

Thermodynamik und Statistik

gehalten von

**Prof. Dr. Uwe Brandt
im Wintersemester 1985/86
an der Universität Dortmund**

herausgegeben von Stefan Groote

Vorwort

Das vorliegende Skript faßt den Inhalt einer Vorlesung zusammen, die Professor Dr. Uwe Brandt im Wintersemester 1985/86 an der Universität Dortmund als eine der Einstiegsvorlesungen ins Hauptstudium für das fünfte Semester anbot. Sie gliedert sich in vier große Blöcke, beginnend mit der phänomenologischen Thermodynamik über die klassische Statistik zur Quantenstatistik und als Erweiterung schließlich noch die Theorie der Phasenübergänge. Roter Faden durch den Lehrstoff ist die Entropie, die unter den verschiedensten Blickwinkeln betrachtet, analysiert und neu definiert wird.

Die Vorlesung, die Professor Brandt in seiner ihm eigenen poltrigen, aber sehr liebenswerten Art hielt und die er nur in Gestalt der Rechnungen und Formeln mit teilweise winzigen Lettern an der Tafel notierte, stellte eine Herausforderung für die Zuhörerschaft und insbesondere für denjenigen dar, der nachher daraus ein Skript erstellen wollte. Und der Inhalt ging insbesondere in seinen abschließenden Kapiteln über den sonst üblichen Kanon hinaus. Die Zweitveröffentlichung dieses Skriptes (ein erstes, handgeschriebenes, machte schon nach der Vorlesung die Runde im Studierendenkreis) geschieht zugleich in dankbarer Erinnerung an diesen einmaligen Dozenten, der im vergangenen Jahr nach langer, schwerer Krankheit, die ihn schon damals zeichnete, verstarb. Jetzt, da ich dies schreibe, habe ich seine Stimme noch im Ohr und ihn selbst vor Augen, wie er uns die Thermodynamik nahezubringen versucht.

Ithaca, im September 1999

Stefan Groote*

© Eine Produktion des christlichen Buchverlages Groote & Reiß

* Institut für Physik der Johannes-Gutenberg-Universität,
Arbeitsgruppe theoretische Teilchenphysik (ThEP), 55099 Mainz

Inhaltsverzeichnis

I. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK	Seite 6
1. Die Hauptsätze der Thermodynamik	Seite 7
1.1 Innere Energie und erster Hauptsatz	Seite 7
1.2 Spezifische Wärme und Enthalpie	Seite 8
1.3 Entropie und zweiter Hauptsatz	Seite 10
1.4 Wärmeleitung und Temperatur	Seite 11
2. Thermodynamische Prozesse	Seite 12
2.1 Wärmekraftmaschinen und Wirkungsgrad	Seite 12
2.2 Wärmeleitung	Seite 13
2.3 Expansion und Druck	Seite 14
2.4 Die TdS-Gleichungen	Seite 15
2.5 Der Joule-Thompson-Effekt	Seite 18
3. Thermodynamische Potentiale	Seite 19
3.1 Die innere Energie	Seite 19
3.2 Die Enthalpie	Seite 21
3.3 Die Helmholtzsche freie Energie	Seite 21
3.4 Das Gibbs'sche Potential oder die freie Enthalpie	Seite 22
3.5 Die Maxwellrelationen	Seite 22
3.6 Das großkanonische Potential oder pV-Potential	Seite 22
3.7 Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik	Seite 23
4. Anwendungen der Thermodynamik	Seite 24
4.1 Der Osmotische Druck	Seite 24
4.2 Thermodynamik von Phasenübergängen	Seite 28
4.2.1 Die Clausius-Clapeyron-Formel	Seite 29
4.2.2 Die van der Waals'sche Zustandsgleichung	Seite 30
4.2.3 Klassifikation der Phasenübergänge	Seite 31
4.3 Chemische Reaktionen	Seite 32
4.3.1 Das Massenwirkungsgesetz	Seite 32
4.3.2 Konkurrierende Reaktionen	Seite 33
4.3.3 Die Wärmetönung	Seite 34
4.4 Die Legendre-Transformation	Seite 35
II. KLASSISCHE STATISTIK	Seite 36
5. Phasenraum, Zustand und Ensemble	Seite 36
5.1 Die Wahrscheinlichkeitsverteilung	Seite 37
5.1.1 Zeitentwicklung der Wahrscheinlichkeitsverteilung	Seite 37
5.1.2 Verteilungsfunktion einer Meßgröße	Seite 39
5.1.3 Reduzierte Verteilung	Seite 40
5.2 Das mikrokanonische Ensemble	Seite 40
5.2.1 Zustandsvolumen, Zustandsdichte und Entropie	Seite 41
5.2.2 Additivität der Entropiedefinition	Seite 42
5.3 Eine weitere Entropiedefinition	Seite 44
5.3.1 Der Gleichverteilungssatz	Seite 47
5.3.2 Grenzen des mikrokanonischen Ensembles	Seite 48

6. Das (klein)kanonische Ensemble	Seite 50
6.1 Das Prinzip des steilsten Anstiegs	Seite 51
6.2 Zusammenhang mit der Thermodynamik	Seite 52
6.3 Energieverteilung und Konfigurationsintegral	Seite 53
6.4 Spezialfälle für die Zustandssumme	Seite 55
6.4.1 Das freie Teilchen	Seite 56
6.4.2 Die barometrische Höhenformel	Seite 56
6.4.3 Geladene Teilchen im Magnetfeld	Seite 57
7. Das großkanonische Ensemble	Seite 58
7.1 Gemeinsamkeiten der verschiedenen Ensembles	Seite 59
7.2 Entropie als Funktional der Verteilung	Seite 61
7.2.1 Mikrokanonisches Ensemble	Seite 62
7.2.2 Kleinkanonisches Ensemble	Seite 62
7.2.3 Großkanonisches Ensemble	Seite 63
7.2.4 Eindeutigkeit der Verteilungsfunktion	Seite 63
7.3 Kombinatorische Herleitung der Entropie	Seite 64
7.4 Das magnetische Moment	Seite 66
7.5 Wechselwirkende Systeme und Clusterentwicklung	Seite 68
III. QUANTENSTATISTIK	Seite 71
8. Begriffe aus der Quantenmechanik	Seite 71
8.1 Der Dichteoperator	Seite 72
8.2 Operatoren und Eigensysteme	Seite 74
8.3 Die Entropie	Seite 75
8.4 Eindeutigkeitsbeweis und Jensensche Ungleichung	Seite 76
8.5 Bewegungsgleichungen	Seite 77
8.6 Wechselwirkungsfreie Teilchen	Seite 78
8.7 Besetzungszahldarstellung	Seite 79
9. Fermionen und Bosonen	Seite 81
9.1 Das Modell freier Fermionen	Seite 82
9.1.1 Die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials	Seite 83
9.1.2 Die Temperaturabhängigkeit des großkanonischen Potentials ..	Seite 87
9.1.3 Entropie und spezifische Wärme	Seite 89
9.2 Weiße Zwerge	Seite 89
9.2.1 Nichtrelativistischer Grenzfall	Seite 91
9.2.2 Ultrarelativistischer Grenzfall	Seite 92
9.3 Modelle freier Bosonen	Seite 92
9.3.1 Photonen	Seite 93
9.3.2 Phononen und Einsteinsches Modell	Seite 95
9.3.3 Phononenmodell nach Debye	Seite 96
9.4 „Echte“ Bosonen	Seite 97
9.4.1 Bosekondensation	Seite 97
9.4.2 Die Situation der Potentiale	Seite 99
9.4.3 Die Entropie	Seite 100
9.4.4 Die spezifische Wärme	Seite 102
9.5 Rekapitulation	Seite 103

U. Brandt Seite 5

IV. SYSTEME MIT PHASENÜBERGÄNGEN Seite 104

10. Das Ising-Modell Seite 105

10.1 Konstruktion des Ising-Modells Seite 106

10.1.1 Vergleich mit dem Gittergas Seite 107

10.1.2 Das wechselwirkungsfreie Ising-Modell Seite 108

10.1.3 Das wechselwirkungsfreie Gittergas Seite 109

10.2 Die Molekularfeldnäherung Seite 110

10.2.1 Ferromagnetismus und spontane Magnetisierung Seite 110

10.2.2 Die freie Energie des Ising-Modells Seite 114

10.2.3 Das Gibbs'sche Potential des Ising-Modells Seite 116

10.2.4 Die spezifische Wärme des Ising-Modells Seite 117

10.2.5 Die Suszeptibilität des Ising-Modells Seite 118

10.2.6 Das Phasenverhalten des Ising-Modells Seite 119

10.2.7 Die Korrelationsfunktion Seite 120

11. Landaus Theorie der Phasenübergänge Seite 123

11.1 Die Minimalitätsbedingung Seite 123

11.2 Kritische Exponenten Seite 124

11.2.1 Die kritische Isotherme Seite 125

11.2.2 Die spontane Magnetisierung Seite 125

11.2.3 Die Suszeptibilität Seite 125

11.2.4 Die spezifische Wärme Seite 125

11.2.5 Einige Bemerkungen Seite 126

11.3 Die Skalenhypothese Seite 126

11.3.1 Die kritische Isotherme Seite 127

11.3.2 Die spontane Magnetisierung Seite 127

11.3.3 Die Suszeptibilität Seite 127

11.3.4 Die spezifische Wärme Seite 128

11.3.5 Das Skalenverhalten der Landauschen Theorie Seite 128

11.3.6 Experimenteller Nachweis der Skalenhypothese Seite 129

11.4 Die Ginzburg-Landausche Theorie Seite 129

11.4.1 Eine Theorie inhomogener Felder Seite 129

11.4.2 Minimierung bezüglich der Magnetisierung Seite 131

11.4.3 Bemerkung zur geschichtlichen Entwicklung Seite 134

11.5 Die Renormierungstheorie Seite 135

11.5.1 Die Wilsonsche Vermutung Seite 136

11.5.2 Orts- und Impulsraumrenormierung Seite 136

11.5.3 Beispiel des eindimensionalen Ising-Modells Seite 137

11.5.4 Fixpunkt und Konvergenz Seite 139

11.5.5 Herleitung der Skalenhypothese Seite 140

11.5.6 Abschließende Bemerkungen Seite 141

Stichwortverzeichnis Seite 142

I. Phänomenologische Thermodynamik

Wir betrachten in diesem Teil *Systeme im Gleichgewicht*. Dabei kann mit dem „System“ eine Vielzahl von Teilchen, aber auch ein Feld gemeint sein. Diese Systeme beschreiben wir durch eine möglichst geringe Anzahl von *Zustandsvariablen* (wie Volumen V , Druck p oder Temperatur T), die einen *Zustandsraum* aufspannen. Für ein System im Gleichgewicht bleiben diese Variablen zeitlich konstant, ein solches System wird also repräsentiert durch einen Punkt im Zustandsraum. Die Zustandsvariablen sind allerdings nicht ganz unabhängig voneinander, es bestehen Abhängigkeiten in Form der *Zustandsgleichungen*

$$f(p, V, T, \dots) = 0 \quad (1.1)$$

zwischen diesen Variablen. Solche Gleichungen beschreiben *Zustandsflächen*, also Hyperflächen im Zustandsraum. Ein Beispiel für eine Zustandsgleichung ist die Gasgleichung des idealen Gases, $pV - Nk_B T = 0$. Nichtgleichgewichtszustände können nur schwer behandelt werden, da nicht klar ist, welche Zustandsvariablen zusätzlich zur Beschreibung herangezogen werden müssen.

Im Folgenden recht häufig benutzt werden wird der Begriff des *vollständigen Differentials*. Wir wollen es daher hier kurz vorstellen. Ein *Differential* ist definiert als Linearkombination der Koordinatendifferentiale im \mathbb{R}^n ,

$$dF := f_1(x_1, \dots, x_n)dx_1 + \dots + f_n(x_1, \dots, x_n)dx_n, \quad (1.2)$$

wobei für einen Weg mit der Parameterdarstellung $(x_1(\lambda), \dots, x_n(\lambda))^T$ gilt:

$$\frac{dF}{d\lambda} = \sum_{\nu=1}^n f_\nu(x_1(\lambda), \dots, x_n(\lambda)) \frac{dx_\nu}{d\lambda}. \quad (1.3)$$

Ein vollständiges Differential hat nun die Eigenschaft, daß es sich als *totales Differential* einer *universellen Funktion* \hat{F} schreiben läßt,

$$F(\lambda) := \hat{F}(x_1(\lambda), \dots, x_n(\lambda)) \quad \Rightarrow \quad \frac{dF}{d\lambda} = \sum_{\nu=1}^n \frac{\partial \hat{F}}{\partial x_\nu} \frac{dx_\nu}{d\lambda}. \quad (1.4)$$

Die *Zustandsfunktionen* sind solche universellen Funktionen. Durch Vergleich mit Gleichung (1.3) erhalten wir $f_\nu = \partial \hat{F} / \partial x_\nu$. Dann gilt nach dem Satz von Schwarz

$$\frac{\partial f_\nu}{\partial x_\mu} = \frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial x_\mu \partial x_\nu} = \frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial x_\nu \partial x_\mu} = \frac{\partial f_\mu}{\partial x_\nu}. \quad (1.5)$$

Diese Gleichung, als Bedingung an die f_ν aufgefaßt, ist aber gleichzeitig auch notwendige Bedingung dafür, daß sich ein Differential der Form (1.2) durch eine universelle Funktion \hat{F} beschreiben läßt. Sie wird als *Integrabilitätsbedingung* bezeichnet und ist hinreichend, wenn sie in einem einfach zusammenhängenden Gebiet des Raumes \mathbb{R}^n gilt.

1. Die Hauptsätze der Thermodynamik

1.1 Innere Energie und erster Hauptsatz

Wir betrachten zunächst ein *thermisch isoliertes System*. Um Unklarheiten zu vermeiden, definieren wir dieses System durch die nachfolgend beschriebenen Eigenschaften. Später werden wir sehen, daß es sich dabei um ein System handeln wird, welches mit seiner Umgebung keine Wärme austauscht. Ein solches System gehe nun von einem Zustand A in einen anderen Zustand B über, bewege sich also von einem Punkt des Zustandsraums zu einem anderen. Leistet das System auf diesem Wege *Arbeit* W , so ist diese nur von A und B , nicht jedoch vom eingeschlagenen Weg im Zustandsraum abhängig. Gleichbedeutend damit können wir im Zustandsraum eine Funktion $U(p, V, T, \dots)$ definieren, für die gilt

$$U(B) - U(A) = -W \quad (U(A) := U(p_A, V_A, T_A, \dots)). \quad (1.6)$$

Diese Funktion nennen wir *innere Energie*. Differentiell lautet diese Gleichung (mit U als universeller Funktion)

$$dU = -dW. \quad (1.7)$$

Die innere Energie eines zusammengesetzten Systems ist additiv. Wir betrachten ein solches aus zwei räumlichen Bereichen zusammengesetztes System, das als ganzes abgeschlossen sei. Experimentell finden wir jedoch, daß bei unterschiedlichen Zuständen der Einzelsysteme die Gleichung (1.7) nicht mehr für jedes einzelne erfüllt ist. Daher führen wir als neue Energieform die *Wärme* Q ein, die von dem einen System abgegeben und vom anderen aufgenommen wird und die gerade den Fehler in der Energiebilanz der Einzelsysteme ausgleicht. Wie diese Wärme gerechnet wird, hängt ganz davon ab, wie die beiden anderen Größen, insbesondere also die Arbeit, definiert sind. Wir erweitern so Gleichung (1.7) und gelangen zum *ersten Hauptsatz der Thermodynamik*,

$$dU = dQ - dW. \quad (1.8)$$

Als *Arbeit* gelte im Folgenden nur die *mechanische Arbeit*. Es ist

$$dW = F \cdot ds = \frac{F}{A} \cdot A ds = p dV \quad (1.9)$$

(vgl. Abbildung 1.1 links). Daraus ergibt sich

$$dU = dQ - p dV. \quad (1.10)$$

Die Wärme ist im Gegensatz zur inneren Energie keine Zustandsfunktion, dQ also kein vollständiges Differential. Wir wissen zwar, daß Wärmezufuhr eine Temperaturerhöhung bewirkt, was sich ausdrückt durch

$$\Delta Q = C \cdot \Delta T \quad (C \text{ ist die } \textit{spezifische Wärme}). \quad (1.11)$$

Jedoch ist diese Temperaturerhöhung stark abhängig vom Weg, der im Zustandsraum eingeschlagen wird. So unterscheiden wir später zwischen der spezifischen Wärme bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen. Auch andere Variablen wie ein möglicherweise vorhandenes Magnetfeld können konstant zu halten sein.

1.2 Spezifische Wärme und Enthalpie

Wir haben gleich zu Anfang betont, daß die Zustandsvariablen nicht unabhängig voneinander sind, sondern über die Zustandsgleichungen miteinander zusammenhängen. Zustandsfunktionen sind also strenggenommen Funktionen auf den Zustandsflächen. Welche rechnerischen Konsequenzen ergeben sich daraus, daß wir auf diesen Zustandsflächen rechnen? Die Zustandsflächen erlauben es zumindest lokal, eine Zustandsvariable durch die übrigen Variablen auszudrücken. Diese sind nunmehr unabhängig. Betrachten wir zunächst die innere Energie als Funktion von Temperatur und Volumen, so erhalten wir

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV. \quad (1.12)$$

Bei den partiellen Ableitungen wird die jeweils anderen Größen festgehalten. Dies drücken wir mit dem Senkrechtstrich aus. Vergleichen wir dies mit Gleichung (1.10), so erhalten wir für die Wärme

$$dQ = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right) dV. \quad (1.13)$$

Bewegen wir uns nun entlang eines Weges im Zustandsraum, auf dem sich das Volumen nicht ändert, so ist

$$dQ = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT = C_V dT, \quad \text{also} \quad C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V. \quad (1.14)$$

Als Proportionalitätskonstante erhalten wir die *spezifische Wärme bei konstantem Volumen*, C_V . Um die *spezifisch Wärme bei konstantem Druck*, C_p zu bestimmen, betrachten wir die innere Energie nun als Funktion von Temperatur und Druck. Das Volumen wird nun auch eine Funktion dieser beiden Größen, wir erhalten

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T dp = dQ - p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dT - p \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T dp = dQ - p dV \quad (1.15)$$

oder

$$dQ = \left(\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right) dT + \left(\left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T + p \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \right) dp. \quad (1.16)$$

Für konstanten Druck ergibt sich

$$C_p = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{\partial}{\partial T} (U + pV) \right|_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p. \quad (1.17)$$

Wir haben damit sogleich eine neue Zustandsfunktion definiert, die *Enthalpie*

$$H := U + pV. \tag{1.18}$$

Um innere Energie, Enthalpie und spezifische Wärme für ein ideales Gas mit der Zustandsgleichung $pV = Nk_B T$ zu berechnen, machte Louis Joseph Gay-Lussac folgendes Experiment (Abbildung 1.1 Mitte): Zwei luftgefüllte Zylinder sind durch ein dünnes Rohr miteinander verbunden. Dieses kann durch einen Hahn verriegelt werden. Nun wird der eine Zylinder leergepumpt und die Anordnung in ein Wasserbad gelegt, dessen Temperatur gemessen wird. Nach Öffnen des Hahns und dem Einstellen des Gleichgewichtes stellt sich heraus, daß die Temperatur sich nicht geändert hat, also keine Wärme mit dem Wasserbad ausgetauscht wurde. Auch Arbeit wurde nicht an dem Wasserbad verrichtet. Daher muß die innere Energie des Gases konstant geblieben sein, obwohl sich das Gasvolumen verdoppelt hat.

