qualitativ. Die Koeffizienten des Potentials aus einer mikroskopischen Theorie des jeweiligen Systems oder aus dem Experiment bestimmt werden.

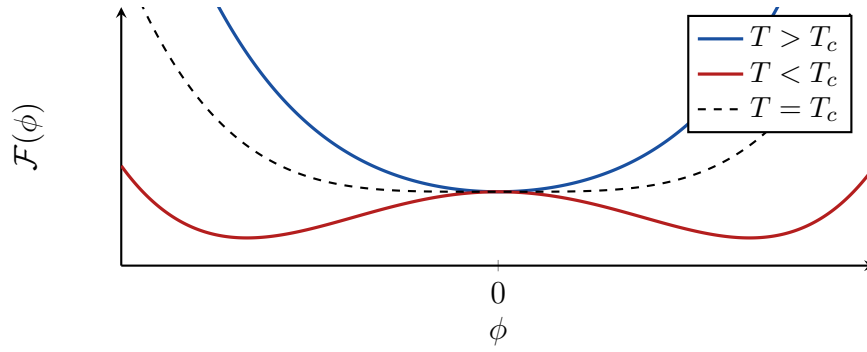


Abbildung 7.1: Landau-Potential $\mathcal{F}(\phi)$ für verschiedene Temperaturen. Unterhalb von T_c entstehen zwei entartete Minima – das System muss *eine* Phase wählen (spontane Symmetriebrechung).

7.3 Kritische Exponenten

Kritische Exponenten sind ein weiteres Konzept für eine quantitative Untersuchung von Phasenübergängen und für den Vergleich von Phasenübergängen in verschiedenen Systemen.

7.3.1 Definition und Übersicht

Nahe dem kritischen Punkt T_c zeigen thermodynamische Größen *Potenzgesetz*-Verhalten mit universellen *kritischen Exponenten* $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \nu, \eta$. Details dazu findet man z.B. in den Referenzen [Stanley, 1971, Wilson and Kogut, 1974]:

Tabelle 7.2: Definition der kritischen Exponenten, mit dem dimensionslosen Abstand vom kritischen Punkt $t = (T - T_c)/T_c$.

Exponent	Größe	Potenzgesetz	Ising-3D
α	spez. Wärme C	$C \sim t ^{-\alpha}$	0.110
β	Ordnungsparameter ϕ	$\phi \sim (-t)^\beta$	0.326
γ	Suszeptibilität χ	$\chi \sim t ^{-\gamma}$	1.237
δ	ϕ bei $T = T_c$	$\phi \sim h^{1/\delta}$	4.789
ν	Korrelationslänge ξ	$\xi \sim t ^{-\nu}$	0.630
η	Korrelations-Funktion	$G(r) \sim r^{-(d-2+\eta)}$	0.036

Die Universalität besagt, dass diese Exponenten nur von der *Dimensionalität* d und der Symmetrie des Ordnungsparameters abhängen, *nicht* von den mikroskopischen Details des Systems, also nicht von der genauen Form des Hamiltonians [Wilson, 1972, Cardy, 1996].

7.3.2 Skalenrelationen

Die sechs Exponenten sind nicht unabhängig. Aus Skalenargumenten und Hyperscaling folgen die *Skalenrelationen* [Goldenfeld, 1992]:

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad (\text{Rushbrooke}) \quad (7.3)$$

$$\gamma = \beta(\delta - 1) \quad (\text{Widom})$$

$$\nu(2 - \eta) = \gamma \quad (\text{Fisher})$$

$$d\nu = 2 - \alpha \quad (\text{Josephson/Hyperscaling}) \quad (7.4)$$

Von sechs Exponenten sind somit nur *zwei* unabhängig.

7.3.3 Universalitätsklassen

Ein bemerkenswertes Ergebnis der Untersuchung vieler Systeme mit Phasenübergängen ist, dass für viele auf den ersten Blick grundverschiedene Systeme mit sehr unterschiedlichen Hamilton-Operatoren die kritischen Exponenten übereinstimmen. Die deutet darauf hin, dass diese Systeme tiefliegende Gemeinsamkeiten aufweisen. Das bedeutet, dass in vielen Fällen Ergebnisse für ein System auf die anderen Systeme der selben Universalitätsklasse übertragen lassen. Häufig werden daher besonders einfache Systeme (etwa Gittermodelle wie das Hubbard- oder Isingmodell) im Detail untersucht.

Tabelle 7.3: Ausgewählte Universalitätsklassen und ihre Exponenten nach Referenz [Pelissetto and Vicari, 2002].

Klasse	Beispiel	ν	η	β	γ
Ising 2D	Fe-Monolagen	1	1/4	1/8	7/4
Ising 3D	Fe, Ni	0.630	0.036	0.326	1.237
XY / $O(2)$	suprafl. He-4	0.672	0.038	0.349	1.317
Heisenberg / $O(3)$	EuO	0.711	0.036	0.366	1.395
Mean-Field	BCS Supraleiter	1/2	0	1/2	1

7.4 Korrelationslänge und Korrelationsfunktionen

7.4.1 Zweipunkt-Korrelationsfunktion

Die *Zweipunkt-Korrelationsfunktion* ist eine deutliche Erweiterung des Konzeptes des Ordnungsparameters. Sie enthält die Korrelation des Ordnungsparameters an verschiedenen Orten im Raum, die sich im Abstand $\mathbf{r}$ voneinander befinden. Damit misst die Korrelationsfunktion die räumliche Reichweite von Fluktuationen [Goldenfeld, 1992, Cardy, 1996]:

$$G(\mathbf{r}) = \langle \phi(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{0}) \rangle - \langle \phi \rangle^2,$$

wobei der unkorrelierte Anteil (Hintergrund) abgezogen wird.

7.4.2 Ornstein-Zernike-Form

Fernab des kritischen Punktes fällt $G(r)$ exponentiell ab:

$$G(r) \sim \frac{e^{-r/\xi}}{r^{(d-1)/2}}, \quad r \gg 1 \quad (7.5)$$

mit der *Korrelationslänge* ξ . Am kritischen Punkt divergiert die Korrelationslänge, $\xi \rightarrow \infty$, die Exponente wird gleich 1, und das Verhalten von G wird durch ein Potenzgesetz beschrieben:

$$G(r) \sim r^{-(d-2+\eta)}, \quad T = T_c \quad (7.6)$$

Man beachte, dass dieses Verhalten streng nur in einem infiniten System, also im thermodynamischen Limes, gilt; Gleiches gilt für die Korrelationslänge. Eine Diskussion finiter Systeme wird in Abschnitt 8.3.3 gegeben.

