

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.

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

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

und verwenden des weiteren $S^{ST}(U_0) = S^S(U_S) + S^T(U_T)$, 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, $\rho_i^S \rightarrow \rho_i^K(T, V, N)$:

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

Dabei definieren wir die kanonische Zustandssumme Z^K als

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

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 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,

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

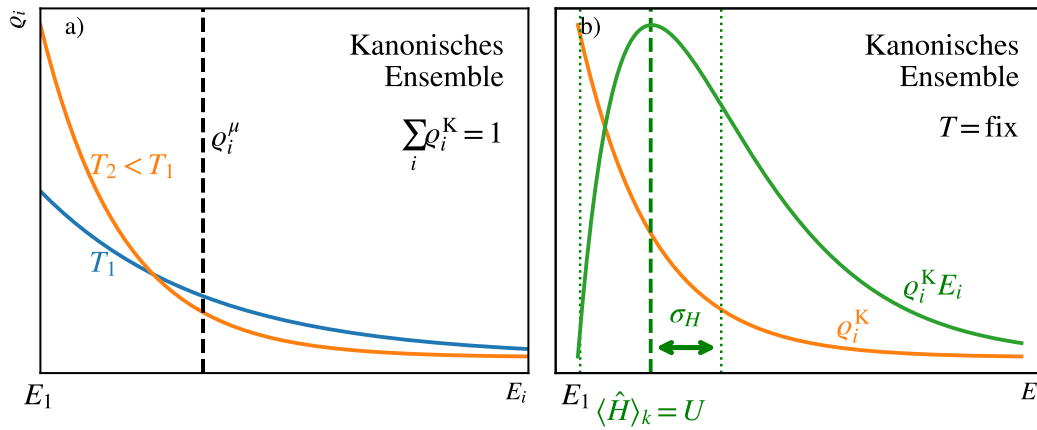


Abbildung 3.7: **Links:** Wahrscheinlichkeitsverteilung (Diagonalelemente der Dichtematrix ρ_i^K). Während im mikrokanonischen Ensemble die Energie festgehalten ist (ρ_i^μ), werden im kanonischen Ensemble alle möglichen Werte realisiert. Mit wachsender Temperatur T nimmt die Breite der Verteilung zu (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 .

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.

- (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.

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

- (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):

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

und bestätigen die erwartete Skalierung mit der Systemgröße. Die relativen Fluktuationen gehen also im thermodynamischen Limes gegen 0. Bei endlicher Teilchenzahl sind diese Fluktuationen 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

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

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.

Unsere Aufgabe ist es nun, E'_1 und N'_1 so zu 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, $\mu_1 = \mu_2 = \mu$.

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

²¹in einem endlichen System - begründen Sie das.

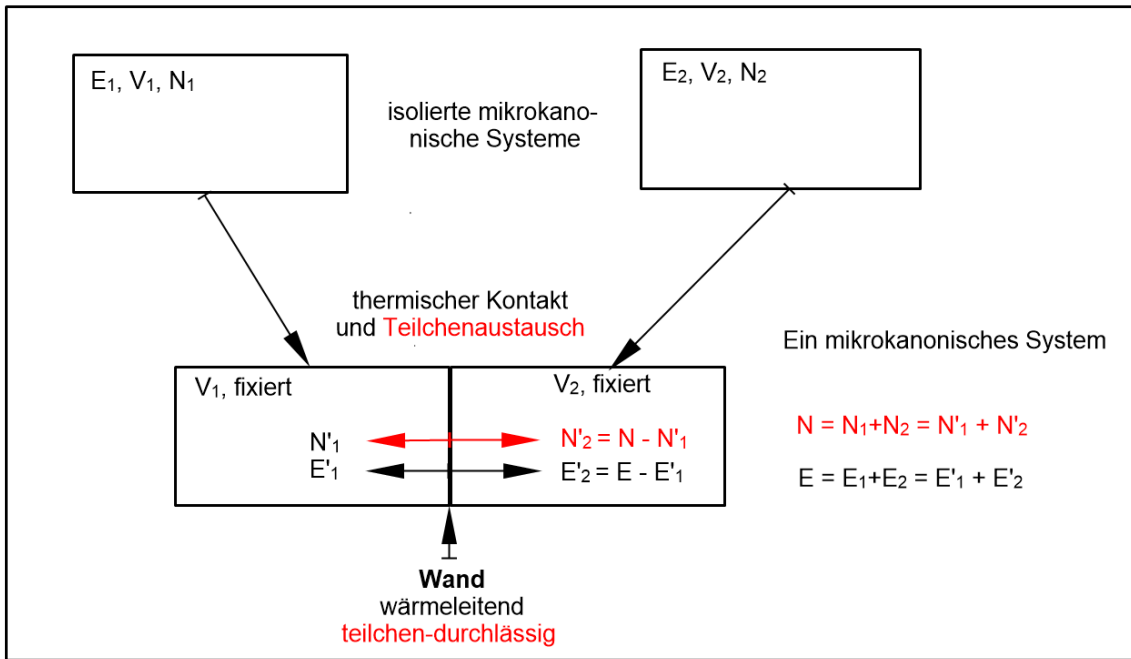


Abbildung 3.8: Zwei mikrokannische Systeme (oben) werden in thermischen Kontakt gebracht, wobei – zusätzlich zum Fall von Abb. 3.5 – auch Teilchenaustausch gestattet ist. Sie gehen in ein einheitliches mikrokannisches System über, wobei sich nur die Energie und die Teilchenzahl in den beiden Teilen ändern, 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.

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 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.

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. Daher kommutieren beide Hamiltonians.