Gay-Lussac schloß daraus, daß die innere Energie eines idealen Gases nicht vom Volumen abhängig sein kann (vorausgesetzt, man kann Luft näherungsweise als ideales Gas ansehen!). Ferner stellte sich auch C_V als nicht von der Temperatur abhängig heraus. Damit ließ sich die innere Energie durch Integrieren der Gleichung

$$\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = C_V \tag{1.19}$$

bestimmen,

$$\begin{aligned} U(T, V) &= C_V T + \text{konstant} \quad \Rightarrow \\ H(T, V) &= U(T, V) + pV = C_V T + pV + \text{konstant}. \end{aligned} \tag{1.20}$$

Zur Berechnung von C_p schreiben wir die Enthalpie als Funktion von Temperatur und Druck,

$$\begin{aligned} H(T, p) &= C_V T + pV(T, p) + \text{konstant} = (C_V + Nk_B)T + \text{konstant} \quad \Rightarrow \\ C_p &= \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p = C_V + Nk_B. \end{aligned} \tag{1.21}$$

Schließlich läßt sich der erste Hauptsatz der Thermodynamik in folgendem *Merksatz* zusammenfassen:

Erster Hauptsatz der Thermodynamik:

Die Existenz einer Zustandsfunktion U , auch innere Energie genannt, ist äquivalent damit, daß kein Perpetuum mobile erster Art existiert.

1.3 Entropie und zweiter Hauptsatz

Für den Charakter einer Zustandsänderung, also den Übergang zwischen zwei Zuständen, unterscheiden wir zwei Fälle:

- Die Zustandsänderung ist *reversibel*, läßt sich also zeitlich umkehren, ohne daß sich die Umgebung ändert, oder
- die Zustandsänderung ist *irreversibel*.

Physikalische Prozesse, die wir beobachten, sind normalerweise irreversibel, doch nähern sie sich meist die Reversibilität in hohem Maße.

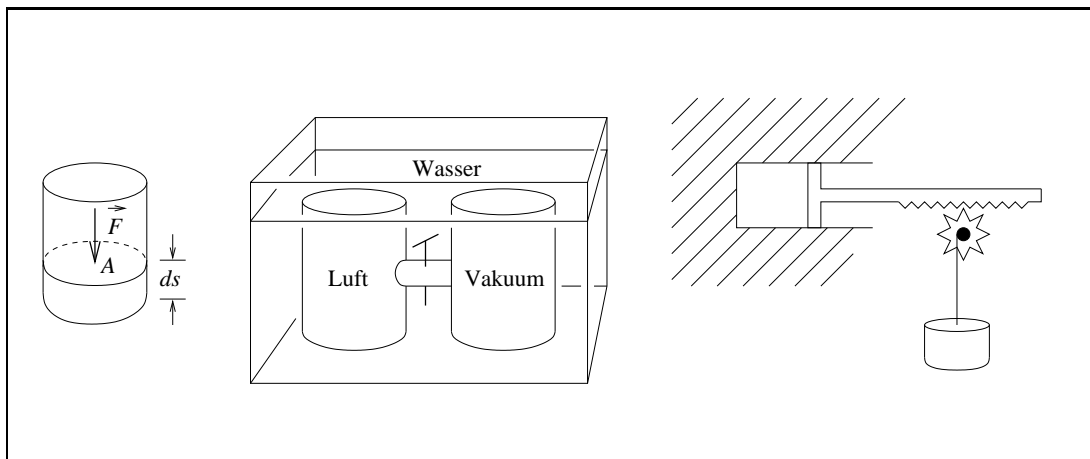


Abb. 1.1 Arbeit am Kolben, Gay-Lussacsches Experiment und eine Abwandlung

Beispiel für eine irreversible Zustandsänderung ist das bereits oben vorgestellte Gay-Lussacsche Experiment. In einer in Abbildung 1.1 rechts gezeigten Abwandlung dieses Experimentes verbinden wir die Expansion des Gases mit einer Energiespeicherung. Das System nimmt von der Umgebung Wärme auf und verrichtet Arbeit. Die Zustandsänderung wird so annähernd reversibel. Schwierigkeiten macht uns die offensichtliche Volumenabhängigkeit der inneren Energie, die gespeichert wird. Die Volumenabhängigkeit der inneren Energie galt jedoch nur für konstante Temperatur, die hier nicht gegeben ist.

Die Unterteilung in reversible und irreversible Zustandsänderungen ermöglicht es uns, den Zustandsraum in *Äquivalenzklassen* aufzuteilen. Zustände, zwischen denen reversible Übergänge möglich sind, sollen zu derselben Äquivalenzklasse gehören. Diese Äquivalenzklassen bilden eine Hyperebenenschar im Zustandsraum, und es läßt sich eine Zustandsfunktion S finden, die auf jeder solchen Hyperebene einen konstanten Wert annimmt.

Wir wollen einmal ausschließen, daß diese Ebenen durch „Löcher“ und „Risse“ gespalten sind. Solche treten dann auf, wenn bestimmte Bereiche des Zustandsraumes vom System nicht erreicht werden können. Sind die Ebenen also zusammenhängend, so läßt sich ein Größenvergleich für die Zustandsfunktion definieren. Es gilt dann nämlich $S(A) < S(B)$, wenn der Übergang von A nach B einer irreversiblen Zustandsänderung entspricht, während der Übergang von B nach A nicht möglich ist. Die Zustandsfunktion S ist dann bestimmt

bis auf die Konstanten α und β der Transformation

$$S \rightarrow \alpha S + \beta. \tag{1.22}$$

Betrachten wir das obige Beispiel, so stellen wir fest, daß die Zustandsfunktion S additiv ist. Denn die Expansion des Gases wie auch das Abrollen des Zahnrades sind irreversibel, während der Gesamtprozeß reversibel ist. Die so konstruierte Zustandsfunktion S nennen wir *Entropie*.

Für ein *abgeschlossenes System*, also ein thermisch isoliertes System ohne Zu- oder Abfuhr von Arbeit, können nur reversible oder irreversible Prozesse auftreten, die Entropie kann also höchstens steigen. Daraus folgt, daß der Zustand größter Entropie einen Gleichgewichtszustand des Systems darstellen muß. Beispiel für diese Gleichgewichtseinstellung ist eine reibende Wand zwischen zwei Gasvolumina, die zur Ruhe kommt. Daß dieser Zustand der einzige Gleichgewichtszustand ist, dies ist, obwohl anschaulich klar, nicht zu beweisen. Daher führen wir dies als Axiom an.

Zur Bestimmung des Gleichgewichtszustandes eines *zusammengesetzten Systems* können wir die einzelnen Gleichgewichte entkoppelt betrachten und die Systeme danach zum Gesamtsystem zusammenfügen. Zum Beispiel wird sich der Druck in zwei Kammern, die durch ein dünnes Rohr miteinander verbunden sind, einzeln rasch einstellen, während sich der Druckausgleich über das Rohr nur langsam vollzieht.

1.4 Wärmeleitung und Temperatur

Die *Wärmeleitung* ist eine irreversible Zustandsänderung, in der die Entropie steigt. Dieser Anstieg kann zur Definition der *Temperatur* T herangezogen werden. Ein Körper soll kälter als ein anderer heißen, wenn er von diesem anderen Wärme aufnimmt. Diese Definition entspricht übrigens der späteren Definition des Drucks durch die spontane Verschiebung einer Trennwand. Doch betrachten wir den Vorgang, der sich beim Wärmeaustausch zwischen zwei Teilsystemen abspielt, genauer. Die innere Energie des Gesamtsystems ändert sich wegen der Abgeschlossenheit dieses Gesamtsystems nicht, die Änderung der einzelnen inneren Energien ist daher gleich dem Wärmeübertrag,

$$U = U_1 + U_2, \quad dU = 0 \quad \Rightarrow \quad dU_2 = -dU_1 = dQ > 0, \tag{1.23}$$

d.h. System 1 gibt an System 2 die Wärmemenge dQ ab. Die Entropie des Gesamtsystems setzt sich additiv aus dem Entropien der Teilsysteme zusammen, $S = S_1(U_1, V_1) + S_2(U_2, V_2)$. Die Volumina V_1 und V_2 ändern sich bei diesem Prozeß nicht, daher ergibt sich

$$\begin{aligned} 0 < dS &= \left. \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right|_{V_1} dU_1 + \left. \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right|_{V_2} dU_2 = \left(-\left. \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right|_{V_1} + \left. \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right|_{V_2} \right) dQ \\ &\Rightarrow \frac{\partial S_1}{\partial U_2} < \frac{\partial S_2}{\partial U_2}. \end{aligned} \tag{1.24}$$

Vergleicht man dies mit $T_1 > T_2$, so kann man, falls die partiellen Ableitungen positiv sind, die Temperatur T definieren durch

$$\frac{1}{T} := \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V. \quad (1.25)$$

Äquivalent zur Existenz der Entropie ist der ...

Zweite Hauptsatz der Thermodynamik:
 „Es gibt kein Perpetuum mobile der zweiten Art“

Damit ist gemeint, daß es keine Maschine geben kann, deren einziger Zweck es ist, Wärme in Arbeit zu verwandeln. Denn mit dieser Arbeit könnte ein Siedestab betrieben werden, der das wärmere Reservoir erwärmen würde, womit effektiv Wärme vom kälteren zum wärmeren Reservoir flösse.

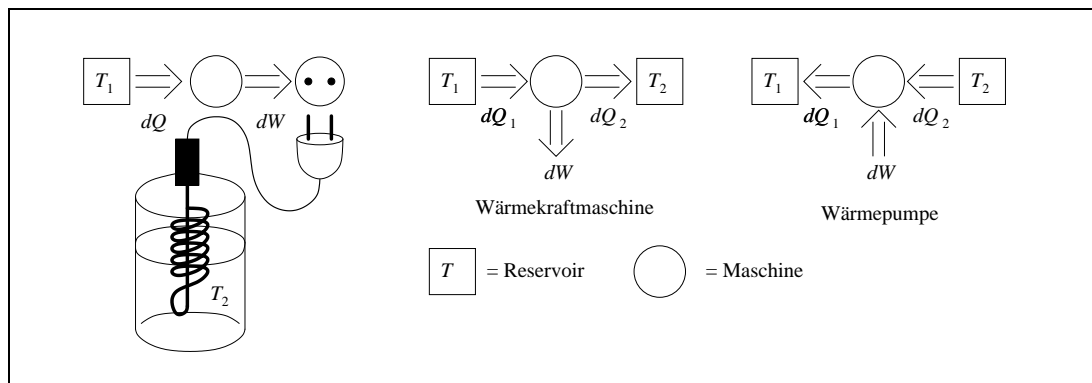


Abb. 1.2 Perpetuum mobile zweiter Art, Wärmekraftmaschine und Wärmepumpe

2. Thermodynamische Prozesse

2.1 Wärmekraftmaschinen und Wirkungsgrad

In Abbildung 1.3 Mitte ist das Prinzip einer *Wärmekraftmaschine* dargestellt. Nach dem ersten Hauptsatz gilt für eine solche Maschine $dQ_1 = dQ_2 + dW$, nach dem zweiten Hauptsatz $dS \geq 0$. Die innere Energie der durch ihre Temperatur charakterisierten Reservoirre T_1 und T_2 kann nur durch Wärmeab- und -zufuhr geändert werden,

$$dQ_1 = -dU_1, \quad dQ_2 = dU_2. \quad (2.1)$$

Man erhält

$$0 \leq dS = dS_1 + dS_2 = \left. \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right|_{V_1} (-dQ_1) + \left. \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right|_{V_2} dQ_2 = -\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2}. \quad (2.2)$$

Mittels des ersten Hauptsatzes eliminieren wir dQ_2 und erhalten

$$0 \leq -\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_1 - dW}{T_2} = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)dQ_1 - \frac{1}{T_2}dW$$

$$\Leftrightarrow dW \leq dQ_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) = dQ_1 \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1}\right). \quad (2.3)$$

Als *Wirkungsgrad* η bezeichnet man nun das Verhältnis der gewonnenen Arbeit zur eingeflossenen Wärme (beachte, daß die austretende Wärme (Abwärme) nicht berücksichtigt ist),

$$\eta = \frac{dW}{dQ_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta_{\max} \quad \text{für } T_1 > T_2. \quad (2.4)$$

Dabei steht das Gleichheitszeichen für den reversiblen, das Kleinerzeichen für den irreversiblen Prozeß.

Bei der *Wärmepumpe* ist der Prozeß gerade umgekehrt (vgl. dazu Abbildung 1.3 rechts). Es wird Arbeit ins System hineingesteckt, um Wärme vom kälteren ins wärmere Reservoir zu pumpen. Hier eliminieren wir unter Ausnutzung des ersten Hauptsatzes dQ_2 und erhalten

$$dQ_1 \leq dW \frac{T_1}{T_1 - T_2}. \quad (2.5)$$

Der Wirkungsgrad ist entsprechend anders definiert,

$$\eta = \frac{dQ_1}{dW} \leq \frac{T_1}{T_1 - T_2}. \quad (2.6)$$

Für $T_1 = 300K$ und $T_2 = 280K$ ergibt sich ein maximaler Wirkungsgrad der Wärmepumpe von $\eta_{\max} = 15$. Wir können die Wärmepumpe auch als Kühlung für das Reservoir T_2 auffassen. Dann ist

$$dQ_2 \leq dW \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad \Rightarrow \quad \eta \leq \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (2.7)$$

2.2 Wärmeleitung

Aus der Definition der Temperatur in Gleichung (1.25) folgt unmittelbar

$$dS = \frac{1}{T}dU, \quad (2.8)$$

sofern äußere Parameter wie das Volumen V , die Magnetisierung \vec{M} oder die Polarisation \vec{P} konstant gehalten werden. Mit der Konstanz des Volumens verschwindet aber auch die Arbeit, so daß wir nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik für $dW = 0$ auch

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (2.9)$$

schreiben können. Auch bei konstant gehaltenem Wärmeinhalt, also für $dQ = 0$, steigt die Entropie an. Bewegen wir uns im durch die Wärme und die Arbeit aufgespannten Zustandsraum von einem Punkt A zu einem Punkt B , so kann dieser Weg zerlegt werden in Teilstücke, auf denen jeweils entweder keine Arbeit oder keine Wärme übertragen wird. Insgesamt ergibt sich damit

$$S(B) - S(A) = \int_A^B dS \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}. \quad (2.10)$$

Das Gleichheitszeichen steht, falls die Arbeit reversibel geleistet wurde. $1/T$ fungiert als *integrierender Faktor*. Als Anwendung betrachten wir einen Wärmeleitungsvorgang. Mit konstanten Volumina und $T_1 > T_2$ ist

$$dS = \frac{\partial S_1}{\partial U_1}(-dQ) + \frac{\partial S_2}{\partial U_2}dQ \geq 0. \quad (2.11)$$

Der Gleichgewichtszustand ist dann erreicht, wenn S maximal geworden ist. Notwendige Bedingung dafür ist also

$$dS = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} - \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right) dQ = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) dQ = 0 \quad \Leftrightarrow \quad T_1 = T_2 \quad \text{oder} \quad \left. \frac{\partial S}{\partial Q} \right|_V = 0. \quad (2.12)$$

Ist weiterhin an dieser Stelle $\partial^2 S / \partial Q^2 \leq 0$, so existiert dort tatsächlich ein Maximum der Entropie. Wir überprüfen dies:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 S}{\partial Q^2} \right|_V &= \frac{\partial}{\partial Q} \left(\frac{\partial S}{\partial Q} \right)_V = \frac{\partial}{\partial Q} \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_1, V_2} = \frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial U_2^2} \stackrel{?}{\leq} 0 \quad (2.13) \\ \Leftrightarrow \quad \left(\frac{\partial}{\partial U_1} \left(\frac{1}{T_1} \right)_{V_1} + \frac{\partial}{\partial U_2} \left(\frac{1}{T_2} \right)_{V_2} \right)_{T_1=T_2=T} &= -\frac{1}{T^2} \left(\left. \frac{\partial T_1}{\partial U_1} \right|_{V_1} + \left. \frac{\partial T_2}{\partial U_2} \right|_{V_2} \right)_{T_1=T_2=T}. \end{aligned}$$

Wir erinnern uns an $\partial U(T, V) / \partial T|_V = C_V$, also $\partial T / \partial U|_V = 1/C_V$ und erhalten

$$-\frac{1}{T^2} \left(\left. \frac{\partial T_1}{\partial U_1} \right|_{V_1} + \left. \frac{\partial T_2}{\partial U_2} \right|_{V_2} \right)_{T_1=T_2=T} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{1}{C_{V_1}} + \frac{1}{C_{V_2}} \right) \leq 0. \quad (2.14)$$

Letzteres gilt, da nach Messungen die spezifische Wärme stets positiv ist.

2.3 Expansion und Druck

Als nächstes betrachten wir im Vergleich das frei expandierende ideale Gas im Gay-Lussacschen Versuch (Abbildung 1.1) und ein ideales Gas, das ebenfalls isotherm, aber reversibel expandiert. Da bei einem idealen Gas die innere Energie nicht vom Volumen abhängt, jedoch Arbeit geleistet wurde, muß im zweiten Fall auch Wärme aufgenommen worden sein. Die geleistete Arbeit können wir mit Hilfe der Gasgleichung berechnen,

$$\Delta W = \int_{V_0}^{V_1} p(V) dV = Nk_B T \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V} = Nk_B T \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right). \quad (2.15)$$

Wegen $\Delta U = 0$ ist nach dem ersten Hauptsatz

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W = Nk_B T \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right), \quad (2.16)$$

was zu einer Entropiezunahme

$$\Delta S_{\text{Gas}} = \frac{\Delta Q}{T} = Nk_B \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right) \quad (2.17)$$

führt. Das Wärmebad liefert diese Wärmemenge bei gleichbleibender Temperatur, erfährt also eine Entropieerniedrigung um denselben Betrag, die Gesamtentropie ändert sich nicht.

Da sich beim irreversiblen Gay-Lussacschen Prozeß der Endzustand in allen Zustandsgrößen nicht vom eben beschriebenen Prozeß unterscheidet und die Entropie eine Zustandsfunktion ist, können wir ihre Zunahme für das Gas hier als gleich ansehen. Dagegen gibt das Wärmebad keine Wärme an das System ab, die Entropie steigt daher insgesamt an.

