

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 Phasenraumdicke 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 $\frac{C^{3N}}{C^{3N}}$:

$$1 = \frac{1}{N!} \frac{1}{Z} \int \frac{d^{3N} r}{(2\pi\hbar)^{3N}} e^{-\beta H_r(\mathbf{r})} \frac{1}{C^{3N}} \prod_{i=1}^N \underbrace{\int dp_{i,x} e^{-\beta \frac{p_{i,x}^2}{2m}} C}_{=1} \cdot \underbrace{\int dp_{i,y} e^{-\beta \frac{p_{i,y}^2}{2m}} C}_{=1} \cdot \underbrace{\int dp_{i,z} e^{-\beta \frac{p_{i,z}^2}{2m}} C}_{=1}$$

Wir wählen die Normierung so, dass jedes 1D-Integral normiert ist und berechnen C als

$$\int_{\mathbb{R}} dp e^{-\alpha p^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{C} = \sqrt{2\pi m k_B T} \equiv p_{\text{th}}.$$

Der Impuls p_{th} wird auch als **thermischer Impuls** bezeichnet³. Wir finden also die Impulsverteilung eines Teilchens als

$$f(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}}, \quad \text{Maxwell-Verteilung}$$

²Beachte: in der Quantenmechanik ist das anders: die Beiträge kommutieren nicht, und es ist somit keine Faktorisierung möglich!

³Genau dieser Impuls geht ein in die thermische DeBroglie-Wellenlänge Λ_{th} .

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:

$$H = \sum_{i=1}^N H_i, \quad \text{mit} \quad H_i(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i), \quad \text{“Ein-Teilchen-Beitrag”}$$

$$\longrightarrow P(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \prod_{i=1}^N f(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i), \quad \text{mit} \quad f(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i) = C_V e^{-\beta H_i(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i)}.$$

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 $V \longrightarrow V + c$, 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 $\int \frac{d^3 r d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} f(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = 1$. 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

$$n(r) = C e^{-\beta V(r)},$$

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

⁴Wenn das Potential ein Minimum besitzt, ist die natürliche Wahl der Koordinaten, den Ursprung in das Minimum zu legen.

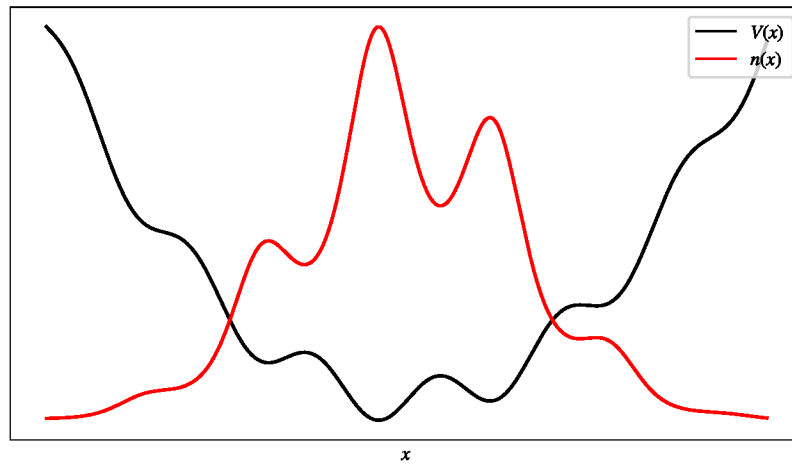


Abbildung 5.1: Die Dichteverteilung, die aus der Maxwell–Boltzmann-Verteilung folgt: Die Dichten sind erhöht bei den Potentialminima. Diese „Schwankungen“ sind stärker, je niedriger die Temperatur ist. Dieses Verhalten hatten wir bereits im Abschnitt 4.5.2 untersucht (gleiche Grafik wie in Abbildung 4.5).

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 **Gleichverteilungssatz**: Unter der Voraussetzung, dass alle Freiheitsgrade quadratisch in $H(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ eingehen⁵, liefert jeder Freiheitsgrad einen mittleren Energiebeitrag von $\frac{k_B T}{2}$.

⁵Das System befindet sich also in einem Oszillatorpotential.