7.4.3 Divergenz der Korrelationslänge

Die Korrelationslänge divergiert bei der Annäherung an den kritischen Punkt:

$$\xi \sim |t|^{-\nu}, \quad t = \frac{T - T_c}{T_c} \rightarrow 0 \quad (7.7)$$

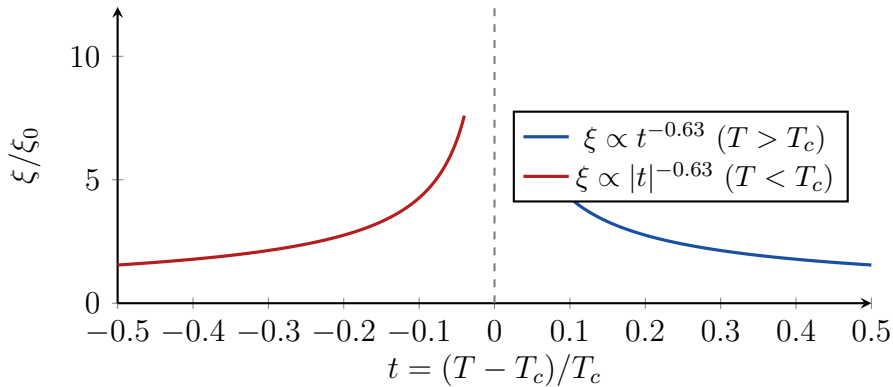


Abbildung 7.2: Divergenz der Korrelationslänge ξ beim kritischen Punkt (Ising-3D-Exponent $\nu = 0.630$).

7.4.4 Kritische Opaleszenz

Ein dramatisches Beispiel der divergierenden Korrelationslänge ist die *kritische Opaleszenz*: Nahe dem flüssig-gasförmig-Phasenübergang werden Dichtefluktuationen auf Längenskalen vergleichbar mit der Lichtwellenlänge sichtbar – die sonst transparente Flüssigkeit wird milchig-trüb [Stanley, 1971].

7.5 Renormierungsgruppe

Die Wilson'sche *Renormierungsgruppe* (RG) liefert das fundamentale Verständnis von Universalität und kritischen Exponenten² [Wilson and Kogut, 1974, Wilson, 1972].

²Für die Theorie der Renormierungsgruppe erhielt Wilson 1982 den Physik-Nobelpreis.

7.5.1 Grundidee

Man führt sukzessive Mittelungen über kurzweilige Moden durch (Blockspintransformation, s. Abb. 7.3) und skaliert das System zurück:

$$\mathbf{K}' = \mathcal{R}_b[\mathbf{K}]$$

wobei $\mathbf{K}$ den Kopplungsvektor und b den Skalierungsfaktor bezeichnet. *Fixpunkte* $\mathbf{K}^*$ mit $\mathcal{R}_b[\mathbf{K}^*] = \mathbf{K}^*$ kontrollieren das kritische Verhalten.

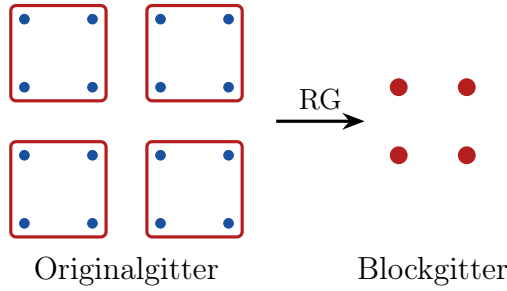


Abbildung 7.3: Blockspintransformation: Spins innerhalb eines Blocks werden durch einen effektiven Blockspin ersetzt. Wiederholung der Prozedur führt zum RG-Fluss.

7.5.2 Skalierung und Exponenten

Am Fixpunkt skalieren Felder als:

$$t' = b^{y_t} t, \quad h' = b^{y_h} h$$

Daraus folgen die kritischen Exponenten direkt [Wilson, 1972]:

$$\begin{aligned} \nu &= 1/y_t, & \eta &= d + 2 - 2y_h, \\ \beta &= (d - y_h)/y_t, & \gamma &= (2y_h - d)/y_t. \end{aligned}$$

7.6 Das Ising-Modell: Paradigmatisches Beispiel

Das Ising-Modell [Ising, 1925, Onsager, 1944] ist das Standardmodell für ferromagnetische Phasenübergänge:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - h \sum_i S_i, \quad S_i = \pm 1 \quad (7.8)$$

Lars Onsager löste das 2D-Ising-Modell exakt [Onsager, 1944]:

$$k_B T_c = \frac{2J}{\ln(1 + \sqrt{2})} \approx 2.269 J \quad (7.9)$$

mit den exakten Exponenten $\beta = 1/8$, $\gamma = 7/4$, $\nu = 1$, $\eta = 1/4$.

Den Magnetisierungs-Übergang am Ising-Modell untersuchen wir genauer mit Hilfe von Monte Carlo-Simulationen in Abschnitt 8.3.3.

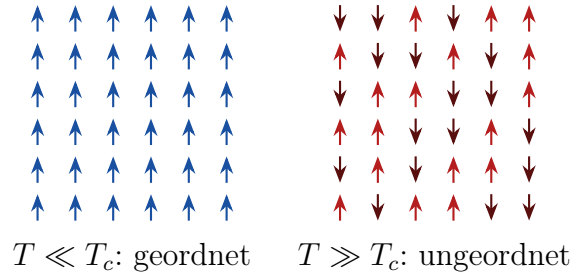


Abbildung 7.4: Spinanordnung im Ising-Modell weit unter und über T_c . Im geordneten Zustand zeigen alle Spins in dieselbe Richtung ($M \neq 0$), im ungeordneten Zustand sind sie zufällig verteilt ($M \approx 0$).

7.7 Quantenphasenübergänge

Bei $T = 0$ können Quantenfluktuationen – nicht thermische – Phasenübergänge treiben [Sachdev, 1999]. Der Kontrollparameter ist typischerweise eine nicht-thermische Größe (Druck, Dotierung, Magnetfeld). Die kritische Theorie lebt in effektiv $d + z$ Dimensionen (z : dynamischer Exponent):

$$\xi_\tau \sim \xi^z, \quad \Delta E \sim \xi^{-z} \sim |g - g_c|^{z\nu}$$

Beispiele: Quantenkritizität in Schwere-Fermionen-Systemen, Mott-Hubbard-Übergang, transverses Ising-Modell.

7.8 Zusammenfassung der zentralen Formeln

Tabelle 7.4: Zentrale Formeln der Theorie der Phasenübergänge.

Größe	Formel	Gl.
Landau-Freie-Energie	$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + a(T)\phi^2 + b\phi^4 + c(\nabla\phi)^2$	(7.1)
Gleichgewichts- ϕ	$\phi_{\text{eq}} \propto (T_c - T)^{1/2}$	(7.2)
Korrelationslänge	$\xi \sim t ^{-\nu}$	(7.7)
Korr.-Funktion (T_c)	$G(r) \sim r^{-(d-2+\eta)}$	(7.6)
Ornstein-Zernike	$G(r) \sim e^{-r/\xi}/r^{(d-1)/2}$	(7.5)
Rushbrooke	$\alpha + 2\beta + \gamma = 2$	(7.3)
Hyperscaling	$d\nu = 2 - \alpha$	(7.4)
Ising- T_c (2D)	$k_B T_c = 2J / \ln(1 + \sqrt{2})$	(7.9)

Kapitel 8

Simulation von Phasenübergängen

8.1 Einleitung

Phasenübergänge stellen die numerische Physik vor besondere Herausforderungen: Nahe dem kritischen Punkt divergieren Fluktuationen, insbesondere die Korrelationslänge, $\xi \rightarrow \infty$, und konventionelle Näherungen versagen. *Monte-Carlo-Methoden* (MC) und ihre Quantenverallgemeinerungen (*Quanten-Monte-Carlo*, QMC) sind heute die zuverlässigsten numerischen Zugänge zu kritischen Phänomenen in wechselwirkenden Vielteilchensystemen im thermodynamischen Gleichgewicht [Binder, 1986, Binder and Heermann, 2010, Landau and Binder, 2014, Foulkes et al., 2001].