Um schließlich noch den *Druck* mit der inneren Energie in Verbindung zu bringen, betrachten wir ein abgeschlossenes System mit einer verschiebbaren Trennwand. Aufgrund der Konstruktion ist $V_1 + V_2 = V = \text{konstant}$, also $dV_1 = -dV_2$. Die innere Energie des Gesamtsystems ändert sich nicht. Gleichgewichtszustand ist derjenige mit maximaler Entropie. Aus der Anschauung wissen wir, daß dann der Druckausgleich zwischen beiden Kammern hergestellt ist. Damit ist mit $\Delta S = 0$

$$0 = \Delta U = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S \Delta V + \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V \Delta S = \left(\left. \frac{\partial U_1}{\partial V_1} \right|_{S_1} - \left. \frac{\partial U_2}{\partial V_2} \right|_{S_2} \right) dV_1 = 0. \quad (2.18)$$

Eine sinnvolle Definition des Drucks ist damit gegeben durch

$$p := \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S. \quad (2.19)$$

2.4 Die TdS-Gleichungen

Allgemein ist, wie eben zwischenzeitig hingeschrieben,

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S dV + \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V dS. \quad (2.20)$$

Aus Gleichung (1.25) und der Form $T = \partial U / \partial S|_V$ und Gleichung (2.19) ergibt sich dann der Ausdruck

$$dU = TdS - pdV. \quad (2.21)$$

Wir wollen uns in diesem Abschnitt zur Aufgabe setzen, den Ausdruck TdS in seiner Abhängigkeit von Temperatur und Volumen bzw. von Temperatur und Druck durch direkt meßbare Größen auszudrücken. Diese sind ...

$$\dots \text{der thermische Expansionskoeffizient} \quad \alpha = \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p, \quad (2.22)$$

$$\dots \text{die isotherme Kompressibilität} \quad \kappa_T = - \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T, \quad (2.23)$$

$$\dots \text{die diabatische Kompressibilität} \quad \kappa_S = - \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S. \quad (2.24)$$

Dazu betrachten wir die innere Energie zunächst als Funktion von Temperatur und Volumen,

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV = C_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV. \quad (2.25)$$

Dies setzen wir in die Energiegleichung (2.20) ein und stellen nach dS um,

$$dS = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \frac{1}{T} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right) dV. \quad (2.26)$$

Da dS vollständiges Differential der Zustandsfunktion S ist, muß die Integrabilitätsbedingung (1.5) erfüllt sein,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \right)_T &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + \frac{p}{T} \right)_V \\ \Leftrightarrow \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} &= - \frac{1}{T^2} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} - \frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \\ \Leftrightarrow \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p &= T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Dies können wir in Gleichung (2.26) einsetzen und erhalten

$$dS = \frac{1}{T} C_V dT + \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V dV. \quad (2.28)$$

Die verbleibende partielle Ableitung können wir aus der Zustandsgleichung bestimmen, indem wir diese lokal nach V auflösen und anschließend $dV = 0$ setzen,

$$\begin{aligned} dV(T, p) &= \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T dp = \alpha V dT - \kappa_T V dp = 0 \\ \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V &= \frac{dp}{dT} = \frac{\alpha}{\kappa_T}. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Damit erhalten wir die *erste TdS -Gleichung*

$$TdS = C_V dT + T \frac{\alpha}{\kappa_T} dV. \quad (2.30)$$

Wir betrachten nun die innere Energie als Funktion von Temperatur und Druck,

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T dp. \quad (2.31)$$

In Gleichung (2.20) eingesetzt und nach TdS umgestellt ergibt dies

$$\begin{aligned} TdS &= \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T dp + p dV = \\ &= \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T dp + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dT + p \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T dp, \\ dS &= \left(\frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p + \frac{p}{T} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right) dT + \left(\frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T + \frac{p}{T} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \right) dp = \\ &= \frac{1}{T} \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p dT + \left(\frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T + \frac{p}{T} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \right) dp = \\ &= \frac{1}{T} C_p dT + \left(\frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T + \frac{p}{T} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \right) dp. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Wiederum mit der Integrabilitätsbedingung erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p + \frac{p}{T} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right) &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T + \frac{p}{T} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \right) \\ \Leftrightarrow \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T + \frac{p}{T} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T &= - \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Dies in Gleichung (2.32) eingesetzt, liefert die *zweite TdS -Gleichung*

$$TdS = C_p dT - \alpha TV dp. \quad (2.34)$$

Setzen wir die rechten Seiten von Gleichung (2.30) und (2.34) gleich, so ergibt sich

$$C_V dT + T \frac{\alpha}{\kappa_T} dV = C_p dT - \alpha TV dp. \quad (2.35)$$

Nun sind T , V und p keine unabhängige Variablen, sondern über die Zustandsgleichung miteinander gekoppelt. Lösen wir diese lokal nach V auf, bilden das totale Differential und setzen in Gleichung (2.35) ein, so ist

$$\begin{aligned} C_V dT + T \frac{\alpha}{\kappa_T} \left(\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T dp \right) &= C_p dT - \alpha TV dp \\ 0 &= \left(C_V - C_p + \frac{\alpha T}{\kappa_T} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right) dT + \left(\frac{\alpha T}{\kappa_T} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T + \alpha TV \right) dp, \end{aligned} \quad (2.36)$$

wobei T und p nun nicht mehr abhängig voneinander sind. Daher müssen beide Koeffizienten verschwinden. Der zweite tut dies aufgrund der Definition von κ_T in (2.23). Das Verschwinden des ersten Koeffizienten liefert mit (2.22)

$$C_V - C_p = \frac{\alpha^2}{\kappa_T} TV. \quad (2.37)$$

Eine zweite Beziehung zwischen C_p und C_V ergibt sich über die Definition von κ_S in (2.24). Da S für adiabatische Prozesse konstant bleibt, setzen wir in beiden TdS -Gleichungen die linken Seiten gleich Null und formen nach dT um,

$$\begin{aligned} 0 = C_V dT + \frac{\alpha}{\kappa_T} T dV &\Leftrightarrow dT = -\frac{\alpha T}{\kappa_T C_V} dV \\ 0 = C_p dT - \alpha T V dp &\Leftrightarrow dT = \frac{\alpha T V}{C_p} dp, \\ -\frac{\alpha T}{\kappa_T C_V} dV = \frac{\alpha T V}{C_p} dp &\Leftrightarrow \frac{dV}{dp} = -\kappa_T V \frac{C_V}{C_p}, \end{aligned} \quad (2.38)$$

aus (2.24) folgt schließlich

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp} = \kappa_T \frac{C_V}{C_p} \Leftrightarrow \frac{C_V}{C_p} = \frac{\kappa_S}{\kappa_T}. \quad (2.39)$$

Beachte folgendes:

- Wichtig an den beiden Beziehungen (2.37) und (2.39) ist, daß sich C_p und C_V durch experimentell bestimmbare Größen (α , κ_T , κ_S) berechnen lassen.
- κ_T ist stets größer als Null!
- C_p ist nach (2.37) stets größer als C_V , aber dies nicht, weil α stets größer als Null wäre. Betrachte als Gegenbeispiel Gummi, das sich bei Erwärmung zusammenzieht.

2.5 Der Joule-Thompson-Effekt

Joule und Thompson (später von der englischen Königin zu Lord Kelvin geadelt) betrachteten in ihrem Versuch eine Menge Gas des Zustandes (V_1, T_1, p_1) , die durch einen porösen Stopfen hindurch in die andere Kammer in einen Zustand (V_2, T_2, p_2) überführt wird. Das System ist thermisch isoliert, d.h. $\Delta Q = 0$.

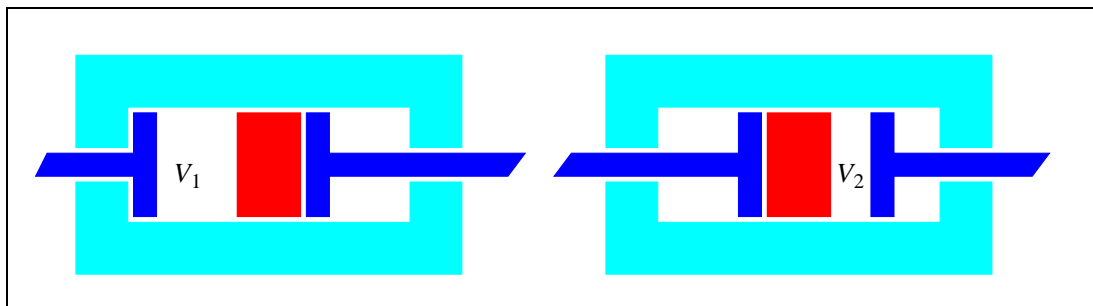


Abb. 2.1 Der Joule-Thompson-Versuch

Der Übertritt des Gases wird durch eine leichte Druckerhöhung in Kammer 1 hervorgerufen. Diese wird mit Hilfe des Stempels auf dieser Seite bewirkt. Die Energiebilanz liefert nach dem ersten Hauptsatz

$$\Delta U = -\Delta W = -\Delta W_1 - \Delta W_2. \quad (2.40)$$

Für konstant gehaltenen Druck in den beiden Kammern ergibt sich

$$\Delta W_1 = p_1 \Delta V_1 = -p_1 V_1 \quad \text{und} \quad \Delta W_2 = p_2 \Delta V_2 = p_2 V_2, \quad (2.41)$$

also $U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$ und damit

$$H_1 = U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2 = H_2. \quad (2.42)$$

Der Prozeß läuft also bei konstanter Enthalpie ab. Man kann sich diese Enthalpie nun vorstellen als Funktion von Temperatur und Druck. Dann bilden alle Punkte auf der Zustandsfläche mit konstanter Enthalpie eine Kurve, deren Steigung im (T, p) -Diagramm als *Joule-Thomson-Koeffizient* bezeichnet wird,

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H. \quad (2.43)$$

Um ihn zu berechnen, löst man $H(T, p) = H_0$ lokal nach T auf und leitet diese Funktion nach p ab. Ist der Koeffizient negativ, so bedeutet dies, daß sich das Gas abkühlt, wenn es von einem Gebiet höheren in ein Gebiet geringeren Drucks übergeht. Beispiel für ein solches Gas ist Freon, das in Kühlschränken verwendet wird.

3. Thermodynamische Potentiale

Unter einem *thermodynamischen Potential* wollen wir eine Zustandsfunktion in geeigneten Variablen mit der Eigenschaft verstehen, daß durch Differenzieren dieser Funktion alle thermodynamischen Beziehungen erhalten werden können. Diese Eigenschaft verallgemeinert diejenige der Lagrange- und Hamiltonfunktion der klassischen Mechanik.

3.1 Die innere Energie

Die *innere Energie* U , ausgedrückt durch Entropie und Volumen, ist ein solches thermodynamisches Potential, denn es ist nach Gleichung (2.21)

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V \quad \text{und} \quad p = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S. \quad (3.1)$$

Dagegen ist die innere Energie, in den Variablen T und V geschrieben, *kein* thermodynamisches Potential, denn es ist $p \neq -\partial U / \partial V|_T$.

Als Beispiel betrachten wir das ideale Gas mit der inneren Energie

$$U(T) = C_V T + U_0 \quad (3.2)$$

(man beachte, daß die innere Energie des idealen Gases nicht vom Volumen abhängt). Die „störende“ Variable Temperatur müssen wir nun zunächst

durch Entropie und Volumen ausdrücken. Dazu benutzen wir die erste TdS -Gleichung (2.29), die zusammen mit der Gasgleichung $pV = Nk_B T$ diese Umformung erlaubt,

$$\begin{aligned} TdS &= C_V dT + T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V dV = C_V dT + Nk_B T \frac{dV}{V} \\ \Leftrightarrow dS &= C_V \frac{dT}{T} + Nk_B \frac{dV}{V}. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Die Integrabilitätsbedingung liefert eine Trivialität, das totale Differential läßt sich also integrieren und liefert

$$S - S_0 = C_V \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + Nk_B \ln \left(\frac{V}{V_0} \right). \quad (3.4)$$

Lösen wir diese Gleichung nach T auf und setzen den Ausdruck in $U(T)$ ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} T(S, V) &= T_0 \exp \left(\frac{S - S_0}{C_V} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-Nk_B/C_V} \\ U(S, V) &= U_0 - C_V T_0 \exp \left(\frac{S - S_0}{C_V} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-Nk_B/C_V}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Zur Probe rechnen wir die Beziehungen (3.1) nach,

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V &= C_V T_0 \frac{1}{C_V} \exp \left(\frac{S - S_0}{C_V} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-Nk_B/C_V} = T, \\ \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S &= \frac{C_V T_0}{V_0} \exp \left(\frac{S - S_0}{C_V} \right) \left(-\frac{Nk_B}{C_V} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-(Nk_B/C_V)-1} = \\ &= -Nk_B T_0 \exp \left(\frac{S - S_0}{C_V} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-Nk_B/C_V} \frac{1}{V} = -\frac{Nk_B T}{V} = -p. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Wir können umgekehrt auch die Entropie durch innere Energie und Volumen ausdrücken, $S = S(U, V)$. Die Ableitung nach der inneren Energie kennen wir bereits aus Gleichung (1.25). Doch was ist mit der Ableitung nach dem Volumen? Um diese bestimmen zu können, benutzen wir den uns schon geläufigen Trick: Wir bilden das totale Differential der konstant zu haltenden Zustandsfunktion (in diesem Fall der inneren Energie) und setzen dieses gleich Null. Dann stellen wir zum Differentialquotienten um,

$$\begin{aligned} dU &= \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S dV = TdS - p dV = 0 \\ \Rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U &= \frac{dS}{dV} = \frac{p}{T}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Die Bedeutung der inneren Energie besteht darin, daß sie in einem abgeschlossenen System konstant ist und dieses seinen Gleichgewichtszustand für maximale Entropie annimmt.

3.2 Die Enthalpie

Auch die *Enthalpie* H haben wir bereits eingeführt (vgl. Gleichung (1.18)),

$$H = U + pV. \tag{3.8}$$

In welchen Größen ausgedrückt ist H ein thermodynamisches Potential? Um dies beantworten zu können, bilden wir unter Verwendung von Gleichung (2.21) das totale Differential,

$$\begin{aligned} dH &= dU + p dV + V dp = T dS - p dV + p dV + V dp \\ &\Leftrightarrow dH = T dS + V dp. \end{aligned} \tag{3.9}$$

Drücken wir die Enthalpie durch Entropie und Druck aus, so können wir

$$\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_p = T \quad \text{und} \quad \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_S = V \tag{3.10}$$

identifizieren, d.h. H fungiert als thermodynamisches Potential. Desgleichen läßt sich wieder die Entropie durch Enthalpie und Druck beschreiben.

3.3 Die Helmholtzsche freie Energie

Ein weiteres thermodynamisches Potential ist die *freie Energie*

$$A := U - TS. \tag{3.11}$$

Durch Berechnung des totalen Differentials

$$dA = dU - T dS - S dT = T dS - p dV - T dS - S dT = -p dV - S dT \tag{3.12}$$

erhalten wir die kanonische Abhängigkeit von T und V sowie

$$\left. \frac{\partial A}{\partial V} \right|_T = -p \quad \text{und} \quad \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_V = -S. \tag{3.13}$$

Naheliegende Frage ist diejenige nach der physikalischen Bedeutung dieses Potentials. Wie stellen dazu die Behauptung auf, daß für einen isothermen Prozeß die geleistete Arbeit nie größer ist als das Negative der Änderung der freien Energie. Diese Behauptung ergibt sich aus

$$\Delta S \geq \int \frac{dQ}{T} = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{\Delta U + \Delta W}{T} \quad \Leftrightarrow \quad \Delta W \leq T \Delta S - \Delta U = -\Delta A. \tag{3.14}$$

Wenn das System mechanisch (also auch elektrisch etc.) isoliert ist, d.h. wenn $\Delta W = 0$ gilt, dann ist ΔA stets negativ. Gleichgewicht ist damit im isothermen Fall ohne Arbeitsverrichtung für minimale freie Energie erreicht. Als Beispiel betrachten wir ein isothermes, mechanisch abgeschlossenes System aus zwei Kammern mit verschiebbarer Trennwand. Die freie Energie des Gesamtsystems ist

$$A = A_1(T, V_1) + A_2(T, V_2). \tag{3.15}$$

Wegen $V_1 + V_2 = V = \text{konstant}$ ist $dV_1 = -dV_2$. Notwendige Bedingung für minimale freie Energie ist

$$0 \stackrel{!}{=} dA = \left. \frac{\partial A_1}{\partial V_1} \right|_T dV_1 + \left. \frac{\partial A_2}{\partial V_2} \right|_T dV_2 = \left(\left. \frac{\partial A_1}{\partial V_1} \right|_T - \left. \frac{\partial A_2}{\partial V_2} \right|_T \right) dV_1 = (-p_1 + p_2) dV_1. \tag{3.16}$$

Man erhält also für den Gleichgewichtszustand $p_1 = p_2$.

3.4 Das Gibbsche Potential oder die freie Enthalpie

Dieses Potential ist definiert durch

$$G := U + pV - TS = A + pV = H - TS. \quad (3.17)$$

Das totale Differential ist

$$dG = dA + p dV + V dp = -p dV - S dT + p dV + V dp = V dp - S dT. \quad (3.18)$$

Das Gibbsche Potential ist also eine Funktion der Temperatur und des Druckes und nur in dieser Darstellung ein thermodynamisches Potential. Es gilt

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p = -S \quad \text{und} \quad \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T = V. \quad (3.19)$$

Halten wir bei einem Prozeß sowohl die Temperatur als auch den Druck konstant, so liefern die Ungleichung (3.14) und die Definitionsgleichung (3.17)

$$\Delta G = \Delta A + p \Delta V \leq -p \Delta V + p \Delta V = 0. \quad (3.20)$$

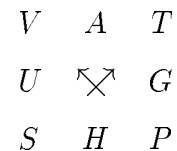
Ein Gleichgewichtszustand bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ist folglich ein solcher, bei dem das Gibbsche Potential minimal wird.

3.5 Die Maxwellrelationen

Die Berechnungsformeln für die das jeweilige thermodynamische Potential nicht bestimmenden Zustandsvariablen durch Ableitung der thermodynamischen Potentiale werden *Maxwellrelationen* genannt. Sie seien an diesem Platz noch einmal zusammengestellt:

$$\begin{array}{cccc} \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = T & \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_p = T & \left. \frac{\partial A}{\partial V} \right|_T = -p & \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p = -S \\ (3.1) & (3.10) & (3.13) & (3.19) \\ \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = -p & \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_S = V & \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_V = -S & \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T = V \end{array}$$

Sie sind recht übersichtlich im nebenstehenden Diagramm dargestellt. Die Pfeile sagen etwas über das Vorzeichen der Ableitungen aus. Der Vergleich mit den Maxwellrelationen macht den Gebrauch dieses Diagramms klar.



3.6 Das großkanonische Potential oder pV-Potential

Bisher wurde die Teilchenzahl nicht berücksichtigt. Wir nahmen stillschweigend an, daß weder Teilchen gewonnen noch verloren wurden. Diese Annahme wollen wir nun fallen lassen. Beachtet man die Teilchenzahl, so ist folgende Unterscheidung zwischen extensiven und intensiven Größen wichtig:

- *Intensive Größen* sind unabhängig von der Teilchenzahl. Beispiele dafür sind Temperatur und Druck.
- *Extensive Größen* hängen linear von der Teilchenzahl ab. Das zeigt sich, wenn man den Grenzwert des Quotienten dieser Größe mit der Teilchenzahl N für $N \rightarrow \infty$ betrachtet, der demzufolge endlich bleibt, während die ursprüngliche Größe divergiert. Beispiele sind das Volumen und die Entropie und natürlich auch die Teilchenzahl selbst.

Die innere Energie ist eine *homogene Funktion ersten Grades*, was bedeutet, daß

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N) \tag{3.21}$$

ist. Leiten wir beide Seiten nach λ ab, so ergibt sich

$$TS - pV + \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S,V} N = U. \tag{3.22}$$

Als neue intensive Größe führen wir das *chemische Potential*

$$\mu := \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S,V} \tag{3.23}$$

ein. Haben wir verschiedene Teilchensorten der jeweiligen Teilchenzahl N_i vorliegen, so finden wir i.a. für jede Teilchensorte ein eigenes chemisches Potential μ_i . Gleichung (3.22) geht dann über in

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i N_i. \tag{3.24}$$

Wählt man in Gleichung (3.21) speziell $\lambda = 1/N$ für nur eine Teilchensorte, so ergibt sich

$$U(S/N, V/N, 1) = U(S, V, N)/N, \tag{3.25}$$

was die Funktion dreier Variablen auf eine Funktion zweier Variablen reduziert.

Der Term $\sum_i \mu_i N_i$ aus Gleichung (3.24) taucht in allen bisher behandelten thermodynamischen Potentialen mit positivem Vorzeichen auf, da sich alle diese Potentiale aus U ableiten. Im Unterschied dazu führen wir das *großkanonische Potential*

$$\Omega := A - \sum_i \mu_i N_i \tag{3.26}$$

ein, sein totales Differential liefert die Abhängigkeit von T , V und μ ,

$$d\Omega = dA - \mu dN - N d\mu = -S dT - p dV - N d\mu. \tag{3.27}$$

3.7 Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik

Man vermutete, angeregt durch die Anschauung, daß für verschwindende Temperatur die Entropie pro Teilchen, S/N , gegen eine Konstante liefe, die sich dann willkürlich als Null wählen ließe. Diese Vermutung erwies sich mit der Einführung der Quantenmechanik als falsch.

4. Anwendungen der Thermodynamik

Dieses Kapitel soll praktische Anwendungen der bisher vorgestellten phänomenologischen Thermodynamik vorstellen. Dazu zählen der Osmotische Druck, die Phasenübergänge sowie chemische Reaktionen. Verwendung finden hier die im letzten Kapitel bereits eingeführten extensiven Größen. So soll an dieser Stelle bereits in allgemeinerer Schreibweise eine Entwicklung einer extensiven Größe durchgeführt werden. Gegeben sei eine solche Größe X , die homogen vom Grade Eins in zwei Teilchenzahlen sei,

$$X(\lambda N_0, \lambda N_1) = \lambda X(N_0, N_1) \quad (4.1)$$

(weitere mögliche Abhängigkeiten von X seien hier unterdrückt). Wählen wir speziell $\lambda = 1/N_0$, so ergibt sich

$$N_0 X(1, N_1/N_0) = X(N_0, N_1). \quad (4.2)$$

Wir bezeichnen die links stehende Funktion X , die effektiv nur noch von einem Argument abhängt, mit dem entsprechenden Kleinbuchstaben,

$$X(1, N_1/N_0) =: x(N_1/N_0). \quad (4.3)$$

Ist $N_1 \ll N_0$, so läßt sich diese Funktion nach dem Kleinheitsparameter N_1/N_0 entwickeln, wir erhalten

$$X(N_0, N_1) = N_0 x(N_1/N_0) = N_0 (x_0 + \frac{N_1}{N_0} x_1 + \dots) = N_0 x_0 + N_1 x_1 + \dots \quad (4.4)$$

Beachte: x_1 ist die Ableitung der Funktion x nach ihrem Argument an der Stelle $N_1 = 0$, *nicht* „ x pro Teilchen“!