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

$$\begin{aligned} \left\langle \xi_i \frac{\partial H}{\partial \xi_i} \right\rangle_k &= \frac{1}{Z^K N!} \int d^{6N} \Omega \xi_i \frac{\partial H(\Omega)}{\partial \xi_i} e^{-\beta H(\Omega)} = \\ &= \frac{1}{Z^K N!} \int d^{6N} \Omega \xi_i \left(-\frac{1}{\beta} \right) \frac{\partial}{\partial \xi_i} e^{-\beta H(\Omega)} = && \text{Nachrechnen mit Kettenregel} \\ &= \frac{k_B T}{Z^K} \underbrace{\frac{1}{N!} \int d^{6N} \Omega e^{-\beta H(\Omega)}}_{=Z^K} = k_B T && \text{Als nächstes: partielle Integration} \end{aligned}$$

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:

- 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

$$H(\Omega) = T(P) + V(R) = \sum_{k=1}^N \left\{ \frac{\mathbf{p}_k^2}{2m} + V_k(\mathbf{r}_k) \right\},$$

$$V_k(\mathbf{r}_k) = \alpha_{k_x} x_k^{m_{k_x}} + \alpha_{k_y} y_k^{m_{k_y}} + \alpha_{k_z} z_k^{m_{k_z}}.$$

Aus dem Gleichverteilungssatz folgt damit für die mittlere kinetische und potentielle Energie von Teilchen “k”:

$$\langle T_k \rangle = 3 \frac{k_B T}{2},$$

$$\langle V_k \rangle = \left\{ \frac{1}{m_{k_x}} + \frac{1}{m_{k_y}} + \frac{1}{m_{k_z}} \right\} k_B T \equiv \bar{m}_k^{-1} k_B T,$$

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.

⁶Der Begriff wurde von R. Clausius eingeführt.

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:

$$U = \frac{3}{2} N k_B T + U_{\text{int}}[w],$$

$$p = n k_B T + p_{\text{int}}[w],$$

$$\mu = k_B T \ln \chi + \mu_{\text{int}}[w],$$

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.

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 $\frac{1}{n} = v = \frac{4\pi}{3} a^3$.

- 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.

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,

$$\frac{\partial V_w}{\partial \mathbf{r}_i} = -\mathbf{F}_{iw} = +\mathbf{F}_{wi}, \quad \text{Kraft von T. } i \text{ auf die Wand,}$$

$$\langle d\mathbf{F}_{wi} \rangle = p d\mathbf{A}, \quad \text{mittlere Kraft aller Teilchen auf Flächenelement } d\mathbf{A},$$

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

⁹Hier spielt Γ die Rolle eines Ordnungsparameters.

¹⁰z.B. für Fermionen bei tiefen Temperaturen durch die Fermi-Energie, s. Abschn. 6.2.7

¹¹Eine detaillierte Einführung wird in der Vorlesung “Computersimulationen I” gegeben.

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 das Wandpotential erweitern, $H \rightarrow H + V_w$,

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \right\rangle &= 3pV + \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \frac{\partial V(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \langle \mathbf{r}_i \nabla_i w(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \rangle = \\ &= 3pV + \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \frac{\partial V(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \langle \mathbf{r}_{ij} \partial_{\mathbf{r}_{ij}} w(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \rangle, \end{aligned} \quad (5.10)$$

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

$$\begin{aligned} Z_K(T, V, N) &= \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\Lambda_{\text{th}}^{3N}} Q(T, V, N), \\ Q(T, V, N) &= \frac{1}{V^N} \int d^{3N}r e^{-\beta V_G(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}, \end{aligned} \quad (5.11)$$

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 $w_{ij} = w(r_{ij}) = w(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$.

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.

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.

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:

$$\begin{aligned} Q(T, V, N) &= \frac{1}{V^N} \int d^{3N}r \prod_{i < j} (1 + c_{ij}) = \\ &= \frac{1}{V^N} \int d^{3N}r \left\{ 1 + \sum_{i < j} c_{ij} + \mathcal{O}(c^2) \right\} = \\ &= 1 + \frac{V^{N-2} N(N-1)}{V^N} \int d^3r_i d^3r_j \{c_{ij} + \mathcal{O}(c^2)\} = \\ &= 1 + \frac{N(N-1)}{2V} \int d^3r \{c(r) + \mathcal{O}(\Gamma^2)\}, \end{aligned}$$

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

$$a(T) \equiv \int d^3r c(r) = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 c(r) \approx -4\pi\beta \int_0^\infty dr r^2 w(r), \quad (5.14)$$

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.

folgt schließlich für das Konfigurationsintegral und die Zustandssumme bei schwacher Kopplung

$$Q(T, V, N) = 1 + \frac{Nn}{2}a(T) + \mathcal{O}(\Gamma^2),$$

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda_{\text{th}}^3} \right)^N \left\{ 1 + \frac{Nn}{2}a(T) + \mathcal{O}(\Gamma^2) \right\}.$$

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