Der vorliegende Überblick behandelt

- die klassischen MC-Algorithmen (Metropolis, Cluster) und ihre Anwendung auf Ordnungsparameter und kritische Exponenten,
- *Finite-Size-Scaling* (FSS) als zentrales Werkzeug zur Extraktion kritischer Größen,

8.2 Grundlagen der Monte-Carlo-Methode

8.2.1 Statistische Mechanik und Importance Sampling

Der thermische Erwartungswert einer Observablen A lautet

$$A = \frac{1}{Z} \sum_{\mathcal{C}} A(\mathcal{C}) e^{-\beta \mathcal{H}(\mathcal{C})}, \quad Z = \sum_{\mathcal{C}} e^{-\beta \mathcal{H}(\mathcal{C})},$$

wobei $\beta = 1/(k_B T)$ und die Summe über alle Konfigurationen $\mathcal{C}$ läuft. Da der Zustandsraum exponentiell groß ist, werden Konfigurationen mit *Importance Sampling* gemäß der Boltzmann-Verteilung $P(\mathcal{C}) \propto e^{-\beta \mathcal{H}(\mathcal{C})}$ generiert [Metropolis et al., 1953]. Der Schätzer lautet dann:

$$A \approx \frac{1}{N_{\text{MC}}} \sum_{k=1}^{N_{\text{MC}}} A(\mathcal{C}_k).$$

Der statistische Fehler fällt wie $1/\sqrt{N_{\text{MC}}}$ mit wachsender Zahl von Monte Carlo-Schritten ab, *unabhängig* von der Systemgröße – ein entscheidender Vorteil gegenüber exakter Diagonalisierung und vielen anderen Verfahren.

8.2.2 Detaillierte Balance und Ergodizität

Eine Markov-Kette¹ konvergiert gegen die Boltzmann-Verteilung, wenn sie *ergodisch* ist und die *detaillierte Balance* erfüllt:

$$P(\mathcal{C}) W(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') = P(\mathcal{C}') W(\mathcal{C}' \rightarrow \mathcal{C}),$$

wobei $P(\mathcal{C})$ die Wahrscheinlichkeit des Mikrozustandes $\mathcal{C}$ beschreibt und W die Übergangswahrscheinlichkeit aus einem Zustand in einen anderen. Eine ausführliche Einführung in Monte Carlo-Verfahren ist z.B. in Buchkapiteln unserer Gruppe, z.B.

Ref. [Filinov and Bonitz, 2006, Schoof et al., 2014] zu finden.

8.3 Metropolis-Algorithmus

8.3.1 Algorithmus

Der Metropolis-Algorithmus [Metropolis et al., 1953] ist die einfachste Implementierung von Importance Sampling², die hier für das Ising-Modell, Glg. (7.8), illustriert ist:

Algorithm 1 Metropolis-MC für das Ising-Modell

```

1: Initialisiere Spinkonfiguration  $\{S_i\}$ 
2: for  $k = 1, \dots, N_{\text{sweep}}$  do
3:   for jeden Gitterplatz  $i$  (zufällig) do
4:     Berechne  $\Delta E = 2S_i \sum_{j \in \partial i} J_{ij} S_j$ 
5:     if  $\Delta E \leq 0$  then
6:       Akzeptiere Spinflip:  $S_i \leftarrow -S_i$ 
7:     else
8:       Akzeptiere mit Wahrscheinlichkeit  $e^{-\beta \Delta E}$ 
9:     end if
10:  end for
11:  Messe  $M, E, \chi, C_V \dots$ 
12: end for
```

In dem vorliegenden Beispiel wurde jeweils nur ein Spin geflippt. Es sind aber auch beliebige andere Schritte erlaubt, so lange sie ergodisch sind und Detaillierte Bilanz erfüllen.

8.3.2 Messung thermodynamischer Größen

Im Metropolis-MC werden folgende Observablen gemessen:

8.3.3 Monte Carlo-Simulation des 2D-Ising-Modells

Wir wenden jetzt den Metropolis-Algorithmus auf das 2D-Ising-Modell, Glg. (7.8) an. Für die Simulation benutzen wir ein quadratisches Gitter mit 64×64 Gitterplätzen³.

¹ein Zufallsprozess ohne Korrelationen zwischen den Ereignissen

²Abschnitt noch im Aufbau

³Die Simulationen wurden von A. Filinov durchgeführt.

Tabelle 8.1: Observablen und ihre Fluktuations-Formeln ($V = L^d$).

Größe	Schätzer	Formel
Magnetisierung	$m = M/V$	$m = \frac{1}{V} \sum_i S_i$
Ordnungsparameter	$ m $	direkte Messung
Suszeptibilität	χ	$\chi = \beta V (\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2)$
spez. Wärme	C_V	$C_V = \beta^2 V (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)$
Binder-Kumulante	U_4	$U_4 = 1 - \langle m^4 \rangle / (3 \langle m^2 \rangle^2)$
Korrelationsfkt.	$G(r)$	$G(r) = \langle S_0 S_r \rangle - \langle S \rangle^2$

Die orts aufgelöste Spinorientierung lässt sich anschaulich durch zwei unterschiedliche Symbole an jedem Gitterpunkt darstellen, hier Kreuze (für spin up) bzw. weiße Kästchen (spin down⁴) darstellen, s. Abb. 8.1–8.2.

Für die 4 gezeigten Temperaturen erkennt man in den jeweils rechten Abbildungen eine deutliche Veränderung der Spin-Ordnung im System. Bei hohen Temperaturen erscheinen spin-up- und spin-down-Positionen weitgehend zufällig zu sein. Mit abnehmender Temperatur wachsen die Bereiche mit der selben Spinprojektion (Domänen) kontinuierlich an. In diesem Fall überwiegen die Spin-up-Gitterplätze – es hat ein spontaner Symmetriebruch stattgefunden. Genauso gut hätten sich auch die spin-down-Plätze durchsetzen können (in einem realen System werden beide Fälle gleich häufig auftreten). Das hängt von der zufälligen Anfangskonfiguration bei hohen Temperaturen ab.