4.1 Der Osmotische Druck

Zum Effekt: Hält man in ein Lösungsmittel eine unten mit einer semipermeablen Membran verschlossene Röhre, in die man die Lösung einer Substanz im selben Lösungsmittel gibt, so steigt die Oberfläche dieser Lösungsmenge über den Flüssigkeitsstand des Lösungsmittels hinaus. Damit eine solche Differenz auftreten kann, muß eine entsprechende Druckdifferenz vorhanden sein.

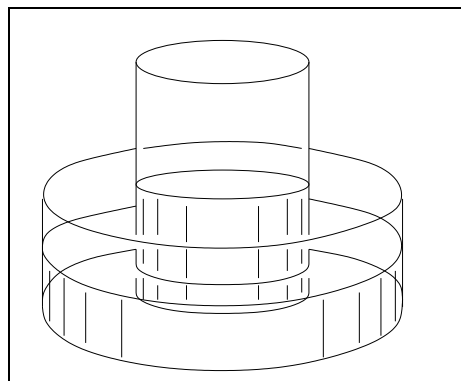


Abb. 4.1 Osmotischer Druck

Wir arbeiten statt mit dem komplizierten Aufbau der Abbildung 4.1 mit einem vereinfachten Modell, in dem die Gravitation keine Rolle spielen soll. Zwei Zellen seien durch eine semipermeable Membran voneinander getrennt. Die ungestrichenen Größen sollen zur Lösung, die gestrichenen zum reinen

Lösungsmittel gehören. So seien N_0 und N'_0 die Zahl der Lösungsmittelmoleküle, N_1 die Zahl der Moleküle der gelösten Substanz und $N'_1 = 0$. N_1 (wie N'_1) kann sich nicht ändern, da die („dickeren“) Substanzmoleküle die Membran nicht passieren können. Ferner halten wir die Temperatur T sowie die Volumina V und V' konstant, es werde also auch keine mechanische Arbeit geleistet.

Im Gleichgewichtszustand wird nach Abschnitt 3.3 die freie Energie A minimal. Veränderlich sind N_0 und N'_0 mit $N_0 + N'_0 = \text{konstant}$, also

$$N_0 \rightarrow N_0 + \Delta N_0, \quad N'_0 \rightarrow N'_0 - \Delta N_0. \quad (4.5)$$

Die freie Energie setzt sich aus den freien Energien der Einzelsysteme zusammen, $A = A(T, V, N_0, N_1) + A(T', V', N'_0, 0)$. Dann ist das Gleichgewicht gegeben durch

$$0 = \Delta A = \frac{\partial A}{\partial N_0} \Delta N_0 + \frac{\partial A}{\partial N'_0} (-\Delta N_0) \Rightarrow \mu_0(T, V, N_0, N_1) = \mu_0(T', V', N'_0, 0). \quad (4.6)$$

Die chemischen Potentiale *des Lösungsmittels* in den beiden Zellen müssen also gleich sein. Gemäß Gleichung (4.4) entwickeln wir nun innere Energie und Volumen als extensive Größen in N_1/N_0 ,

$$U \approx N_0 u_0(p, T) + N_1 u_1(p, T), \quad V \approx N_0 v_0(p, T) + N_1 v_1(p, T). \quad (4.7)$$

Dann ist die Entropieänderung des Lösungssystems gegeben durch

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV = N_0 \left(\frac{1}{T} du_0 + \frac{p}{T} dv_0 \right) + N_1 \left(\frac{1}{T} du_1 + \frac{p}{T} dv_1 \right) + \dots \quad (4.8)$$

N_0 und N_1 sind voneinander unabhängige Variablen (wir dürfen nur nicht $N_0 = 0$ setzen, sonst könnten wir die Entwicklung nicht durchführen). dS ist ein vollständiges Differential, daher gilt dasselbe unabhängig voneinander auch für die Koeffizienten von N_0 und N_1 ,

$$ds_0 := \frac{1}{T} du_0 + \frac{p}{T} dv_0 \quad \text{und} \quad ds_1 := \frac{1}{T} du_1 + \frac{p}{T} dv_1. \quad (4.10)$$

Man erhält so $dS = N_0 ds_0 + N_1 ds_1$ und durch Integration

$$S = N_0 s_0(p, T) + N_1 s_1(p, T) + \lambda(N_0, N_1). \quad (4.11)$$

Um die Entropie des Gesamtsystems wirklich berechnen zu können, müssen wir $\lambda(N_0, N_1)$ kennen. Da dieses aber weder von p noch von T abhängt, können wir zu hohen Temperaturen und tiefen Druckwerten, also in den Grenzfall

des idealen Gases übergehen. In diesem Grenzfall ist $pv = k_B T$ und damit $\partial v / \partial T|_p = k_B / p$. Die zweite TdS -Gleichung (2.34), durch N dividiert, ergibt

$$Tds = c_p dT - T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p dp = c_p dT - T \frac{k_B}{p} dp \quad \Leftrightarrow$$

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - k_B \frac{dp}{p} \quad \Rightarrow \quad s = c_p \ln \left(\frac{T}{T^*} \right) - k_B \ln \left(\frac{p}{p^*} \right) + s^*. \quad (4.12)$$

Bei hoher Temperatur und niedrigem Druck als Gemisch idealer Gase angesehen, ergibt sich mit der Additivität sowohl der Partialdruckwerte $p := p_0 + p_1$ als auch der Entropien aus $p_0 V = N_0 k_B T$ und $p_1 V = N_1 k_B T$

$$pV = (N_0 + N_1)k_B T \quad \Rightarrow \quad p = \frac{N_0 k_B T}{V} \left(1 + \frac{N_1}{N_0} \right) = p_0 \left(1 + \frac{N_1}{N_0} \right). \quad (4.13)$$

Die Entropie des Gemisches ist

$$S = N_0 s(p_0, T) + N_1 s(p_1, T) = N_0 \left(c_{p_0} \ln \left(\frac{T}{T^*} \right) - k_B \ln \left(\frac{p_0}{p^*} \right) + s_0^* \right) +$$

$$+ N_1 \left(c_{p_1} \ln \left(\frac{T}{T^*} \right) - k_B \ln \left(\frac{p_1}{p^*} \right) + s_1^* \right). \quad (4.14)$$

Die Logarithmen sind unterschiedlich zu entwickeln,

$$\ln \left(\frac{p_0}{p^*} \right) = \ln \left(\frac{p}{p^*} \right) - \ln \left(1 + \frac{N_1}{N_0} \right) \approx \ln \left(\frac{p}{p^*} \right) - \frac{N_1}{N_0},$$

$$\ln \left(\frac{p_1}{p^*} \right) \approx \ln \left(\frac{p N_1}{p^* N_0} \right) = \ln \left(\frac{p}{p^*} \right) - \ln \left(\frac{N_0}{N_1} \right).$$

Mit den so entwickelten Logarithmen ergibt sich

$$S = N_0 \left(c_{p_0} \ln \left(\frac{T}{T^*} \right) - k_B \ln \left(\frac{p}{p^*} \right) + s_0^* \right) + k_B N_1 +$$

$$+ N_1 \left(c_{p_1} \ln \left(\frac{T}{T^*} \right) - k_B \ln \left(\frac{p}{p^*} \right) - k_B \ln \left(\frac{N_1}{N_0} \right) + s_1^* \right) =$$

$$= N_0 s_0(p, T) + N_1 s_1(p, T) - N_1 k_B \ln \left(\frac{N_1}{N_0} \right), \quad (4.15)$$

wobei wir die partiellen Entropien

$$s_0(p, T) = c_{p_0} \ln \left(\frac{T}{T^*} \right) - k_B \ln \left(\frac{p}{p^*} \right) + s_0^* \quad \text{und}$$

$$s_1(p, T) = c_{p_1} \ln \left(\frac{T}{T^*} \right) - k_B \ln \left(\frac{p}{p^*} \right) + s_1^* + k_B$$

einführten. Der Vergleich mit Gleichung (4.11) liefert schließlich

$$\lambda(N_0, N_1) = -N_1 k_B \ln \left(\frac{N_1}{N_0} \right). \quad (4.16)$$

Während wir die Gleichgewichtsbedingung über die freie Energie A bestimmten, benutzen wir zur Berechnung der Zustandsgleichung das Gibbs'sche Potential, da dieses von p und T abhängt,

$$G = U + pV - TS = N_0 g_0(p, T) + N_1 g_1(p, T) + k_B T N_1 \ln \left(\frac{N_1}{N_0} \right).$$

Dabei ist unbekannt, wie g_0 und g_1 einzeln von p und T abhängen. Zur Berechnung des chemischen Potentials des Lösungsmittels leiten wir dieses thermodynamische Potential nach N_0 ab,

$$\mu_0 = \frac{\partial G}{\partial N_0} = g_0(p, T) + k_B T N_1 \frac{N_0}{N_1} \left(-\frac{N_1}{N_0^2} \right) = g_0(p, T) - k_B T \frac{N_1}{N_0}.$$

Dies können wir in die Gleichgewichtsbedingung (4.6) einsetzen und erhalten

$$g_0(p, T) - k_B T \frac{N_1}{N_0} = g_0(p', T).$$

Setzen wir $p = p' + \Delta p$ und entwickeln wir nach kleinen Änderungen, so ist

$$g_0(p, T) = g_0(p', T) + \Delta p \frac{\partial g_0(p', T)}{\partial p'} = g_0(p', T) + \Delta p v_0(p', T).$$

Nach Einsetzen erhalten wir schließlich

$$\Delta p v_0(p', T) = k_B T \frac{N_1}{N_0} \Leftrightarrow \Delta p V_0 = N_1 k_B T. \quad (4.17)$$

Rekapitulieren wir noch einmal kurz:

- Aus dem Minimum der freien Energie erhielten wir als Gleichgewichtsbedingung die Gleichheit der chemischen Potentiale der Lösungsmittelanteile.
- Der Zusatzterm zur Entropie ließ sich durch einen Vergleich mit dem idealen Gasmisch bestimmen. Aus der Entropie wiederum konnte das Gibbs'sche Potential berechnet werden, dessen Ableitung das chemische Potential lieferte. So ergab sich schließlich die Zustandsgleichung.

4.2 Thermodynamik von Phasenübergängen

Betrachte in einem abgeschlossenen Behälter festen Gesamtvolumens und konstanter Teilchenzahl bei gleichbleibender Temperatur nebeneinander die flüssige und gasförmige Phase derselben Substanz. Dann sind sowohl Veränderungen in den Volumina der einzelnen Phasen als auch Übergänge von Teilchen der einen Phase in die andere möglich,

$$\begin{aligned} V &\rightarrow V + \Delta V & V' &\rightarrow V' - \Delta V \\ N &\rightarrow N + \Delta N & N' &\rightarrow N' - \Delta N \end{aligned}$$

Die freie Energie des Gesamtsystems ist $A_{\text{ges}} = A_{\text{fl}}(V, T, N) + A_{\text{gf}}(V', T', N')$, im Gleichgewicht muß $\Delta A_{\text{ges}} = 0$ sein. Durch Variation des Volumens erhalten wir aus dieser Bedingung

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V} \Big|_{T,N} - \frac{\partial A'}{\partial V'} \Big|_{T,N'} \right) \Delta V = -(p - p') \Delta V = 0 \quad \Rightarrow \quad p = p', \quad (4.18)$$

durch Variation der Teilchenzahl ergibt sich

$$\left(\frac{\partial A}{\partial N} \Big|_{T,V} - \frac{\partial A'}{\partial N'} \Big|_{T,V'} \right) \Delta N = (\mu - \mu') \Delta N = 0 \quad \Rightarrow \quad \mu = \mu'. \quad (4.19)$$

Haben wir nur eine Teilchensorte vorliegen, so gilt für das Gibbs'sche Potential als extensive Größe $G(p, T, N) = Ng(p, T)$, daher ist das chemische Potential nichts weiter als das Gibbs'sche Potential pro Teilchen,

$$\mu = g(p, T). \quad (4.20)$$

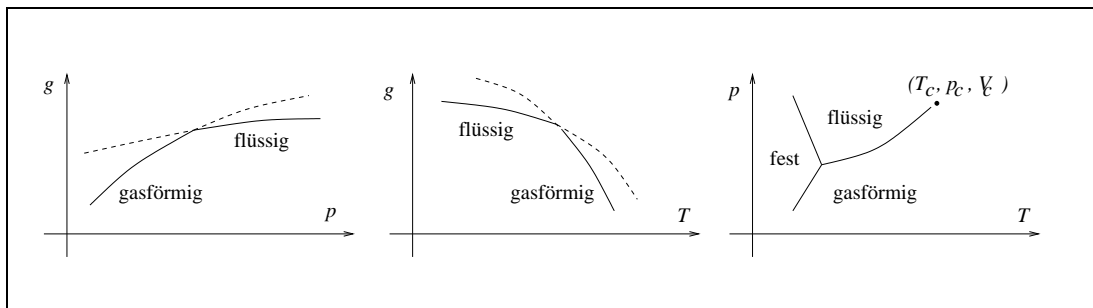


Abb. 4.2 Qualitative Überlegungen zum Phasenübergang (links) und Dampfdruckkurve (rechts)

Aus den Maxwell-Gleichungen ergeben sich Ableitungen des Gibbs'schen Potentials nach Druck und Temperatur,

$$\frac{\partial g}{\partial p} \Big|_T = v > 0, \quad \frac{\partial g}{\partial T} \Big|_p = -s < 0.$$

Daher ist die Steigung der Zustandskurven im linken Diagramm der Abbildung 4.2 stets positiv, im mittleren negativ. Außerdem ist eine Flüssigkeit

dichter gepackt als ein Gas, daher $v < v'$, und die Entropie pro Teilchen geringer, $s < s'$. Es ergeben sich die qualitativen Aussagen der ersten beiden Diagramme in Abbildung 4.2. Wie wir wissen, ist bei konstantem Druck und konstanter Temperatur derjenige Zustand mit minimalem Wert für g der Gleichgewichtszustand. Daher sind die Fortsetzungen der sich schneidenden Kurven gestrichelt gezeichnet, diese Zustände treten im Gleichgewicht nicht auf. Die Schnittpunkte (bei jeweils konstanter Temperatur bzw. konstantem Druck) stehen für die einzigen Zustände, in denen gasförmige und flüssige Phase nebeneinander bestehen können, ohne daß die eine spontan in die andere übergeht. Die Gesamtheit dieser Punkte bildet im (p, T) -Diagramm die in Abbildung 4.2 rechts dargestellte *Dampfdruckkurve*. Berücksichtigt sind hier außer dem Phasenübergang zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase noch den Phasenübergang beider Phasen mit der festen Phase. Für den Phasenübergang zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase gilt

$$g(p, T) = g'(p, T), \quad \text{also } \Delta g = 0. \quad (4.21)$$

Für den Phasenübergang *einer* Teilchensorte ist dies äquivalent zu (4.19).

4.2.1 Die Clausius-Clapeyron-Formel

Wir wollen nun die Ableitung der Funktion $p(T)$ entlang der Dampfdruckkurve bestimmen. Dazu bilden wir das totale Differential von Δg und setzen dies gleich Null,

$$d(\Delta g) = \left. \frac{\partial(\Delta g)}{\partial p} \right|_T dp + \left. \frac{\partial(\Delta g)}{\partial T} \right|_p dt = 0.$$

Es ist

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial(\Delta g)}{\partial p} \right|_T &= \left. \frac{\partial g}{\partial p} \right|_T - \left. \frac{\partial g'}{\partial p} \right|_T = v - v' = \Delta v, \\ \left. \frac{\partial(\Delta g)}{\partial T} \right|_p &= \left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_p - \left. \frac{\partial g'}{\partial T} \right|_p = -s + s' = -\Delta s. \end{aligned}$$

Beide Ableitungen verschwinden i.a. nicht. Daher können wir den Differentialquotienten bilden und gelangen so zur *Clausius-Clapeyron-Formel*

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_{\Delta g=0} = \frac{\Delta s}{\Delta v}. \quad (4.22)$$

Definiert man die *latente Wärme* $\ell := T\Delta s$, so ist

$$\left. \frac{dp}{T} \right|_{\Delta g=0} = \frac{\ell}{T\Delta v}.$$

In der Realität gilt meist $s_{\text{gf}} > s_{\text{fl}} > s_{\text{ft}}$ und $v_{\text{gf}} > v_{\text{fl}} > v_{\text{ft}}$, es gibt aber auch Ausnahmen von dieser Regel, besonders häufig beim Übergang zwischen flüssiger und fester Phase:

- Für Wasser ist $v_{\text{fl}} < v_{\text{ft}}$, wie es übrigens auch die Dampfdruckkurve in Abbildung 4.2 zeigt. Die Steigung der Kurve $p(T)$ ist negativ, unter Druck geht Eis bei konstanter Temperatur in Wasser über.
- Für das Isotop He^3 ist $v_{\text{fl}} > v_{\text{ft}}$, aber $s_{\text{fl}} < s_{\text{ft}}$. Bei Kompression entsteht festes Helium, das System wird kälter (Pomerančuk-Effekt).

4.2.2 Die van der Waals'sche Zustandsgleichung

Die Zustandsgleichung für ein nicht idealisiertes Gas läßt sich argumentativ aus verschiedenen Überlegungen zur Ausdehnung der Teilchen und der Attraktivität der Wechselwirkung herleiten. Wir wollen diese Formel hier jedoch lediglich angeben, um mit ihr weiterzurechnen,

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = Nk_B T. \quad (4.23)$$

Wie Abbildung 4.3 links zeigt, besitzt die Kurve bei einer bestimmten *kritischen Temperatur* T_c einen Sattelpunkt des Wertes (V_c, p_c) . Unterhalb dieser Temperatur treten für $p(V)$ positive Steigungen und damit negative Kompressibilitäten auf (vgl. Gleichung (2.23)), die unphysikalisch sind. Diese Schwachstelle müssen wir noch reparieren.