Spinkorrelationen und Korrelationslänge: Abbildung 8.3 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Spin-Korrelationsfunktion und der Korrelationslänge. Die Bedeutung der Korrelationsfunktion $c(r) = G(r)/\langle s \rangle^2$ ist offensichtlich: der erste Term, $\langle s_i s_{i+r} \rangle$ enthält den Erwartungswert des Produktes der Spinprojektion am Gitterplatz “i” und am Platz “i+r”. Da s nur die Werte -1 oder 1 haben kann, ist $c(r)$ nur von 0 verschieden, wenn beide Spins miteinander korreliert sind. Wenn keine Korrelationen der Spins im Abstand r vorliegen (unabhängige Spins), faktorisiert das Produkt in zwei Erwartungswerte und wird durch den zweiten Term exakt kompensiert. Das heißt, die Spin-Korrelationsfunktion ist ein Maß dafür, wie stark zwei Spins im Abstand r von einander abhängen (korreliert sind). Bei der Berechnung des Erwartungswertes wird über alle Gitterplätze “i” summiert, wobei jeweils alle Spin-Partner im Abstand r betrachtet werden. Zusätzlich wird über die Monte Carlo-Simulation gemittelt (über sehr viele unabhängige Konfigurationen). Dabei ist der zweite Faktor, der die Mittelwerte der Spins enthält stark von der Temperatur abhängig: mit steigender Temperatur kann es von MC-Schritt zu MC-Schritt zu Spinflips am Ort “i” kommen, so dass der Mittelwert von -1 bzw. 1 abweichen kann.

Die charakteristische monoton fallende Abstands-Abhängigkeit von $c(r)$ ist ebenfalls leicht verständlich: je weiter zwei Spins von einander entfernt sind, umso unwahrscheinlicher ist, dass sie sich gegenseitig beeinflussen. Eine Ausnahme ist die kritische Temperatur: dort reicht der gegenseitige Einfluss (die Korrelation) bis hin zu großen Abständen (große Korrelationslänge). Interessant ist, dass die Korrelationsfunktion

⁴oder umgekehrt

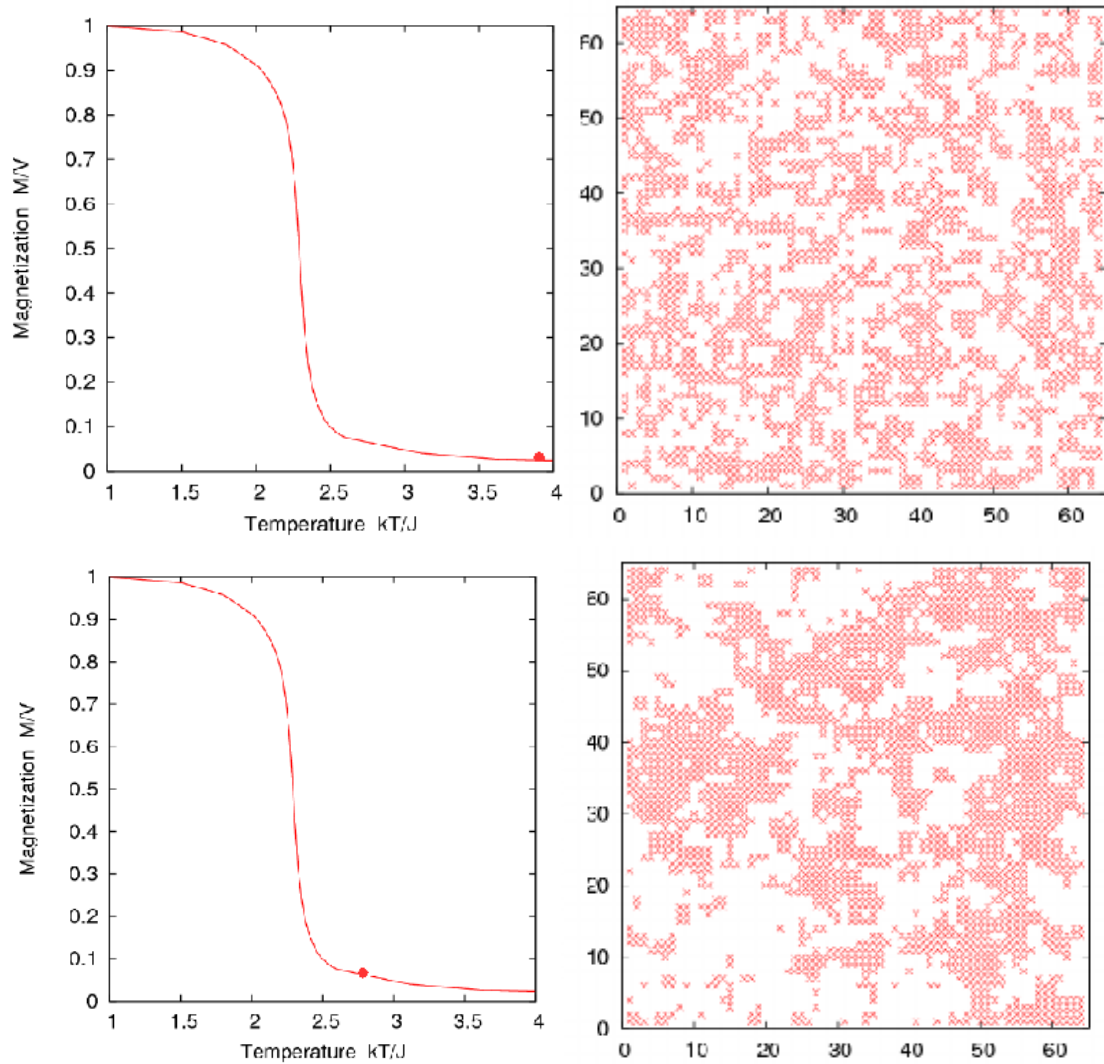


Abbildung 8.1: Magnetisierung (links) und orts aufgelöste Spinkonfiguration in der paramagnetischen Phase, deutlich bzw. leicht oberhalb des kritischen Punktes, bei $k_B T/J = 3.9$ (oben) bzw. bei $k_B T/J = 2.55$ (unten).

auch in der ferromagnetischen Phase ($T < T_c$) sehr schnell abfällt. Das liegt daran, dass nahezu alle Spins derselben Domäne angehören, so dass der Erwartungswert ihres Produktes sehr gut mit dem Produkt der Erwartungswerte übereinstimmt.

Da das simulierte System endlich ist, ist der maximale Abstand durch die halbe Systemlänge, $L/2$, begrenzt (gemessen vom Mittelpunkt des Systems), und es tritt auch am kritischen Punkte keine Divergenz auf, sondern nur ein deutliches Maximum. Entsprechend ist der Abfall der Korrelationsfunktion am kritischen Punkt zwar deutlich langsamer als bei großem Abstand, aber auch hier exponentiell, in Übereinstimmung mit der Ornstein-Zernike-Formel (7.5).