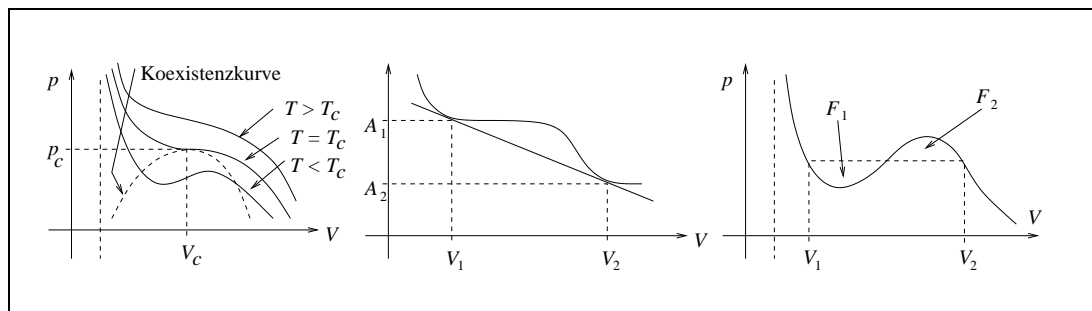


Abb. 4.3 Konstruktionen zur van der Waals'schen Zustandskurve

Aus der Bedingung für den Sattelpunkt, daß also die erste wie auch die zweite Ableitung verschwinden muß, folgt

$$V_c = 3b, \quad Nk_B T_c = \frac{8a}{27b}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}.$$

Schreiben wir Druck, Volumen und Temperatur auf relative Größen $\bar{p} = p/p_c$, $\bar{V} = V/V_c$ und $\bar{T} = T/T_c$ um, so ergibt sich

$$\left(\bar{p} + \frac{3}{\bar{V}^2}\right)\left(\bar{V} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\bar{T}. \quad (4.24)$$

Diese Gleichung enthält keine stoffspezifischen Größen mehr und ist daher für fast alle Gase eine gute Näherung. Zur Prozeßoptimierung ist sie allerdings in der Praxis zu ungenau. Doch wie können wir den unphysikalischen Teil der Kurve „reparieren“? Wir waren ja bisher von einem homogenen System ausgegangen, das z.B. eine einheitliche freie Energie besitzt. Diese freie Energie ergibt sich durch Integration der entsprechenden Maxwell-Beziehung,

$$\left.\frac{\partial A}{\partial V}\right|_T = -p \quad \Leftrightarrow \quad A(V, T) = A(V_0, T) - \int_{V_0}^V p(V', T) dV'. \quad (4.25)$$

Wir können uns aber auch ein System mit fester Teilchenzahl aus Systemen mit Teilchenzahlen $N_1 = \lambda N$ und $N_2 = (1 - \lambda)N$ zusammengesetzt denken. Diese

beiden Teilsysteme besitzen im reinen Zustand bei festem Druck und konstanter Temperatur die i.a. verschiedenen Volumina V_1 und V_2 , das Mischvolumen ist

$$V = \frac{N_1}{N}V_1 + \frac{N_2}{N}V_2 = \lambda V_1 + (1 - \lambda)V_2. \quad (4.26)$$

Die freie Energie des zusammengesetzten Systems ist

$$\begin{aligned} A(V, T, N) &= N_1 a\left(\frac{\lambda V_1}{N_1}, T\right) + N_2 a\left(\frac{(1 - \lambda)V_2}{N_2}, T\right) = \\ &= N_1 a\left(\frac{V_1}{N}, T\right) + N_2 a\left(\frac{V_2}{N}, T\right) = \\ &= N_1 \frac{A(V_1, T, N)}{N} + N_2 \frac{A(V_2, T, N)}{N} = \lambda A_1 + (1 - \lambda)A_2, \end{aligned} \quad (4.27)$$

wobei wir mehrfach die Tatsache nutzten, daß A eine in V homogene Funktion vom Grade Eins ist. Formt man Gleichung (4.26) nach λ um und setzt dies in Gleichung (4.27) ein, so erhält man für $A(V)$ eine Geradenbeziehung. Sowohl diese wie auch die durch Gleichung (4.25) gegebene Kurve gehen durch die Punkte (V_1, A_1) und (V_2, A_2) . Durch numerische Integration von $p(V)$ kann man erkennen, daß die sich aus Gleichung (4.25) ergebende Kurve im unphysikalischen Bereich konvex ist. Die Gerade durch die beiden Punkte liegt dann eindeutig tiefer, wie in Abbildung 4.3 Mitte gezeigt. Sie ist damit der Gleichgewichtszustand. Die eben beschriebene Konstruktion wird *Maxwellkonstruktion* genannt. Für das (p, V) -Diagramm bedeutet das

$$\left. \frac{\partial A}{\partial V} \right|_T = -p_0 = \text{konstant},$$

wie in Abbildung 4.3 rechts dargestellt. Daraus, daß die beiden Kurven $A(V)$ die beiden Punkte (V_1, A_1) und (V_2, A_2) gemeinsam haben, ergibt sich für die Fläche unter der Maxwellkonstruktion derselbe Wert,

$$p_0(V_2 - V_1) = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV, \quad (4.28)$$

oder anders gesagt, die Fläche über der Horizontalen ist gleich der Fläche unter der Horizontalen.

4.2.3 Klassifikation der Phasenübergänge

Ist das Gibbs'sche Potential pro Teilchen stetig, aber die ersten Ableitungen nach p und T (d.h. S und V) unstetig, wie es bei Clausius-Clapeyron der Fall war ($\Delta s \neq 0$, $\Delta v \neq 0$), so sprechen wir von einem *Phasenübergang erster Ordnung*. Es existieren auch *stetige Phasenübergänge*, bei denen die ersten Ableitungen stetig, höhere Ableitungen aber unstetig oder gar divergent sind. Ein Beispiel ist das van der Waals'sche Gas bei $T = T_c$.

4.3 Chemische Reaktionen

Eine chemische Reaktion wie $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ läßt sich umschreiben in die Form

$$\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0. \quad (4.29)$$

Dabei sind a_i die *Reaktionspartner* oder *Konstituenten* und ν_i die *Reaktionszahlen*, im hier gewählten Beispiel $\nu_{H_2} = +2$, $\nu_{O_2} = +1$ und $\nu_{H_2O} = -2$. Angenommen werden soll, daß Temperatur und Druck während der Reaktion konstant bleiben. Unter dieser Annahme ist das Gleichgewicht für minimales Gibbs'sches Potential erreicht. Mögliche Änderungen der an der Reaktion beteiligten Teilchenzahlen sind durch die Bedingung

$$\frac{\Delta N_i}{\nu_i} = \frac{\Delta N_1}{\nu_1} = \text{konstant} \quad (4.30)$$

beschränkt, es existiert also nur eine unabhängige Veränderliche N_1 .

4.3.1 Das Massenwirkungsgesetz

Durch Variation des Gibbs'schen Potentials nach der Teilchenzahl ergibt sich

$$\Delta G = \sum_i \frac{\partial G}{\partial N_i} \Delta N_i = \sum_i \mu_i \frac{\nu_i}{\nu_1} \Delta N_1 = \frac{\Delta N_1}{\nu_1} \sum_i \mu_i \nu_i = 0$$

und damit

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0. \quad (4.31)$$

Unter der vereinfachenden Annahme, daß die Konstituenten sich einzeln wie ideale Gase verhalten, eine Annahme übrigens, die auch für verdünnte Lösungen gilt (vgl. Gleichung (4.17)), erhalten wir

$$G(p, T, N_i) = \sum_i G_i(p_i, T, N_i), \quad (4.32)$$

wobei p_i die Partialdrücke der einzelnen Konstituenten darstellen. Diese sind über $p_i = pN_i/N = pc_i$ mit den Konzentrationen verknüpft. Für ein ideale Gas gilt nun $\partial G/\partial p|_{T,N} = V = Nk_B T/p$, also ergibt sich durch Integration für das Gibbs'sche Potential der einzelnen Konstituenten

$$\begin{aligned} G_i(p_i, T, N_i) &= N_i k_B T \ln p_i + N_i \chi_i(T) = \\ &= N_i k_B T \ln \left(p \frac{N_i}{N} \right) + N_i \chi_i(T) = \\ &= N_i k_B T \ln p + N_i k_B T \ln N_i - N_i k_B T \ln(\sum_k N_k) + N_i \chi_i \end{aligned}$$

und damit

$$G = \sum_i N_i (k_B T \ln p + k_B T \ln N_i - k_B T \ln(\sum_k N_k) + \chi_i(T)).$$

Unser Ziel ist es, das chemische Potential μ_i auszurechnen, um es in die Gleichgewichtsbedingung (4.31) einsetzen zu können. Daher leiten wir das Gibbs'sche Potential nach N_i ab und erhalten

$$\begin{aligned} \mu_i &= \frac{\partial G}{\partial N_i} = k_B T \ln \left(p \frac{N_i}{N} \right) + \chi_i(T) + \frac{N_i k_B T}{N_i} - \sum_j \frac{N_j k_B T}{N} = \\ &= k_B T \ln p + k_B T \ln c_i + \chi_i(T) + k_B T - k_B T = \\ &= k_B T \ln p + k_B T \ln c_i + \chi_i(T). \end{aligned} \tag{4.33}$$

Dies können wir in die Gleichgewichtsbedingung einsetzen und erhalten

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_i \mu_i \nu_i = \sum_i \left(\nu_i k_B T \ln p + \nu_i k_B T \ln c_i + \nu_i \chi_i(T) \right) \\ \Leftrightarrow \sum_i \nu_i \ln c_i &= - \sum_i \left(\nu_i \ln p + \nu_i \frac{\chi_i(T)}{k_B T} \right). \end{aligned}$$

Durch Exponenzieren ergibt sich das *Massenwirkungsgesetz*

$$\prod_i c_i^{\nu_i} =: K_c(p, T). \tag{4.34}$$

4.3.2 Konkurrierende Reaktionen

Beispiel für ein System konkurrierender Reaktionen ist



Allgemeiner liefern die Reaktionen $\sum_i \nu_i A_i = 0$ und $\sum_i \nu'_i A_i = 0$ die Gleichgewichtsbedingungen $\sum_i \mu_i \nu_i = 0$ und $\sum_i \mu_i \nu'_i = 0$. Ein wichtiges Beispiel ist das Gleichgewicht zwischen Natrium- und Chlorionen sowie gelöstem und ungelöstem Kochsalz in einer gesättigten Lösung. Es stellt sich heraus, daß das chemische Potential des ausfallenden Natriumchlorid nur von Druck und Temperatur, nicht aber von der Konzentration der Lösung darüber abhängt. Allgemeiner formuliert: Ist einer der Reaktionspartner, den wir mit dem Index Null versehen, auch in fester Form vorhanden, so ist

$$\sum_{i=0} \mu_i \nu_i = \nu_0 \mu_0(p, T) + \sum_{i=1} \nu_i \mu_i(p, T, \{N_k\}).$$

Den zweiten Summanden kann man wie im letzten Unterabschnitt behandeln, den ersten Summanden aber der Konstanten K hinzuschlagen. Es ergibt sich dann das *Löslichkeitsprodukt*

$$\prod_{i=1} c_i^{\nu_i} = K'(p, T). \tag{4.35}$$

Für das Beispiel des Natriumchlorids bedeutet dies, daß das Produkt der Konzentrationen ein Natrium- und Chloridionen konstant bleibt, sofern sich weder Druck noch Temperatur ändern. Diese Aussage ist unabhängig davon, ob sich noch andere Ionen (z.B. $K^+ Br^-$) im Reaktionsraum befinden. Bei Zugabe von Kaliumchlorid erhöht sich dagegen die Konzentration der Chloridionen. Dann fällt weiter Natriumchlorid aus, bis das Gleichgewicht wiederhergestellt ist. Die Konzentration von Natriumionen sinkt dabei.

4.3.3 Die Wärmetönung

Betrachten wir die Reaktion $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightarrow -\nu_3 A_3$, so können wir nach Gleichung (4.30) die Änderung der Teilchenzahlen durch einen gemeinsamen Parameter ausdrücken,

$$dN_i = -\nu_i dn. \quad (4.36)$$

Das Vorzeichen ist so gewählt, daß positives dn eine Reaktion in Pfeilrichtung andeutet. Wir stellen uns an dieser Stelle die Frage, wie die Wärmezufuhr und -abfuhr an das umgebende Wärmebad aussieht. Dazu vergleichen wir die Energiegleichung $dU = dQ - p dV$ mit

$$dU(S, V, N) = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dN_i$$

und erhalten

$$dQ = T dS + \sum_i \mu_i dN_i.$$

Für die Entropieänderung gilt

$$\begin{aligned} dS &= \sum_i \left. \frac{\partial S}{\partial N_i} \right|_{p,T} dN_i = \sum_i \frac{\partial}{\partial N_i} \left(-\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,T} dN_i = \\ &= -\frac{\partial}{\partial T} \sum_i \left. \frac{\partial G}{\partial N_i} \right|_{p,T} dN_i = -\frac{\partial}{\partial T} \sum_i \mu_i dN_i. \end{aligned}$$

Es ergibt sich

$$\begin{aligned} dQ &= \sum_i \left(-T \frac{\partial \mu_i}{\partial T} + \mu_i \right) dN_i = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \sum_i \mu_i dN_i \right) \\ &\Leftrightarrow dQ = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \sum_i \mu_i \nu_i \right) dn. \quad (4.37) \end{aligned}$$

Nach der Gleichung (4.33) ergibt sich aber

$$\sum_i \mu_i \nu_i = k_B T \sum_i (\nu_i \ln c_i - \ln K_c(p, T)),$$

damit ist

$$dQ = -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln K_c(p, T) dn. \quad (4.38)$$

Endotherm heißen diejenigen Reaktionen, die dem Wärmebad Wärme entziehen, *exotherm* die wärmeliefernden Reaktionen. Für $\partial K_c / \partial T > 0$ haben wir wegen $dQ < 0$ eine exotherme Reaktion vorliegen. Führen wir die entstehende Wärme nicht an ein Wärmebad ab, sondern lassen sie im System, so wird die Temperatur und damit auch K_c steigen. Dies führt nach Gleichung (4.34) aber zu einer Bevorzugung der Umkehrreaktion. Diese unter dem Namen *Le Chateliersches Prinzip* bekannte Regel ähnelt der Lenzschen Regel der Elektrodynamik.

4.4 Die Legendre-Transformation

Den Abschluß der phänomenologischen Thermodynamik soll wie den Anfang auch eine mathematische Ergänzung bilden. Gegeben sei eine Funktion in k Variablen und ihr Differential,

$$f = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

$$df = \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_k} dx_k.$$

Dann können wir eine Funktion konstruieren, die eine der partiellen Ableitungen, beispielsweise die erste, als neue Variable y_1 enthält. Diese Transformation wird als *Legendre-Transformation* bezeichnet,

$$\tilde{f}(y_1(x_1, x_2, \dots, x_k), x_2, \dots, x_k) = f(x_1, x_2, \dots, x_k) - x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} f(x_1, x_2, \dots, x_k),$$

und sie wird dadurch nachgewiesen, daß das totale Differential gebildet wird,

$$\begin{aligned} d\tilde{f} &= df - \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 - x_1 d\left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right) = \\ &= \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_k} dx_k - \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 - x_1 dy_1 = \\ &= -x_1 dy_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_k} dx_k. \end{aligned}$$

Durch Vergleich mit

$$d\tilde{f} = \frac{\partial \tilde{f}}{\partial y_1} dy_1 + \frac{\partial \tilde{f}}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial \tilde{f}}{\partial x_k} dx_k$$

ergibt sich

$$y_1 = \frac{\partial f}{\partial x_1}, \quad x_1 = -\frac{\partial \tilde{f}}{\partial y_1}, \quad \frac{\partial f}{\partial x_i} = \frac{\partial \tilde{f}}{\partial x_i} \quad \text{für } i = 2, 3, \dots, k.$$

Als Beispiel kann der Übergang der Lagrange- zur Hamiltonfunktion durch Einführung der kanonischen Impulse dienen. Hier sei jedoch noch ein Beispiel genannt, der Übergang von der inneren Energie zur Enthalpie. Für die innere Energie ergibt sich das Differential

$$dU(S, V) = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S dV.$$

Wählt man als neue Variable nun den Druck $p = -\partial U / \partial V|_S$, so ist

$$H(S, p(S, V)) = U(S, V) - V \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = U + pV.$$

II. Klassische Statistik

Ein System, das aus etwa $N \sim 10^{23}$ Teilchen besteht, läßt sich nicht mehr auf herkömmliche Weise als System klassischer Punktteilchen mit genau definiertem Ort \vec{q}_i und Impuls \vec{p}_i beschreiben. Zum einen sind die Anfangsbedingungen der einzelnen Teilchen nicht bestimmbar. Und selbst wenn diese bestimmt werden könnten, reicht selbst die Rechengeschwindigkeit moderner Großcomputer nicht aus, um eine halbwegs sinnvolle Aussage über die zeitliche Entwicklung eines solchen Systems machen zu können. Daher müssen wir uns zur Beschreibung eines solchen Systems auf eine statistische Beschreibung beschränken. Diese geschieht über Funktionen der Orte und Impulse, die nicht allzu empfindlich von diesen abhängen. Solche Funktionen werden als (*makroskopische*) *Meßgrößen* bezeichnet. Was damit gemeint ist, soll an zwei Beispielen klar werden.

Beispiel 1:

Bei genauerer Betrachtung einer Emulsion unter dem Mikroskop erkennt man eine zitternde Bewegung der emulgierten Partikel. Diese wird hervorgerufen durch Stöße mit den Lösungsmittelpartikeln und ist unter dem Namen *Brownsche Bewegung* bekannt. Die Statistik kann hier lediglich eine Aussage darüber machen, wie weit sich ein emulgiertes Partikel in einer bestimmten Zeitspanne im Mittel bewegt.

Beispiel 2:

Der Druck eines Gases läßt sich durch ein Manometer oder einen Piezokristall messen. Während das Manometer nur Aussagen über den mittleren Druck zuläßt, mißt der Piezokristall auch Druckschwankungen, die sich in einer Rauschspannung niederschlagen, die am Kristall abgegriffen werden kann. Eine Aussage über den genauen Druckverlauf ist auch damit nicht möglich.

5. Phasenraum, Zustand und Ensemble

Unabhängig davon, ob man mit einer solch großen Zahl von Variablen überhaupt umgehen kann, wird der *Zustand* eines Systems aus N Teilchen durch *genau einen* Punkt im $6N$ -dimensionalen *Phasenraum* Γ beschrieben, der von den Punktepaaren $(\{\vec{q}_i, \vec{p}_i\})$ aufgespannt wird. Der Übergang eines Systems von einem Zustand zu einem anderen ist also ein Übergang von einem Phasenraumpunkt zu einem anderen.

Eine Ansammlung von Systemen nennt man ein *Ensemble*. Es stellt damit eine Menge von Punkten im Phasenraum dar. Diese Zustände kann man unter dem Gesichtspunkt zusammenfassen, daß sie alle dieselben makroskopischen Meßgrößen liefern. Eine im gewissen Sinne willkürliche Klassifizierung ist hier diejenige in ein *mikrokanonisches*, ein (*klein-*)*kanonisches* und ein *großkanonisches Ensemble*, auf die wir später genauer eingehen werden.

5.1 Die Wahrscheinlichkeitsverteilung

Als Kurzschreibweise benutzen wir im Folgenden

$$p := \{\vec{p}_i\}, \quad q := \{\vec{q}_i\} \quad \text{und} \quad dp dq := \prod_{i=1}^N \frac{d^3 p_i d^3 q_i}{h^3}. \quad (5.1)$$

Dabei haben wir einen Faktor h der Dimension einer Wirkung lediglich zu dem Zwecke eingeführt, das die Division durch h^{3N} das Phasenraumelement $dp dq$ dimensionslos macht. Der Vergleich mit den quantenmechanischen Rechnungen wird später zeigen, daß es sich hierbei um das Plancksche Wirkungsquantum $h = 6.262 \cdot 10^{-34} Js$ handelt. Die *Wahrscheinlichkeitsverteilung* $\rho(p, q)$ ist eine Phasenraumfunktion mit der Eigenschaft, daß $\rho(p, q) dp dq$ die Wahrscheinlichkeit beschreibt, das System im Phasenraumelement $dp dq$ zu finden. Sie erfüllt ferner eine Positivitäts- und eine Normierungsbedingung,

$$\rho(p, q) \geq 0, \quad \int \rho(p, q) dp dq = 1. \quad (5.2)$$

Eine Verteilung, die diesen Bedingungen genügt, ist

$$\rho(p, q) = \frac{1}{6N} \sum_{i=1}^{6N} \delta^{6N}((p, q) - x_i),$$

welche die Wahrscheinlichkeitsverteilung für einen konkret gegebenen Phasenraumpunkt $(x_1, x_2, \dots, x_{6N})$ beschreibt.

5.1.1 Zeitentwicklung der Wahrscheinlichkeitsverteilung

Die Zeitabhängigkeit $p_i = p_i(t), q_i(t)$ ($i = 1, 2, \dots, 3N$) der Phasenraumkomponenten, die über die Hamiltondichte \mathcal{H} durch

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \quad (5.3)$$

gegeben ist, schlägt sich auf die Zeitabhängigkeit $\rho = \rho(p(t), q(t), t)$ der Wahrscheinlichkeitsdichte nieder. Betrachtet man nun ein endliches Teilvolumen G des Phasenraums, so kann auch für die Wahrscheinlichkeitsdichte eine Differentialgleichung bestimmt werden. Grundlage dafür ist, daß die Abnahme der Wahrscheinlichkeit in G nur durch einen „Wahrscheinlichkeitsstrom“ aus G heraus erklärt werden kann. Um diesen beschreiben zu können, definieren wir einen $6N$ -dimensionalen „Geschwindigkeitsvektor“ $\vec{v} = (\dot{p}, \dot{q})$. Dann ist der Wahrscheinlichkeitsstrom gegeben durch $\rho \vec{v}$, und es gilt

$$\frac{d}{dt} \int_G \rho(p, q, t) dp dq = \int_G \frac{\partial \rho}{\partial t} dp dq \stackrel{!}{=} \int_{\partial G} (\rho \vec{v}) d\vec{n} = - \int_G \text{div}(\rho \vec{v}) dp dq, \quad (5.4)$$

wobei $d\vec{n}$ der äußere Normalenvektor des Volumens G ist. Dabei ist die $6N$ -dimensionale Divergenz definiert als

$$\operatorname{div}(\rho v) = \sum_i \frac{\partial}{\partial p_i}(\rho \dot{p}_i) + \sum_i \frac{\partial}{\partial q_i}(\rho \dot{q}_i).$$

Die differentielle Form von Gleichung (5.4), auch als *Kontinuitätsgleichung* bekannt, lautet

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(p, q, t) = -\operatorname{div}(\rho \vec{v}) = -\sum_i \left(\frac{\partial}{\partial p_i}(\rho \dot{p}_i) + \frac{\partial}{\partial q_i}(\rho \dot{q}_i) \right).$$

Nach Einsetzen der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen (5.3) ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial p_i} \left(\rho \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right) - \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\rho \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right) \right) = \\ &= \sum_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} + \rho \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_i \partial q_i} - \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \rho \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_i \partial p_i} \right) = \\ &= \sum_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} - \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right) \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\mathcal{H}, \rho\} = 0. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Dies ist der *Liouvillesche Satz*. Verwendet wurde hierbei die *Poissonklammer*

$$\{f, g\} := \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial q_i} - \frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} \right). \quad (5.6)$$

Der Liouvillesche Satz ergibt sich auch aus dem Verschwinden der totalen zeitlichen Ableitung der Wahrscheinlichkeitsverteilung,

$$\frac{d\rho}{dt} = \sum_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = \{\mathcal{H}, \rho\} + \frac{\partial \rho}{\partial t}.$$

Ein wichtiger Spezialfall ist eine Verteilungsfunktion

$$\rho(p(t), q(t), t) = \tilde{\rho}(\mathcal{H}(p(t), q(t))),$$

die nur von der Hamiltondichte abhängt. Für diese Wahrscheinlichkeitsverteilung ergibt durch Anwendung der Kettenregel auf $\tilde{\rho}$ und mittels des Liouvilleschen Satzes

$$\{\mathcal{H}, \rho\} = \{\mathcal{H}, \tilde{\rho}(\mathcal{H})\} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

und damit die *stationäre Verteilung* $\rho(p, q, t) = \rho(p, q, 0)$.

5.1.2 Verteilungsfunktion einer Meßgröße

$f(p, q)$ sei eine Meßgröße. Dann ist ihr *Mittelwert* durch

$$\langle f \rangle = \frac{\int \rho(p, q, t) f(p, q) dp dq}{\int \rho(p, q, t) dp dq}$$

gegeben. Ist $f(p, q)$ überall dort nahezu konstant, wo $\rho(p, q, t)$ groß ist, so ist die *quadratische Schwankung*

$$(\Delta f)^2 := \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 \ll \langle f^2 \rangle$$

klein. Ist sie dies nicht, so können wir in der Regel davon ausgehen, daß entweder ρ unphysikalisch oder f keine thermodynamisch sinnvolle Größe ist. Beispielsweise ist $\vec{p}_3^2/2m$ nicht sinnvoll meßbar, wohl aber $\frac{1}{N} \sum_i \vec{p}_i^2/2m$. Statt der Verteilungsfunktion $\rho(x)$ für $x = (p, q)$ können wir auch die Verteilungsfunktion für die Meßgröße f konstruieren.

Beispiel: Sie lassen eine Klassenarbeit schreiben und erstellen einen Zensurenspiegel. Würden Sie statt der Anzahl der Schüler jeweils den Anteil an der Gesamtschülerzahl aufschreiben, so erhielten Sie eine Verteilungsfunktion für die Zensur. Ist x_i die Zensur und ρ_i die zugehörige Verteilung, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Zensur x vergeben wurde, gegeben durch

$$W(x) = \sum_{i=1}^6 \rho_i \delta_{x_i, x}$$

mit dem Kronecker-Symbol $\delta_{x_i, x}$. In diesem Fall fällt die „Phasenraumvariable“ x_i mit der Meßgröße $f(x_i) = f_i$ zusammen.

Auf das Kontinuum übertragen bedeutet dies

$$\tilde{\rho}(f) = \int \rho(x) \delta(f(x) - f) dx. \tag{5.7}$$

Um zu zeigen, daß $\tilde{\rho}$ wirklich eine Verteilung ist, bilden wir $\langle f^n \rangle$ und zeigen die Gleichheit mit $\langle f^n(x) \rangle$,

$$\begin{aligned} \langle f^n \rangle &= \int \tilde{\rho}(f) f^n df = \int \left(\int \rho(x) \delta(f(x) - f) dx \right) f^n df = \\ &= \int \left(\int \delta(f(x) - f) f^n df \right) \rho(x) dx = \int f^n(x) \rho(x) dx. \end{aligned}$$

5.1.3 Reduzierte Verteilung

Zur Konstruktion der *reduzierten Verteilung* wird dur über einen Teil der Phasenraumkomponenten integriert. So sei

$$\begin{aligned}x &= (p_1, p_2, \dots, p_k, q_1, q_2, \dots, q_k) \quad \text{und} \\y &= (p_{k+1}, p_{k+2}, \dots, p_{3N}, q_{k+1}, q_{k+2}, \dots, q_{3N}).\end{aligned}$$

Dann ist die auf x reduzierte Verteilung gegeben als

$$\rho_1(x) = \int \rho(x, y) dy \quad (\text{entsprechend } \rho_2(y) = \int \rho(x, y) dx). \quad (5.8)$$

Die reduzierte Verteilung ist dann sinnvoll, wenn eine Meßgröße vorliegt, die nur von x abhängt. Mit ihr läßt sich dann trotz reduzierten Informationsgehaltes ein Erwartungswert bestimmen,

$$\langle f \rangle = \int \int \rho(x, y) f(x) dx dy = \int \rho_1(x) f(x) dx. \quad (5.9)$$

- x und y heißen *identisch verteilt*, wenn $\rho_1 = \rho_2$ ist.
- x und y heißen *statistisch unabhängig*, wenn für alle Meßgrößen $f(x)$ und $g(y)$ stets

$$\langle f \cdot g \rangle = \langle f \rangle \cdot \langle g \rangle$$

ist. Als Konsequenz daraus faktorisiert die Verteilungsfunktion,

$$\rho(x, y) = \rho_1(x) \cdot \rho_2(y).$$

Die Umkehrung dieser Aussage läßt sich leicht durch Einsetzen dieser Verteilungsfunktion zeigen.

5.2 Das mikrokanonische Ensemble

Den Beginn dieses Abschnittes bildet ein Postulat:

In einem abgeschlossenen System sind alle Zustände im Energieintervall $E \leq \mathcal{H}(p, q) \leq E + \Delta$ gleich wahrscheinlich. Dies bedeutet

$$\begin{aligned}\rho(p, q) &= 1 \quad \text{für } E \leq \mathcal{H}(p, q) \leq E + \Delta, \\ \rho(p, q) &= 0 \quad \text{sonst.}\end{aligned}$$

Was bringt uns dazu, dieses Postulat aufzustellen?

Man stelle sich vor, ein Ensemble, also eine Menge makroskopisch möglicher Systeme, sei zum Zeitpunkt $t = 0$ in einem Gebiet im Phasenraum „präpariert“, das der Forderung des Postulats genügt. Da das System abgeschlossen ist, muß die Energie erhalten bleiben. Die Ausbreitung des Gebietes in andere Bereiche des Phasenraumes aufgrund der ständigen Änderung von Teilchenorten und -impulsen („Ausfransen“) und damit einhergehende Verdünnung kann nur so vor sich gehen, daß die Energie in dem anfänglichen Energieintervall bleibt. Es wird sich eine Endverteilung $\rho(t \rightarrow \infty)$ einstellen, die als wahrscheinlichste Verteilung gleichverteilt sein wird. Dies ist der Vorgang, den man als „Mixing“ bezeichnet. Man sagt: „ $\rho(t)$ konvergiert schwach gegen $\rho(\infty)$ “. Die Endverteilung ist, solange die Meßgröße stetig ist, nicht von dieser abhängig.

Als Beispiel soll hier der eindimensionale harmonische Oszillator betrachtet werden. Im zweidimensionalen Phasenraumdiagramm bilden die schwingenden Teilchen konzentrische Kreise, wie in Abbildung 5.1 links dargestellt. Die Energie ist gegeben durch das Quadrat des Radius der Kreise. Ist der Oszillator ideal harmonisch, so wird sich das eingezeichnete Ensemble nach einer Periode wieder am selben Platz befinden, das System kann zu keinem Gleichgewicht kommen.

Betrachten wir dagegen ein schwach anharmonisches Potential, so wird die Frequenz energieabhängig, d.h. daß beispielsweise innere Punkte eine höhere Umlauffrequenz besitzen als weiter außen liegende. Das Ensemble wird nach einem Umlauf etwas verzerrt sein, wobei jedoch die Phasenraumfläche erhalten bleibt. Die Ausschnittfolge in Abbildung 5.1 rechts dokumentiert, daß sich nach vielen Umläufen eine Spirale zwischen den beiden Energiewerten ergibt. Diese besteht im Grenzfall aus unendlich dünnen, aber auch unendlich dicht liegenden Fäden, die wir als Gleichverteilung ansehen können.

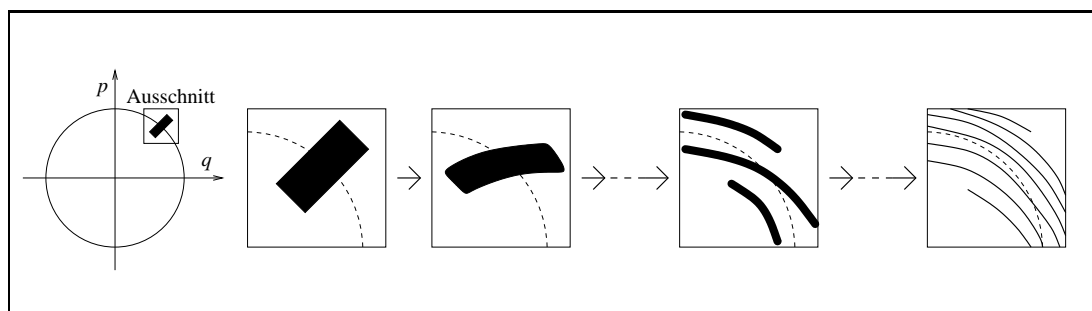


Abb. 5.1 Phasenraumdiagramm des eindimensionalen harmonischen Oszillators

5.2.1 Zustandsvolumen, Zustandsdichte und Entropie

Im eben betrachteten Beispiel wurde jedem Phasenraumpunkt ein Energiewert $\mathcal{H}(p, q)$ zugeordnet. Wir können für eine feste Energie E einen Innenraum

$$\Sigma(E) = \int_{\mathcal{H}(p,q) \leq E} dp dq$$

definieren. Dann ist das *Zustandsvolumen* $\Gamma(E)$ für das kleinkanonische Ensemble gegeben als

$$\Gamma(E) = \Sigma(E + \Delta) - \Sigma(E) = \int_{E \leq \mathcal{H}(p,q) \leq E+\Delta} dp dq. \quad (5.10)$$

Entwickeln wir $\Sigma(E + \Delta)$ in kleine, aber endliche Werte Δ , so erhalten wir $\Gamma(E) = \Delta \cdot \omega(E)$ mit der *Zustandsdichte*

$$\omega(E) = \frac{\partial \Sigma}{\partial E}. \quad (5.11)$$

Den Anschluß an die Thermodynamik können wir erreichen, indem wir wie folgt *definieren*:

$$U = E, \quad S = k_B \ln(\Gamma(E)). \quad (5.12)$$

Die erste Definition ist sofort verständlich, denn E ist der Erwartungswert des Hamiltonoperators. Zur Begründung des zweiten Anteils der Definition können wir zunächst für eine „normale“ Hamiltonfunktion feststellen, daß die rechte Seite extensiv ist. Denn $\Gamma(E)$ ist ein $6N$ -dimensionales Integral, liefert also einen Ausdruck zur $6N$ -ten Potenz. Durch Logarithmieren ergibt sich ein Faktor $6N$, der die Extensivität ausdrückt. Dies muß allerdings im Einzelfall nachgewiesen werden.

Ist die Extensivität gegeben, so sind auch die Aussagen der Thermodynamik nachweisbar. Dazu betrachten wir ein System, das aus zwei unabhängigen Teilsystemen mit Teilchenzahlen N_1 und N_2 besteht,

$$\mathcal{H}(p, q) = \mathcal{H}_1(p_1, q_1) + \mathcal{H}_2(p_2, q_2).$$

5.2.2 Additivität der Entropiedefinition

In einem ersten Schritt soll der Zustandsraum

$$\Gamma(E) = \int_{E \leq \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 \leq E+\Delta} dp_1 dq_1 dp_2 dq_2$$

durch Funktionen auf den beiden Teilsystemen ausgedrückt werden. Zu diesem Zweck fügen wir die Einsen

$$1 = \int \delta(E_i - \mathcal{H}_i(p_i, q_i)) dE_i, \quad i = 1, 2$$

ein und vertauschen die Integrationen. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} \Gamma(E) &= \int_{E \leq \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 \leq E+\Delta} dp_1 dq_1 dp_2 dq_2 \int \delta(E_1 - \mathcal{H}_1(p_1, q_1)) dE_1 \cdot \\ &\quad \cdot \int \delta(E_2 - \mathcal{H}_2(p_2, q_2)) dE_2 = \\ &= \int dE_1 dE_2 \int_{E \leq \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 \leq E+\Delta} dp_1 dq_1 dp_2 dq_2 \cdot \\ &\quad \cdot \delta(E_1 - \mathcal{H}_1(p_1, q_1)) \delta(E_2 - \mathcal{H}_2(p_2, q_2)). \end{aligned}$$

Das innere Integral läßt sich durch die Zustandsdichten der Teilsysteme ausdrücken, denn für den Innenraum gilt

$$\Sigma(E) = \int_{\mathcal{H} \leq E} dp dq = \int \theta(E - \mathcal{H}(p, q)) dp dq$$

und damit durch Ableitung nach E

$$\omega(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} = \int \delta(E - \mathcal{H}(p, q)) dp dq$$

für jedes Teilsystem. So erhalten wir schließlich

$$\Gamma(E) = \int_{E \leq E_1 + E_2 \leq E + \Delta} \omega_1(E_1) \omega_2(E_2) dE_1 dE_2. \tag{5.13}$$

Das $6N$ -dimensionale Integral ist damit auf ein zweidimensionales Integral reduziert. Statt dieses Integral jedoch auszurechnen, führen wir eine Abschätzung durch,

$$\Gamma(E) \leq \max_{E_1, E_2} (\omega_1(E_1) \omega_2(E_2)) \cdot (E + \Delta) \Delta \quad \text{mit } E \leq E_1 + E_2 \leq E + \Delta.$$

Der Punkt, für den das Maximum auftritt, sei (\bar{E}_1, \bar{E}_2) . Dann läßt sich $\Gamma(E)$ auch nach unten hin abschätzen. Um dies tun zu können, legen wir ein Quadrat Q um diesen Punkt, so daß es mit seinen Ecken gerade den Rand berührt. Die Situation ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Die Fläche dieses Quadrates ist $\Delta^2/4$. Daher ergibt sich die Abschätzung

$$\omega_1(\bar{E}_1) \omega_2(\bar{E}_2) \frac{\Delta^2}{4} \leq \Gamma(E)$$

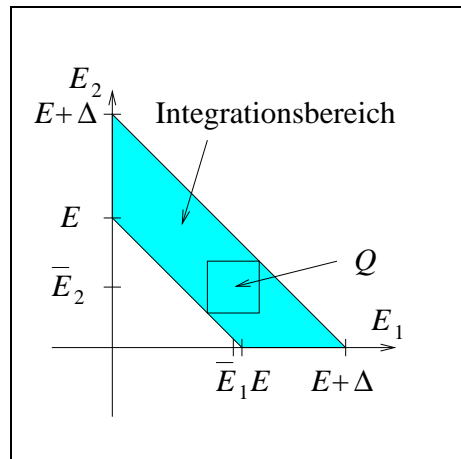


Abb. 5.2 Konstruktionsskizze

Zusammenfassend ergibt sich

$$\omega_1(\bar{E}_1) \omega_2(\bar{E}_2) \frac{\Delta^2}{4} \leq \Gamma(E) \leq \omega_1(\bar{E}_1) \omega_2(E_2) (E + \Delta) \Delta.$$

Mit $S_1(\bar{E}_1) = k_B \ln(\Delta \cdot \omega_1(\bar{E}_1))$ und $S_2(\bar{E}_2) = k_B \ln(\Delta \cdot \omega_2(\bar{E}_2))$ folgt durch Bilden des Logarithmus und Multiplikation mit k_B

$$-k_B \ln 4 + S_1(\bar{E}_1) + S_2(\bar{E}_2) \leq S(E) \leq S_1(\bar{E}_1) + S_2(\bar{E}_2) + k_B \ln \left(\frac{E + \Delta}{\Delta} \right).$$

Während alle Entropien extensive Größen sind, sind die verbleibenden Summanden unterextensiv, d.h.

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{k_B}{N} \ln \left(\frac{E + \Delta}{\Delta} \right) \approx \lim_{N \rightarrow \infty} k_B \frac{\ln N}{N} = 0,$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(-\frac{k_B}{N} \ln 4 \right) = 0.$$

Damit gilt in diesem Grenzfall

$$S(E) = S_1(E_1) + S_2(E_2). \quad (5.14)$$

$E = \bar{E}_1$ und $E = \bar{E}_2$ waren gerade diejenigen Energiewerte, für die das Produkt $\omega_1(E_1)\omega_2(E_2)$ und damit auch der Logarithmus, $S_1(E_1) + S_2(E_2)$, maximal wurde. Dies bedeutet aber

$$\frac{1}{T_1} = \left. \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right|_{\bar{E}_1} = \left. \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right|_{\bar{E}_2} = \frac{1}{T_2}, \quad (5.15)$$

was dem Maximalitätsprinzip für die Entropie des betrachteten abgeschlossenen Systems darstellt.