Finite size-Effekte. Finite size scaling: Der Einfluss der Endlichkeit der Simulationsbox (finite size-Effekte) ist in Abb. 8.4 demonstriert. Oben links erkennt man, dass der Ordnungsparameter (die Magnetisierung) nur in einem makroskopischen System eine drastische Änderung erfährt. Mit Verkleinerung des Systems wird die Änderung immer “weicher” und - strenggenommen - tritt kein Phasenübergang (keine Diskonti-

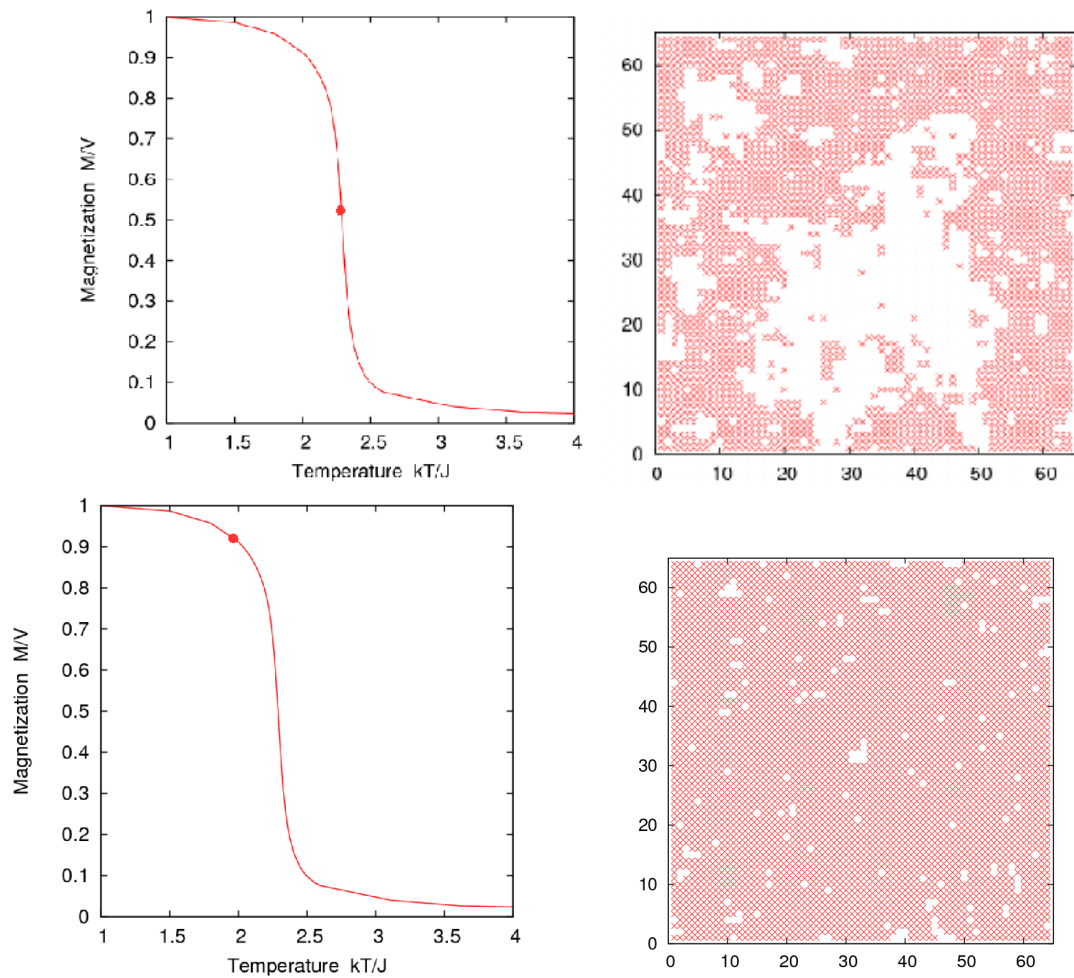


Abbildung 8.2: Magnetisierung (links) und orts aufgelöste Spinkonfiguration in der Nähe des kritischen Punktes, bei $k_B T/J = 2.3$ (oben) und darunter, $k_B T/J = 2.0$ (unten).

nuität) auf. Man spricht dann von einem “cross over”. Verschiedene thermodynamische Variable reagieren unterschiedlich auf die Systemgröße. Relativ wenig empfindlich ist die Gesamtenergie, vgl. Abb. 8.4 unten links. Deutlich empfindlicher ist die Wärmekapazität (unten rechts), die in einem makroskopischen System eine Singularität aufweist. Mit Verkleinerung des Systems wird das Maximum immer flacher und breiter. Der Peak der Wärmekapazität ist häufig auch ein guter Indikator für die kritische Temperatur.

Interessanterweise ist auch die Peak-Position der Wärmekapazität von der Systemgröße abhängig. Das bedeutet, dass bei der Simulation eines endlichen Systems nur bedingt bzw. ungenaue Vorhersagen für die kritischen Parameter eines makroskopischen Systems möglich sind. Tatsächlich lässt sich auch mit der Simulation vergleichsweise kleiner Systeme häufig eine sehr genaue Vorhersage für die kritischen Parameter gewinnen. Dazu verwendet man eine Extrapolation bezüglich der Simulationsgröße (sog. finite size scaling). Eine effiziente Möglichkeit besteht darin, eine Observable als Funktion von $1/L$ zu zeichnen und dann zum Nullpunkt (also $L \rightarrow \infty$) zu extrapolieren. Dies ist in Abb. 8.5 demonstriert. Gerade einmal 4 Datenpunkte bei unterschiedlichen vergleichsweise geringen Systemgrößen erlauben eine Vorhersage des Resultates für die kritische Temperatur im thermodynamischen Limes, die nur um ca. 1.5% vom exakten theoretischen Wert abweicht. Die Extrapolation ist besonders erfolgreich, wenn ein analytisches Ergebnis für die Abhängigkeit der Größe von L^{-1} bekannt ist. Im vorliegenden Fall ist das einfach eine lineare Skalierung, so dass genau genommen, bereits zwei Simulationen genügen. Im allgemeinen Fall ist der Zusammenhang allerdings deutlich komplizierter und i.d.R. auch nicht analytisch bekannt (häufig unterscheidet er sich auch für verschiedene Observable). Dann ist eine numerische Extrapolation möglich, wobei das Ergebnis und die Fehlerbalken signifikant von der Qualität der Einzelmessungen abhängen.

In ähnlicher Weise lassen sich Phasenübergänge in anderen Systemen behandeln. Für Quantensysteme ist dabei klassisches Monte Carlo durch Quanten-Monte Carlo zu ersetzen. Eine Einführung zu Pfadintegral-Monte Carlo findet man in den Buchkapiteln [Filinov and Bonitz, 2006] und [Schoof et al., 2014].

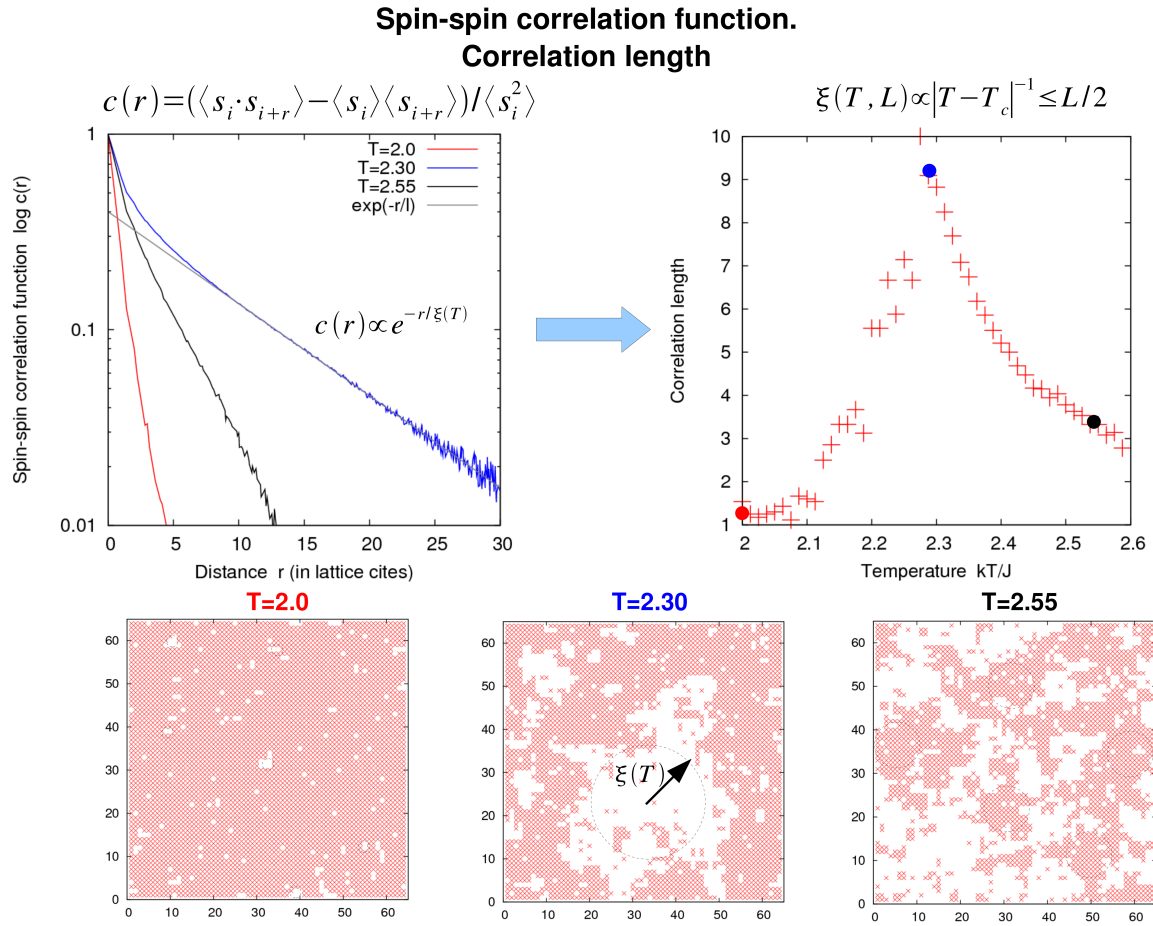


Abbildung 8.3: Temperatur-Abhängigkeit der Spin-Korrelationsfunktion (oben links) und Korrelationslänge ξ (oben rechts). Je weiter weg man vom kritischen Punkt ist, umso schneller fällt die Spin-Korrelationsfunktion ab. Am kritischen Punkt ist der Abfall sehr langsam und algebraisch, und die Korrelationslänge divergiert (im thermodynamischen Limes). In einem finiten System bleibt die Korrelationslänge auch im kritischen Punkt endlich, s. Text. Die physikalische Bedeutung der Korrelationslänge lässt sich aus den Schnappschüssen unten verstehen: ξ ist ein Maß für die mittlere Ausdehnung einzelner Domänen, also von Gebieten mit gleicher Spin-Projektion, s. gestrichelte Kreise.

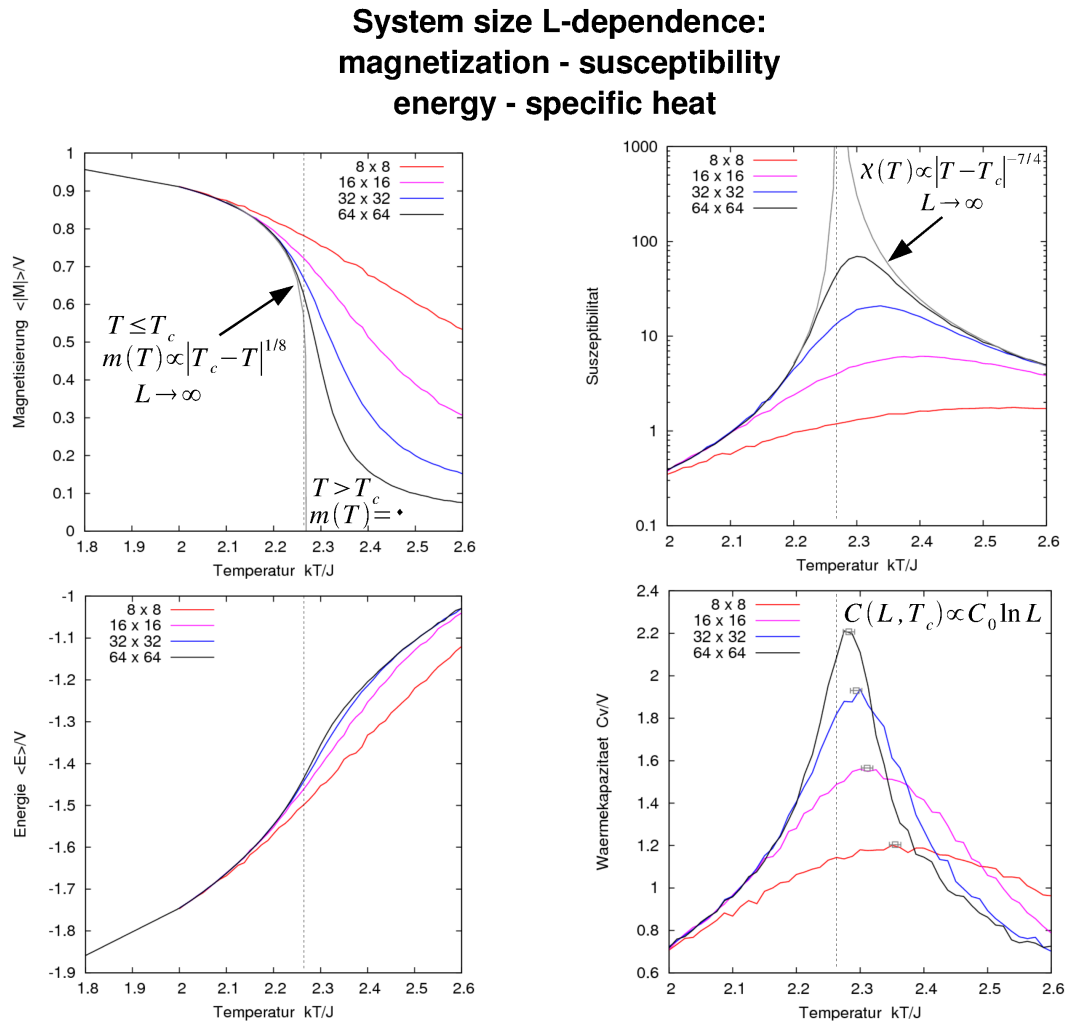


Abbildung 8.4: Abhängigkeit der Observablen von der Größe der Simulations-Box L , die zwischen $L = 8$ und $L = 64$ variiert. Senkrechte Linie: kritische Temperatur.