5.3 Eine weitere Entropiedefinition

Statt $S(E) = k_B \ln(\Gamma(E)) = k_B \ln(\Delta \cdot \omega(E))$ kann auch

$$S = k_B \ln(\Sigma(E)) \quad (5.16)$$

zur Definition der Entropie herangezogen werden. Dazu betrachten wir

$$\Gamma(E) = \Sigma(E + \Delta) - \Sigma(E) = \int_E^{E+\Delta} \frac{\partial \Sigma}{\partial E'} dE' = \int_E^{E+\Delta} \omega(E') dE',$$

$$\Sigma(E) = \int_0^E \omega(E') dE'.$$

Die Grenze $E' = 0$ ist dabei willkürlich gewählt. $\omega(E')$ ist stets positiv. Ist S monoton steigend in E , so auch $\omega(E)$, und wir erhalten die Abschätzungen $\Sigma(E) \leq \omega(E)E$ und

$$\Sigma(E) = \int_0^{E-\Delta} \omega(E') dE' + \int_{E-\Delta}^E \omega(E') dE' =$$

$$\geq \int_{E-\Delta}^E \omega(E') dE' \geq \omega(E - \Delta)\Delta,$$

zusammenfassend also

$$\Delta \cdot \omega(E - \Delta) \leq \Sigma(E) \leq \Delta \cdot \omega \cdot \frac{E}{\Delta}.$$

Durch Logarithmieren und Multiplizieren mit k_B erhalten wir

$$S(E - \Delta) \leq k_B \ln(\Sigma(E)) \leq S(E) + k_B \ln\left(\frac{E}{\Delta}\right).$$

Es ist $S(E - \Delta) \approx S(E) - \Delta \cdot \partial S / \partial E = S(E) - \Delta / T$, und sowohl Δ / T als auch $k_B \ln(E / \Delta)$ sind wieder unterextensiv, also ergibt sich

$$S(E) = k_B \ln(\Sigma(E)). \tag{5.17}$$

Als Beispiel für diese neue Definitionsmöglichkeit betrachten wir ein System, das aus N freien Teilchen in einem Volumen V besteht. Die Hamiltonfunktion ist gegeben als

$$\mathcal{H}(p, q) = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m}, \tag{5.18}$$

falls alle \vec{q}_i in V liegen. Liegt nur einer außerhalb, so ist der Wert der Hamiltonfunktion unendlich. Damit ergibt sich für den Innenraum

$$\begin{aligned} \Sigma(E) &= \int_V \frac{d^{3N} q_i}{h^{3N}} \int_{\sum_i p_i^2 \leq 2mE} d^{3N} p_i = \\ &= \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \int_{\sum_i p_i^2 \leq 2mE} d^{3N} p_i. \end{aligned}$$

Das Integral ist offensichtlich das Volumen einer ν -dimensionalen Kugel im Impulsraum mit $\nu = 3N$ und dem Radius $r = \sqrt{2mE}$. Dieses wollen wir mit $K_{3N}(r)$ abkürzen. Klarerweise ist $K_\nu(r) = K_\nu(1)r^\nu$. Es verbleibt die Berechnung des ν -dimensionalen Einheitskugelvolumens. Zu seiner Berechnung verwenden wir einen Trick. Wir berechnen ein Integral in kartesischen Koordinaten, dann in Kugelkoordinaten. Der Integrand sorgt dafür, daß auch in beiden Koordinatensystemen über den vollständigen Phasenraum integriert werden kann. Bei der zweiten Integration spalten wir in die Integration über den Radius und die Integration über die Winkelanteile auf. Da aber die Funktion, die wir integrieren, nur vom Radius abhängig sein soll, ergibt die Winkelintegration gerade die Oberfläche der Einheitskugel. Durch Integration entlang des Radius erhalten wir schließlich das Einheitskugelvolumen. Das verwendete Integral, zunächst in kartesischen Koordinaten, ist

$$I = \int_{V_\nu^\infty} \exp(-(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_\nu^2)) dx_1 dx_2 \dots dx_\nu = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx\right)^\nu = \pi^{\nu/2}.$$

In Kugelkoordinaten ergibt sich

$$I = \int_0^\infty e^{-r^2} r^{\nu-1} dr \int d\Omega = O_\nu(1) \int_0^\infty e^{-r^2} r^{\nu-1} dr$$

und nach der Substitution $r^2 = t$, $dt = 2r dr$

$$I = \frac{1}{2} O_\nu(1) \int_0^\infty e^{-t} t^{\nu/2-1} dt = \frac{1}{2} O_\nu(1) \Gamma\left(\frac{\nu}{2}\right) \Rightarrow O_\nu(1) = \frac{2\pi^{\nu/2}}{\Gamma(\nu/2)},$$

schließlich wegen $O_\nu(r) = O(1)r^{\nu-1}$

$$K_\nu(1) = \int_0^1 O_\nu(r) dr = O_\nu(1) \int_0^1 r^{\nu-1} dr = \frac{O_\nu(1)}{\nu} = \frac{\pi^{\nu/2}}{\Gamma(\nu/2)} \left(\frac{2}{\nu}\right).$$

Zur Bestimmung der Entropie muß der Innenraumausdruck

$$\Sigma(E) = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N K_{3N}(1) (2mE)^{3N/2}$$

logarithmiert werden. Für die Gamma-Funktion benutzen wir die *Stirlingsche Formel*

$$\ln \Gamma(\nu) = \nu \ln \nu - \nu + O(\ln \nu) \quad \text{für } \nu \gg 1, \quad (5.19)$$

unter Vernachlässigung aller unterextensiven Größen ergibt sich so

$$\begin{aligned} S &= k_B \left(N \ln \left(\frac{V}{h^3} \right) + \frac{3N}{2} \ln \pi - \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{3N}{2} \right) + \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} \ln(2mE) \right) = \\ &= N k_B \left(\frac{3}{2} + \ln \left(V \left(\frac{4\pi m E}{3N h^2} \right)^{3/2} \right) \right). \end{aligned} \quad (5.20)$$

Die Thermodynamik dieses Systems ergibt sich aus den Maxwellrelationen,

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_V = N k_B V \left(\frac{4\pi m E}{3N h^2} \right)^{3/2} \frac{3}{2E} \left(V \left(\frac{4\pi m E}{3N h^2} \right)^{3/2} \right)^{-1} = \\ &= \frac{3N k_B}{2E} \Leftrightarrow E = \frac{3}{2} N k_B T, \quad C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \frac{3}{2} N k_B \end{aligned} \quad (5.21)$$

und

$$\begin{aligned} \frac{p}{T} &= \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_E = N k_B \left(\frac{4\pi m E}{3N h^2} \right)^{3/2} \left(V \left(\frac{4\pi m E}{3N h^2} \right)^{3/2} \right)^{-1} = \\ &= \frac{N k_B}{V} \Leftrightarrow pV = N k_B T. \end{aligned} \quad (5.22)$$

Damit ist dieses System ein geeignetes Modell für ein ideales Gas.

5.3.1 Der Gleichverteilungssatz

Mit der neuen Entropiedefinition (5.17) läßt sich auch der Mittelwert

$$\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{\Gamma(E)} \int_{E \leq \mathcal{H} \leq E+\Delta} x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} dp dq$$

durch thermodynamische Größen ausdrücken. Dabei ist x_i eine Komponente des Phasenraumvektors. Das Integral auf der rechten Seite läßt sich als Differenz der Stammfunktion

$$\phi(E) := \int_{\mathcal{H} \leq E} x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} dp dq$$

an den Stellen E und $E + \Delta$ darstellen. Diese Differenz läßt sich nach Δ entwickeln, und unter Verwendung von $\Gamma = \Delta \cdot \omega$ ergibt sich

$$\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{\Gamma(E)} (\phi(E + \Delta) - \phi(E)) \approx \frac{\Delta}{\Gamma(E)} \frac{d}{dE} \phi(E) = \frac{1}{\omega(E)} \frac{d}{dE} \phi(E).$$

Die Abhängigkeit der Stammfunktion ϕ von der Energie E ist nicht explizit gegeben. Wir können aber diese Stammfunktion weiter umformen, indem wir zunächst die Ableitung $\partial E / \partial x_j$ einfügen, die selbst verschwindet, da E eine gemittelte Größe ist. Bei der anschließenden partiellen Integration verschwindet der Randterm,

$$\begin{aligned} \phi(E) &= \int_{\mathcal{H} \leq E} x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} dp dq = \int_{\mathcal{H} \leq E} x_i \frac{\partial (\mathcal{H} - E)}{\partial x_j} dp dq = \\ &= \int_{\mathcal{H} \leq E} \left(\frac{\partial}{\partial x_j} (x_i (\mathcal{H} - E)) - \delta_{ij} (\mathcal{H} - E) \right) dp dq = \\ &= -\delta_{ij} \int_{\mathcal{H} \leq E} (\mathcal{H} - E) dp dq = -\delta_{ij} \int (\mathcal{H} - E) \theta(E - \mathcal{H}) dp dq. \end{aligned}$$

Damit ist die explizite Abhängigkeit gegeben, und die Ableitung nach E liefert

$$\frac{d}{dE} \phi(E) = \delta_{ij} \int \theta(E - \mathcal{H}) dp dq - \delta_{ij} \int (\mathcal{H} - E) \delta(E - \mathcal{H}) dp dq.$$

Hier verschwindet der zweite Term, da die Delta-Distribution nur dort wichtet, wo der Vorfaktor identisch Null ist. Der erste Term stellt aber gerade den Innenraum $\Sigma(E)$ dar. Es ergibt sich also

$$\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij} \frac{\Sigma(E)}{\omega(E)}$$

und wegen

$$\frac{\omega(E)}{\Sigma(E)} = \frac{1}{\Sigma(E)} \frac{\partial}{\partial E} \Sigma(E) = \frac{\partial}{\partial E} (\ln(\Sigma(E))) = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{k_B} S(E) \right) = \frac{1}{k_B T}$$

schließlich

$$\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij} k_B T. \quad (5.23)$$

Wählt man speziell $i = j$ und $x = p$ als Impulskomponente, so ergibt sich

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + V(\{q\}) \quad \Rightarrow \quad p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} = \frac{p_i^2}{m} \quad \Rightarrow \quad \left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T.$$

Der Mittelwert der kinetischen Energie insgesamt liefert somit $\frac{3}{2} N k_B T$. Allgemein gilt der *Gleichverteilungssatz*

Jede Phasenraumkomponente (auch als Freiheitsgrad bezeichnet), die quadratisch in der Hamiltendichte auftritt, liefert einen Summanden $\frac{1}{2} k_B$ zur spezifischen Wärme.

Für ein eindimensionales, schwingendes Modellmolekül erhält man wegen der sechs Impuls- und der drei Schwerpunktskoordinaten theoretisch einen Wert $C_V = \frac{9}{2} N k_B$. Jedoch sind Korrekturen angebracht, und die gravierendsten stammen aus der Quantenmechanik und nicht daher, daß die Schwingung nicht als ideale Federschwingung betrachtet werden kann.

5.3.2 Grenzen des mikrokanonischen Ensembles

Am Übergang zu neuen Ensembles steht das *Gibbs'sche Paradoxon*, welches die Grenzen des bisherigen, kleinkanonischen Ensembles andeutet. Das Paradoxon tritt auf, wenn wir die Trennwand zwischen zwei anfänglich in getrennten Kammern der Volumina V_1 und V_2 befindlichen Teilchenzahlen N_1 und N_2 eines idealen Gases herausziehen. Die Temperatur des Gesamtsystems besitze dabei einen konstanten Wert, das Gesamtsystem selbst sei abgeschlossen. Betrachten wir zunächst die Situation vor dem Herausziehen der Trennwand. Da das Gase als ideal angenommen wird, sind die Energien lediglich Funktionen der Temperatur und der jeweiligen Teilchenzahl,

$$E_1 = c_V N_1 T, \quad E_2 = c_V N_2 T,$$

wobei $c_V = \frac{3}{2} k_B$ die spezifische Wärme pro Teilchen bezeichnet. Die Energie pro Teilchen ist gegeben als $u = E_1/N_1 = E_2/N_2$. Das Paradoxon ergibt sich, wenn man die Entropie vor dem Herausziehen der Trennwand mit derjenigen nach Durchmischung der Gase vergleicht. Uns interessieren nur die veränderlichen Größen wir Volumen und Teilchenzahl, daher schreiben wir (5.20) einfacher als

$$S = N k_B \ln V + N s_0 \quad \text{mit} \quad s_0 = \frac{3}{2} k_B + k_B \ln \left(\frac{4\pi m u}{3h^2} \right)^{3/2}.$$

Der Wert der Entropie zu Beginn ist

$$S_i = k_B (N_1 \ln V_1 + N_2 \ln V_2) + N_1 s_0 + N_2 s_0,$$

nach der Durchmischung erhalten wir, da sich beide Gasanteile auf das Gesamtvolumen verteilt haben,

$$S_f = k_B(N_1 \ln V + N_2) + N s_0 = S_i + k_B \left(N_1 \ln \left(\frac{V}{V_1} \right) + N_2 \ln \left(\frac{V}{V_2} \right) \right).$$

Das Sonderbare ist, daß der Zusatzterm selbst für gleiche Druckwerte, also für

$$p_1 = \frac{V_1}{N_1} = \frac{V}{N} = \frac{V_2}{N_2} = p_2$$

verschwindet, wohingegen sich dann das System vorher und nachher nicht unterscheidet. Da dies nicht sein kann, muß die Entropiedefinition für diese Fragestellung unpassend gewählt sein. Ersetzen wir dagegen die Formel (5.20) durch $S = N s$ mit

$$s = k_B \left(\frac{3}{2} + \ln \left(v \left(\frac{4\pi m u}{3h^2} \right)^{3/2} \right) \right), \quad (V = N v, \quad E = N u), \quad (5.24)$$

dividieren also alle extensiven Größen durch die Teilchenzahl N , so ist diese paradoxe Situation provisorisch behoben. Mit dieser Änderung ergeben sich jedoch Änderungen im Zustandsvolumen und Innenraum, die wir uns im Folgenden plausibel machen wollen.

Für ein System gleicher Teilchen muß $\mathcal{H}(p, q)$ symmetrisch bezüglich Vertauschung zweier Teilchen sein. Sinnvollerweise sollten Phasenraumpunkte, die unter einer solchen Vertauschung ineinander übergehen, als ein einziger Phasenraumpunkt gezählt werden. Führt man eine Ordnung der Orte gemäß

$$|\vec{q}_1|^2 < |\vec{q}_2|^2 < \dots < |\vec{q}_N|^2$$

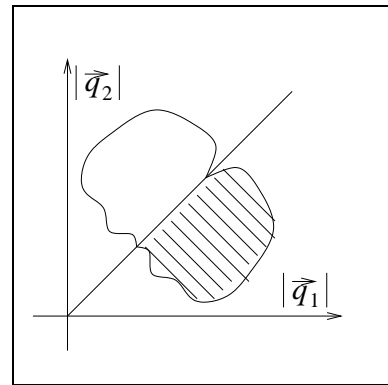


Abb. 5.3 Phasenraumordnung

ein (dies ist für $|\vec{q}_1|^2 < |\vec{q}_2|^2$ in Abbildung 5.3 dargestellt), so erreicht man

$$\int dp dq \rightarrow \int \frac{d^{3N} p}{h^{3N}} \int_{|\vec{q}_1|^2 < \dots < |\vec{q}_N|^2} d^{3N} q = \int \frac{d^{3N} p d^{3N} q}{h^{3N} N!}. \quad (5.25)$$

Die hier gewählte Abzählmethode heißt *korrekte Boltzmannabzählung*. Die Entropie erhält damit einen Zusatzterm $-\ln(N!)$, und mit Hilfe der Stirlingformel (5.19) (beachte $N! = \Gamma(N + 1)$) erhalten wir

$$\begin{aligned} S &= N k_B \ln V + N s_0 - k_B \ln N! = \\ &\approx N k_B \ln V + N s_0 - N k_B \ln N - N k_B = \\ &= N k_B \ln \left(\frac{V}{N} \right) - N s'_0, \end{aligned}$$

wie wir es bereits in (5.24) vorweggenommen hatten.

6. Das (klein)kanonische Ensemble

Selten ist ein System wie das mikrokanonische Ensemble vollständig abgeschlossen. Viel häufiger tritt die Situation auf, in der ein System mit einem weitaus größeren System (Wärmebad) in thermischem Kontakt steht. Das kombinierte System ist dann wieder abgeschlossen, seine Hamiltonfunktion setzt sich aus den Hamiltonfunktionen der Einzelsysteme zusammen,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1(p_1, q_1) + \mathcal{H}_2(p_2, q_2).$$

Wir wollen im Folgenden Erwartungswerte von Meßgrößen $f(p_1, q_1)$ bestimmen, die sich nur auf das System 1 beziehen. Dabei kommt uns die in Abschnitt 5.1.3 eingeführte reduzierte Verteilung

$$\rho^*(p_1, q_1) = \int \rho(p_1, q_1, p_2, q_2) dp_2 dq_2$$

zugute. Kennen wir erst einmal diese reduzierte Verteilung ρ^* , so können wir $\langle f \rangle$ bestimmen, ohne das System 2 berücksichtigen zu müssen. Die Normierung der Zustandsdichten lassen wir zunächst unberücksichtigt. Da das Gesamtsystem ein mikrokanonisches Ensemble darstellt, ist

$$\rho(p_1, q_1, p_2, q_2) \sim \begin{cases} 1 & \text{für } E \leq \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 \leq E + \Delta \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

und damit

$$\begin{aligned} \rho^*(p_1, q_1) &\sim \int_{E \leq \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 \leq E + \Delta} dp_2 dq_2 = \\ &= \int_{E - \mathcal{H}_1 \leq \mathcal{H}_2 \leq E - \mathcal{H}_1 + \Delta} dp_2 dq_2 = \Gamma_2(E - \mathcal{H}_1(p_1, q_1)). \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck kann in \mathcal{H}_1 entwickelt werden, wenn \mathcal{H}_1 klein gegenüber der Gesamtenergie ist. Dies ist möglicherweise nicht immer erfüllt, beispielsweise dann nicht, wenn einer der Impulse sehr groß wird. Tritt aber ausnahmsweise einmal der Fall $\mathcal{H}_1 \approx E$ ein, so wird das Zustandsvolumen Γ_2 und damit auch ρ^* klein, so daß dieser Fall praktisch nicht ins Gewicht fällt. Es kann also ohne Bedenken die Entwicklung

$$\ln \Gamma_2(E - \mathcal{H}_1) = \frac{1}{k_B} S_2(E - \mathcal{H}_1) \approx \frac{S_2(E)}{k_B} - \frac{1}{k_B} \mathcal{H}_1 \frac{\partial S_2}{\partial E} = \frac{S_2(E)}{k_B} - \frac{\mathcal{H}_1}{k_B T_2}$$

durchgeführt werden, und die Exponenzierung liefert

$$\rho^*(p_1, q_1) \sim \exp\left(\frac{S_2}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\mathcal{H}_1}{k_B T_2}\right) \sim \exp\left(-\frac{\mathcal{H}_1(p_1, q_1)}{k_B T_2}\right).$$

Die *kanonische Zustandssumme*

$$Q_{N_1} := \int \frac{d^{3N_1} p_1 d^{3N_1} q_1}{h^{3N_1} N_1!} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}_1(p_1, q_1)}{k_B T_2}\right) \quad (6.1)$$

schließlich normiert die reduzierte Verteilungsfunktion, es ergibt sich die *kanonische Verteilung*

$$\rho^*(p, q) = \frac{1}{Q_N} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(p, q)}{k_B T}\right), \quad (6.2)$$

die ein System konstanter Teilchenzahl N beschreibt, das mit einem Wärmebad der Temperatur T im Kontakt steht. Im Folgenden benutzen wir die Abkürzung

$$\beta := \frac{1}{k_B T}. \quad (6.3)$$

6.1 Das Prinzip des steilsten Anstiegs

Die kanonische Zustandssumme als Integral über eine Exponentialfunktion der Hamiltonfunktion ist eine ziemlich abstrakte Größe. Um sie durch thermodynamische Größen ausdrücken zu können, müssen wir dieses Integral entwickeln. Daß dies gelingt, dafür ist das *Prinzip des steilsten Anstiegs* verantwortlich. In Formeln gefaßt lautet es einfach

$$\int \exp(f(x)) dx \sim \exp(f(x_{\max})),$$

wobei $f(x)$ eine Funktion mit deutlichem Maximum im Integrationsintervall ist. Diese Formel kann hergeleitet werden, indem der Exponent um die Stelle $x = x_{\max}$ entwickelt wird. Diese Entwicklung liefert

$$f(x) = f(x_{\max}) + (x - x_{\max})f'(x_{\max}) + \frac{1}{2}(x - x_{\max})^2 f''(x_{\max}).$$

Der lineare Entwicklungsterm verschwindet aufgrund der Maximalität, die zweite Ableitung ist negativ. Es bleibt also

$$\int \exp(f(x)) dx = \exp(f(x_{\max})) \int \exp\left(\frac{1}{2}(x - x_{\max})^2 f''(x_{\max})\right) dx.$$

Ist der verbleibende Integrand, der eine Gaußsche Glockenkurve darstellt, bis zum Rand des Integrationsbereiches genügend stark abgefallen (das ist mit dem „deutlichen Maximum“ gemeint), so kann der Integrationsbereich auf das Intervall $]-\infty, +\infty[$ ausgedehnt werden, es ergibt sich

$$\int \exp(f(x)) dx = \sqrt{\frac{-2\pi}{f''(x_{\max})}} \exp(f(x_{\max})). \quad (6.4)$$

Dieses Prinzip soll zunächst „im Trockenen“ an einem mathematischen Beispiel getestet werden, ehe es in der physikalischen Anwendung zu Wasser gelassen wird. Zu entwickeln sei die Eulersche Gammafunktion

$$\Gamma(x + 1) := \int_0^\infty t^x \exp(-t) dt \quad (\operatorname{Re} x > -1)$$

für $x \gg 1$. Dazu formen wir den Integranden gemäß $t^x \exp(-t) = \exp(x \ln t - t)$ um und bestimmen zunächst das Maximum des Exponenten zu $t_{\max} = x$,

$$\frac{d}{dt}(x \ln t - t)|_{t=t_{\max}} = \frac{x}{t_{\max}} - 1 \stackrel{!}{=} 0, \quad \frac{d^2}{dt^2}(x \ln t - t)|_{t=t_{\max}} = -\frac{x}{t_{\max}^2} < 0.$$

Da die Exponentialfunktion für $x \gg 1$ auch bei $t = 0$ stark genug abgefallen ist, ergibt sich

$$\Gamma(x + 1) \approx \sqrt{2\pi x} \exp(x \ln x - x)$$

und durch Logarithmieren die Stirlingformel (5.19).