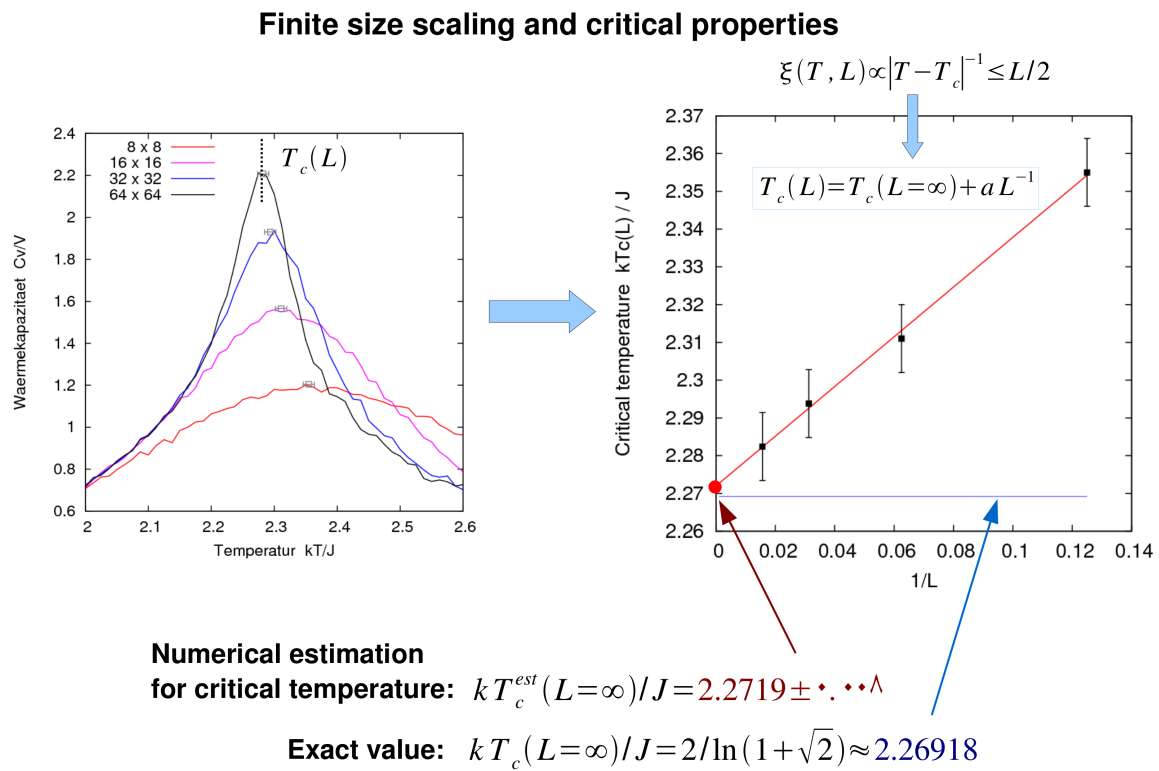


Abbildung 8.5: Finite size scaling zur Bestimmung der kritischen Temperatur in einer MC-Simulation. Die Werte für die kritische Temperatur bei einem gegebenen L werden aus der Peak-Position der Wärmekapazität (links) bestimmt.

Literaturverzeichnis

- [Andrews et al., 1997] Andrews, M. R., Townsend, C. G., Miesner, H.-J., Durfee, D. S., Kurn, D. M., and Ketterle, W. (1997). Observation of interference between two bose condensates. *Science*, 275(5300):637–641.
- [Binder, 1986] Binder, K., editor (1986). *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Springer, Berlin.
- [Binder and Heermann, 2010] Binder, K. and Heermann, D. W. (2010). *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*. Springer, Berlin, 5 edition.
- [Böning et al., 2011] Böning, J., Filinov, A., and Bonitz, M. (2011). Crystallization of an exciton superfluid. *Phys. Rev. B*, **84**:075130.
- [Bonitz, 1998] Bonitz, M. (1998). Bringt die Computer-Revolution das Ende der Statistischen Physik? Habilvortrag, unpublished.
- [Bonitz, 2016] Bonitz, M. (2016). *Quantum Kinetic Theory*. Springer, Cham, 2 edition.
- [Bonitz and (eds.), 2006] Bonitz, M. and (eds.), D. S. (2006). *Introduction to Computational Methods in Many Body Physics*. Rinton Press, Princeton.
- [Bonitz et al., 2026] Bonitz, M., Hanno, K., Daniels, K., Makait, C., Hamann, P., Vorberger, J., Moldabekov, Z., Hu, S. X., Karasiev, V., Kraus, D., Kersten, H., Joost, J.-P., Ludwig, P., and Dornheim, T. (2026). Quantum effects in plasmas. *arXiv:2604.03757*.
- [Bonitz et al., 2010a] Bonitz, M., Henning, C., and Block, D. (2010a). Complex plasmas: a laboratory for strong correlations. *Rep. Prog. Phys.*, **73**(6):066501.
- [Bonitz et al., 2010b] Bonitz, M., Horing, N., and Ludwig, P., editors (2010b). *Introduction to Complex Plasmas*. Springer.
- [Bonitz and Kordts, 2025] Bonitz, M. and Kordts, L. (2025). Ionization potential depression and Fermi barrier in warm dense matter—a first-principles approach. *Contrib. Plasma Phys.*, 65:e70001.
- [Butov et al., 2002] Butov, L. V., Lai, C. W., Ivanov, A. L., Gossard, A. C., and Chemla, D. S. (2002). Towards bose–einstein condensation of excitons in potential traps. *Nature*, 417(6884):47–52.
- [Cardy, 1996] Cardy, J. (1996). *Scaling and Renormalization in Statistical Physics*. Cambridge University Press, Cambridge.

- [Ceperley and Alder, 1980] Ceperley, D. M. and Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566–569.
- [Dalfovo et al., 1999] Dalfovo, F., Giorgini, S., Pitaevskii, L. P., and Stringari, S. (1999). Theory of bose-einstein condensation in trapped gases. *Rev. Mod. Phys.*, 71:463–512.
- [Deutsch, 1991] Deutsch, J. M. (1991). Quantum statistical mechanics in a closed system. *Phys. Rev. A*, 43:2046–2049.
- [Dornheim et al., 2018] Dornheim, T., Groth, S., and Bonitz, M. (2018). The uniform electron gas at warm dense matter conditions. *Phys. Rep.*, **744**:1 – 86.
- [Dornheim et al., 2015] Dornheim, T., Groth, S., Filinov, A., and Bonitz, M. (2015). Permutation blocking path integral Monte Carlo: a highly efficient approach to the simulation of strongly degenerate non-ideal fermions. *New J. Phys.*, **17**(7):073017.
- [Dornheim et al., 2016] Dornheim, T., Groth, S., Sjöström, T., Malone, F. D., Foulkes, W. M. C., and Bonitz, M. (2016). Ab Initio Quantum Monte Carlo Simulation of the Warm Dense Electron Gas in the Thermodynamic Limit. *Phys. Rev. Lett.*, **117**:156403.
- [Dornheim et al., 2022] Dornheim, T., Moldabekov, Z., Vorberger, J., Kählert, H., and Bonitz, M. (2022). Electronic pair alignment and roton feature in the warm dense electron gas. *Communications Physics*, **5**(1):304.
- [Durrer, 2021] Durrer, R. (2021). *The Cosmic Microwave Background*. Cambridge University Press, Cambridge.
- [Ehrenfest, 1933] Ehrenfest, P. (1933). Phasenumwandlungen im üblichen und erweiterten sinn, klassifiziert nach dem entsprechenden singularitäten des thermodynamischen potentiales. *Verh. K. Ned. Akad. Wet. Amsterdam*, 36:153–157.
- [Filinov and Bonitz, 2006] Filinov, A. and Bonitz, M. (2006). Classical and Quantum Monte Carlo. In Bonitz, M. and Semkat, D., editors, *Introduction to Computational Methods in Many Body Physics*, pages 237–350, Princeton. Rinton Press.
- [Filinov et al., 2009] Filinov, A., Ludwig, P., Bonitz, M., and Lozovik, Y. E. (2009). Effective interaction potential and superfluid–solid transition of spatially indirect excitons. *J. Phys. A: Math. Theor.*, **42**(21):214016.
- [Filinov et al., 2010] Filinov, A., Prokof’ev, N. V., and Bonitz, M. (2010). Berezinskii-Kosterlitz-Thouless Transition in Two-Dimensional Dipole Systems. *Phys. Rev. Lett.*, **105**:070401.
- [Foulkes et al., 2001] Foulkes, W. M. C., Mitas, L., Needs, R. J., and Rajagopal, G. (2001). Quantum Monte Carlo simulations of solids. *Rev. Mod. Phys.*, 73:33–83.
- [Golden and Kalman, 2000] Golden, K. I. and Kalman, G. J. (2000). Quasilocalized charge approximation in strongly coupled plasma physics. *Physics of Plasmas*, 7(1):14–32.

- [Goldenfeld, 1992] Goldenfeld, N. (1992). *Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group*. Addison-Wesley, Reading, MA.
- [Greiner et al., 1993] Greiner, W., Neise, L., and Stöcker, H. (1993). *Thermodynamik und Statistische Physik*. Verlag Harri Deutsch, 2. edition.
- [Groth et al., 2017] Groth, S., Dornheim, T., Sjoström, T., Malone, F. D., Foulkes, W. M. C., and Bonitz, M. (2017). Ab initio Exchange-Correlation Free Energy of the Uniform Electron Gas at Warm Dense Matter Conditions. *Phys. Rev. Lett.*, **119**:135001.
- [Groth et al., 2016] Groth, S., Schoof, T., Dornheim, T., and Bonitz, M. (2016). Ab initio quantum Monte Carlo simulations of the uniform electron gas without fixed nodes. *Phys. Rev. B*, **93**:085102.
- [Hunger et al., 2021] Hunger, K., Schoof, T., Dornheim, T., Bonitz, M., and Filinov, A. (2021). Momentum distribution function and short-range correlations of the warm dense electron gas: Ab initio quantum Monte Carlo results. *Phys. Rev. E*, **103**:053204.
- [Ising, 1925] Ising, E. (1925). Beitrag zur theorie des ferromagnetismus. *Z. Phys.*, 31:253–258.
- [Klaers et al., 2010] Klaers, J., Schmitt, J., Vewinger, F., and Weitz, M. (2010). Bose–Einstein condensation of photons in an optical microcavity. *Nature*, 468(7323):545–548.
- [Kremp et al., 2005] Kremp, D., Schlages, M., and Kraeft, W.-D. (2005). *Quantum Statistics of Nonideal Plasmas*. Springer, Heidelberg.
- [Landau and Binder, 2014] Landau, D. P. and Binder, K. (2014). *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, 4 edition.
- [Landau, 1937] Landau, L. D. (1937). On the theory of phase transitions. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 7:19–32. Reprinted in: Collected Papers of L. D. Landau, ed. D. ter Haar, Pergamon, 1965, pp. 193–216.
- [Mahan, 2008] Mahan, G. (2008). *Many-Particle Physics*. Springer.
- [Metropolis et al., 1953] Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H., and Teller, E. (1953). Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21:1087–1092.
- [Onsager, 1944] Onsager, L. (1944). Crystal statistics. I. A two-dimensional model with an order-disorder transition. *Phys. Rev.*, 65:117–149.
- [Pelissetto and Vicari, 2002] Pelissetto, A. and Vicari, E. (2002). Critical phenomena and renormalization-group theory. *Phys. Rep.*, 368:549–727.
- [Sachdev, 1999] Sachdev, S. (1999). *Quantum Phase Transitions*. Cambridge University Press, Cambridge.

- [Schoof et al., 2011] Schoof, T., Bonitz, M., Filinov, A., Hochstuhl, D., and Dufty, J. (2011). Configuration path integral Monte Carlo. *Contrib. Plasma Phys.*, **51**:687–697.
- [Schoof et al., 2014] Schoof, T., Groth, S., and Bonitz, M. (2014). Introduction to Configuration Path Integral Monte Carlo. In Bonitz, M., Lopez, J., Becker, K., and Thomsen, H., editors, *Complex Plasmas*, volume **82** of *Springer Ser. At., Opt., Plasma Phys.*, pages 153–194. Springer International Publishing.
- [Schoof et al., 2015] Schoof, T., Groth, S., Vorberger, J., and Bonitz, M. (2015). *Ab Initio* Thermodynamic Results for the Degenerate Electron Gas at Finite Temperature. *Phys. Rev. Lett.*, **115**:130402.
- [Srednicki, 1994] Srednicki, M. (1994). Chaos and quantum thermalization. *Phys. Rev. E*, 50:888–901.
- [Stanley, 1971] Stanley, H. E. (1971). *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Oxford University Press, Oxford.
- [Vidmar and Rigol, 2016] Vidmar, L. and Rigol, M. (2016). Generalized gibbs ensemble in integrable lattice models. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 2016(6):064007.
- [Wilson, 1972] Wilson, K. G. (1972). Feynman-graph expansion for critical exponents. *Phys. Rev. Lett.*, 28:548–551.
- [Wilson and Kogut, 1974] Wilson, K. G. and Kogut, J. (1974). The renormalization group and the ε expansion. *Phys. Rep.*, 12:75–199.