6.2 Zusammenhang mit der Thermodynamik

In die kanonische Zustandssumme fügen wir den Faktor $\int \delta(E - \mathcal{H}(p, q)) dE = 1$ ein und erhalten

$$\begin{aligned} Q_N &= \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N} N!} \exp(-\beta \mathcal{H}(p, q)) \int \delta(E - \mathcal{H}(p, q)) dE = \\ &= \int \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N} N!} \exp(-\beta E) \delta(E - \mathcal{H}(p, q)) dE = \\ &= \int \exp(-\beta E) \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N} N!} \delta(E - \mathcal{H}(p, q)) dE = \int \exp(-\beta E) \omega(E) dE. \end{aligned} \quad (6.5)$$

$Q_N = Q_N(\beta)$ ist also die *Laplace-Transformierte* der Zustandsdichte $\omega(E)$. Dabei ist Letztere mit korrekter Boltzmannzählung definiert. Aus dem letzten Kapitel wissen wir, daß sich mit Hilfe der Zustandsdichte die Entropie

$$S(E) = k_B \ln(\Delta \cdot \omega(E)) \quad (6.6)$$

definieren läßt, wobei Δ ein noch zu bestimmendes Energieintervall darstellt. Dies setzen wir nun umgekehrt in die Zustandsdichte ein und erhalten

$$Q_N = \frac{1}{\Delta} \int \exp(-\beta(E - TS(E))) dE. \quad (6.7)$$

Das Prinzip des steilsten Anstiegs besagt nun, daß das Integral proportional zum Integranden an der Maximalstelle des Exponenten ist. Diese Maximalstelle bestimmen wir durch einfache Ableitung nach E ,

$$-\beta \left(1 - T \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{E=\bar{E}} \right) \stackrel{!}{=} 0$$

und zeigen das Erfülltsein der hinreichenden Bedingung,

$$\beta T \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \Big|_{E=\bar{E}} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial T}{\partial E} = -\frac{1}{N k_B T^2 c_V} < 0.$$

Um diese Maximalstelle entwickelt ergibt sich für den Exponenten

$$-\beta(E - TS(E)) \approx -\beta(\bar{E} - TS(\bar{E})) - \frac{(E - \bar{E})^2}{2Nk_B T^2 c_V}$$

und damit

$$Q_N = \frac{\sqrt{2\pi Nk_B T^2 c_V}}{\Delta} \exp(-\beta(\bar{E} - TS(\bar{E}))).$$

Zweckemäßigerweise setzt man $\Delta = \sqrt{2\pi Nk_B T^2 c_V}$ und erhält mit $A = \bar{E} - TS$ unter Vernachlässigung unterextensiver Korrekturen ($\sim \ln \sqrt{N}$) zu A

$$Q_N = \exp(-\beta A(T, V, N)). \tag{6.8}$$

6.3 Energieverteilung und Konfigurationsintegral

Die kanonische Verteilung ist nur dann wirklich eine sinnvolle Größe, wenn die folgenden beiden Bedingungen erfüllt sind:

- \bar{E} ist der Mittelwert des Hamiltonoperators
- Die Standardabweichung ist sehr viel kleiner als $\langle \mathcal{H}^2 \rangle$

Um dies nachzuweisen, konstruieren wir zunächst eine *Energieverteilung* erneut durch Einfügen der Eins,

$$\begin{aligned} \int \rho(p, q) dp dq &= \int \rho(p, q) dp dq \int_0^\infty \delta(E - \mathcal{H}(p, q)) dE = \\ &= \int_0^\infty dE \int \rho(p, q) \delta(E - \mathcal{H}(p, q)) dp dq = \\ &=: \int_0^\infty W(E) dE \cdot \int \rho(p, q) dp dq. \end{aligned}$$

Also ist

$$W(E) = \frac{\int \rho(p, q) \delta(E - \mathcal{H}(p, q)) dp dq}{\int \rho(p, q) dp dq}, \quad \int_0^\infty W(E) dE = 1.$$

Setzt man für ρ den Ausdruck (6.2) ein, so folgt $W(E) \sim \exp(-\beta(E - TS(E)))$ und durch Entwicklung um \bar{E} wie im letzten Abschnitt sowie bei Beachtung der Normierungsbedingung

$$W(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Nk_B T^2 c_V}} \exp\left(-\frac{(E - \bar{E})^2}{2Nk_B T^2 c_V}\right). \tag{6.9}$$

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung stellt also eine Gaußsche Glockenkurve dar. Für hinreichend große Teilchenzahlen N und $\bar{E} \neq 0$ können wir, wie bereits

zur Bestimmung der Normierung erforderlich, die untere Grenze auf $-\infty$ ausdehnen. Wir erhalten so

$$\begin{aligned} \sqrt{2\pi Nk_B T^2 c_V} \cdot \langle \mathcal{H} \rangle &= \sqrt{2\pi Nk_B T^2 c_V} \int_{-\infty}^{+\infty} E W(E) dE = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} E \exp\left(-\frac{(E - \bar{E})^2}{2Nk_B T^2 c_V}\right) dE = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} (E - \bar{E}) \exp\left(-\frac{(E - \bar{E})^2}{2Nk_B T^2 c_V}\right) dE - \bar{E} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{(E - \bar{E})^2}{2Nk_B T^2 c_V}\right) dE. \end{aligned}$$

Das erste Integral verschwindet identisch, das zweite liefert $\sqrt{2\pi Nk_B T^2 c_V}$, so daß wir in der Tat

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \bar{E} \tag{6.10}$$

erhalten. Das Quadrat der Standardabweichung ist

$$\sigma^2 = \langle (\mathcal{H} - \langle \mathcal{H} \rangle)^2 \rangle = \langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2.$$

Nun ist

$$\begin{aligned} \langle (\mathcal{H} - \langle \mathcal{H} \rangle)^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} (E - \bar{E})^2 W(E) dE = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi Nk_B T^2 c_V}} \int_{-\infty}^{+\infty} (E - \bar{E})^2 \exp\left(-\frac{(E - \bar{E})^2}{2Nk_B T^2 c_V}\right) dE = \\ &= \frac{Nk_B T^2 c_V}{\sqrt{2\pi Nk_B T^2 c_V}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{(E - \bar{E})^2}{2Nk_B T^2 c_V}\right) dE = Nk_B T^2 c_V. \end{aligned} \tag{6.11}$$

Es ist also $\sigma^2 \sim N$. Da aber $\langle \mathcal{H} \rangle = \bar{E}^2 \sim N^2$ ist, gilt $\sigma^2 \ll \langle \mathcal{H} \rangle^2$ und folglich $\sigma^2 \ll \langle \mathcal{H} \rangle$ für große Werte von N . Damit ist gezeigt, daß die kanonische Verteilung eine „sinnvolle“ Verteilung ist. Dies soll noch einmal an der folgenden Abbildung 6.1 gezeigt werden.

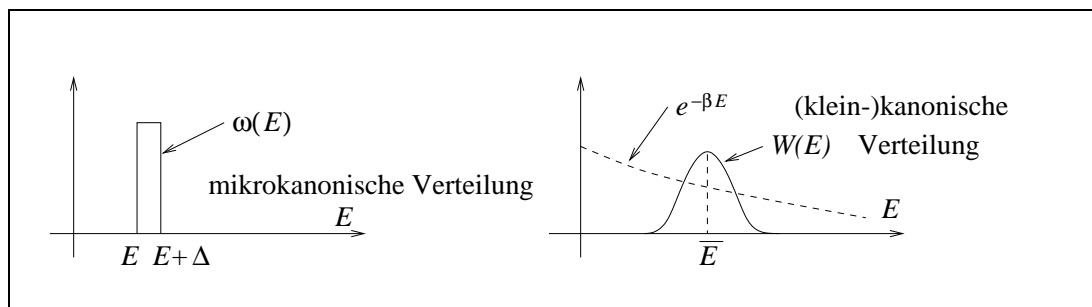


Abb. 6.1 mikrokanonische (links) und (klein)kanonische Verteilung (rechts) im Vergleich

Während bei der mikrokanonischen Verteilung die Wahrscheinlichkeitsverteilung innerhalb des Intervalls $[E, E + \Delta]$ konstant und außerhalb Null war, erhalten wir im Fall der kanonischen Verteilung eine Glockenkurve, deren Halbwertsbreite proportional zu \sqrt{N} ist. Innerhalb des dominanten Bereiches können wir die Funktion $\exp(-\beta E)$ als konstant ansehen, so daß $W(E) \sim \omega(E)$ ist.

6.4 Spezialfälle für die Zustandssumme

Zur Hamiltonfunktion

$$\mathcal{H}(p, q) = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \varphi(\{\vec{q}_i\}). \tag{6.12}$$

bestimmen wir die kanonische Zustandssumme,

$$\begin{aligned} Q_N &= \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N} N!} \exp\left(-\beta\left(\sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \varphi(\{\vec{q}_i\})\right)\right) = \\ &= \int \frac{d^{3N}p}{h^{3N}} \exp\left(-\beta\sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m}\right) \int \frac{d^{3N}q}{N!} \exp(-\beta\varphi(\{\vec{q}_i\})) = \\ &= \int \frac{d^{3N}p}{h^{3N}} \prod_{i=0}^N \exp\left(-\frac{\beta\vec{p}_i^2}{2m}\right) \int \frac{d^{3N}q}{N!} \exp(-\beta\varphi(\{\vec{q}_i\})) = \\ &= \left(\int \frac{d^3p}{h^3} \exp\left(-\frac{\beta\vec{p}^2}{2m}\right)\right)^N \int \frac{d^{3N}q}{N!} \exp(-\beta\varphi(\{\vec{q}_i\})). \end{aligned}$$

Der erste Faktor läßt sich leicht berechnen, indem wir in Kugelkoordinaten übergehen und die partielle Integration anwenden,

$$\begin{aligned} \int \frac{d^3p}{h^3} \exp\left(-\frac{\beta\vec{p}^2}{2m}\right) &= \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty p^2 \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) dp = \\ &= \frac{4\pi}{h^3} \frac{m}{\beta} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) dp = \frac{4\pi m}{\beta h^3} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} = \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2}. \end{aligned}$$

Dieser Vorfaktor hat auch eine physikalische Bedeutung. Um sie zu erkennen, erinnern wir uns daran, daß die de Broglie-Wellenlänge eines Teilchens mit Impuls p durch $\lambda = h/p$ gegeben war. Nun ist $p^2 = 2mE$, die Energie aber wiederum proportional zu $k_B T = \beta^{-1}$. Als Proportionalitätskonstante wählen wir zweckmäßigerweise π und definieren so die *thermische de Broglie-Wellenlänge*

$$\lambda = \frac{h}{p} = \sqrt{\frac{\beta h^2}{2\pi m}}. \tag{6.13}$$

Für die Zustandssumme ergibt sich schließlich das *Konfigurationsintegral*

$$Q_N = \int \frac{d^{3N}q}{\lambda^{3N} N!} \exp(-\beta\varphi(\{\vec{q}_i\})), \tag{6.14}$$

das in der Regel höchstens näherungsweise zu berechnen ist. Sein Name rührt daher, daß es nur noch die Lage der Teilchen zueinander und relativ zu einem

äußeren Potential berücksichtigt. In der Regel läßt sich die potentielle Energie in zwei Anteile aufspalten,

$$\varphi(\{\vec{q}_i\}) = \sum_i \varphi_1(\vec{q}_i) + \sum_{i < j} \varphi_2(\vec{q}_i - \vec{q}_j).$$

Ist $\varphi_2 \equiv 0$, d.h. wechselwirken die Teilchen nicht miteinander, so können wir das Konfigurationsintegral umformen in

$$Q_N = \int \frac{d^{3N}q}{\lambda^{3N}N!} \prod_i \exp(-\beta\varphi_1(\vec{q}_i)) = \frac{1}{N!} \left(\int \frac{d^3q}{\lambda^3} \exp(-\beta\varphi_1(\vec{q})) \right)^N.$$

Zum Abschluß dieses Kapitels sollen noch drei Beispiele gerechnet werden.

6.4.1 Das freie Teilchen

Freie Teilchen wechselwirken nicht miteinander, außerdem wirkt kein äußeres Potential auf sie. Ihr Aufenthalt ist jedoch auf das Volumen V beschränkt. So erhält man die Zustandssumme

$$Q_N = \frac{1}{N!} \left(\int_V \frac{d^3q}{\lambda^3} \exp(0) \right)^N = \frac{V^N}{\lambda^{3N}N!}.$$

Daraus ergibt sich nach (6.8) die freie Energie $A = -\ln Q_N/\beta$,

$$\begin{aligned} -\beta A &= N \ln V - \ln N! - 3N \ln \lambda = \\ &\approx N \ln V - N \ln N + N - 3N \ln \lambda = N \ln \left(\frac{V}{\lambda^3 N} \right) + N. \end{aligned}$$

6.4.2 Die barometrische Höhenformel

In einem Schwerfeld besitzen freie Teilchen die potentielle Energie

$$\varphi(\vec{q}) = mgq_3.$$

Um den Druck in Abhängigkeit von der Höhe h zu bestimmen, stellen wir uns vor, daß in dieser Höhe das Volumen durch Variation einer kleinen Seitenkammer des Volumens V_1 verändert wird. Dann ist

$$p(h) = -\left. \frac{\partial A}{\partial V_1} \right|_T.$$

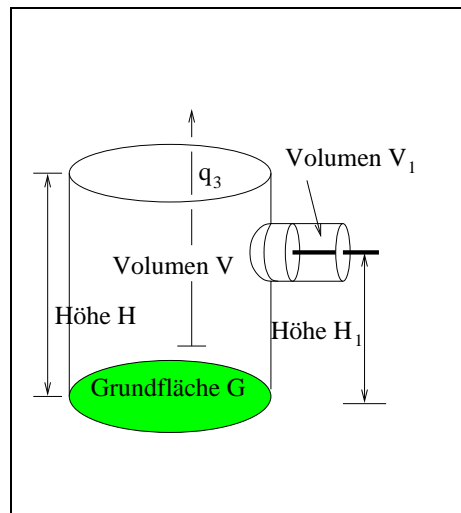


Abb. 6.2 Modell zur Höhenformel

Die freie Energie bestimmt man wieder aus der kanonischen Zustandssumme, die in diesem Fall die Gestalt

$$\begin{aligned} Q_N &= \frac{1}{\lambda^{3N}N!} \left(\int_V \exp(-\beta mgq_3) d^3q + \int_{V_1} \exp(-\beta mgh) d^3q \right)^N = \\ &= \frac{1}{\lambda^{3N}N!} \left(G \int_0^H \exp(-\beta mgq_3) dq_3 + V_1 \exp(-\beta mgh) \right)^N \end{aligned}$$

besitzt (G ist die Grundfläche). Die freie Energie $A = -\ln Q_N/\beta$ ist dann

$$A = -\frac{1}{\beta} \left(N \ln \left(\frac{G(1 - \exp(-\beta mgH))}{\beta mg} + V_1 \exp(-\beta mgh) \right) - \ln(\lambda^{3N} N!) \right),$$

und durch Ableitung nach V_1 ergibt sich die *Barometrische Höhenformel*

$$\begin{aligned} p(h) &= -\frac{\partial A}{\partial V_1} \Big|_{T, V_1=0} = \frac{N \exp(-\beta mgh)/\beta}{G(1 - \exp(-\beta mgH))/\beta mg + V_1 \exp(-\beta mgh)} \Big|_{V_1=0} = \\ &= \frac{Nmg \exp(-\beta mgh)}{G(1 - \exp(-\beta mgH))} = p(h=0) \exp(-\beta mgh). \end{aligned} \quad (6.15)$$

Wir können ebenso die Dichte in Abhängigkeit von der Höhe bestimmen. Sie ist der Erwartungswert der Funktion $\rho(\vec{r}) = \sum_i \delta^3(\vec{r} - \vec{q}^{(i)})$, es ergibt sich

$$\begin{aligned} \langle \rho(\vec{r}) \rangle &= \frac{\int d^{3N} q \exp(-\beta mg \sum_j q_3^{(j)}) \sum_i \delta^3(\vec{r} - \vec{q}^{(i)})}{\int d^{3N} q^{(j)} \exp(-\beta mg \sum_j q_3^{(j)})} = \\ &= \frac{\sum_i \int d^3 q^{(i)} \exp(-\beta mg q_3^{(i)}) \delta^3(\vec{r} - \vec{q}^{(i)})}{\int d^3 q^{(i)} \exp(-\beta mg q_3^{(i)})} = \\ &= \frac{\sum_i \exp(-\beta mgh)}{G(1 - \exp(-\beta mgH))/\beta mg} = \frac{N \beta mg \exp(-\beta mgh)}{G(1 - \exp(-\beta mgH))} = \\ &= \langle \rho(h=0) \rangle \exp(-\beta mgh). \end{aligned}$$

Dabei konnten die Integralanteile $j \neq i$ herausgezogen und gekürzt werden. Durch Integration über das Gesamtvolumen ergibt sich die Teilchenzahl

$$N = \int_V \langle \rho(\vec{r}) \rangle = \frac{\langle \rho(h=0) \rangle}{\beta mg} (1 - \exp(-\beta mgH)), \quad (6.16)$$

die auch für unendliche Höhe endlich bleibt. Hier stellt sich natürlich die Frage nach der Verlässlichkeit des Modells.

6.4.3 Geladene Teilchen im Magnetfeld

Für geladene Teilchen im Magnetfeld ist die Hamiltonfunktion gegen als

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{1}{2m} (\vec{p}_i - q\vec{A}(\vec{q}_i))^2 + \varphi(\{\vec{q}_i\}).$$

Ähnlich wie sich der Druck aus der freien Energie ergab, kann hier die *Magnetisierung* als Ableitung der freien Energie nach dem magnetischen Feld bestimmt werden. Durch die Substitution $\vec{p}_i \rightarrow \vec{p}_i + q\vec{A}(\vec{q}_i)$ erkennt man allerdings, daß die Zustandssumme

$$Q_N = \int \frac{d^{3N} p d^{3N} q}{h^{3N} N!} \exp \left(-\beta \left(\sum_i \frac{(\vec{p}_i - q\vec{A}(\vec{q}_i))^2}{2m} + \varphi(\{\vec{q}_i\}) \right) \right)$$

nicht mehr von \vec{A} und damit vom Magnetfeld abhängt. Angeregt davon stellte van Leuwen das Theorem auf, daß der Diamagnetismus ein rein quantenmechanisches Problem ist.

7. Das großkanonische Ensemble

Vollzogen wir den Übergang vom mikro- zum kleinkanonischen Ensemble, indem wir zwei kleinkanonische Systeme, zwischen denen ein Wärmeaustausch erlaubt war, zu einem insgesamt thermisch abgeschlossenen und damit mikrokanonischen Ensemble zusammenschlossen, so gelingt uns der Übergang zum großkanonischen Ensemble, indem wir zwischen zwei Systemen dieses Typs zusätzlich den Teilchenaustausch ermöglichen, wohingegen im Gesamtsystem die Teilchenzahl erhalten ist. Das Gesamtsystem beschreibt daher ein kleinkanonisches Ensemble der konstanten Temperatur T .

Gefragt ist zunächst nach der Wahrscheinlichkeit, N_1 Teilchen im Volumen V_1 (und folglich $N - N_1$ Teilchen im Volumen V_2) zu finden. Sind die Teilchenzahlen auf diese Weise festgelegt, so kann jedes Teilsystem als kleinkanonisch angesehen werden, und die Wahrscheinlichkeit ist gegeben als Produkt der entsprechenden Zustandssummen,

$$Q_{N_1} Q_{N_2} = \int_{\Gamma_1} \frac{d^{3N_1} p_1 d^{3N_1} q_1}{h^{3N_1} N_1!} \rho_1(p_1, q_1, N_1) \int_{\Gamma_2} \frac{d^{3N_2} p_2 d^{3N_2} q_2}{h^{3N_2} N_2!} \rho_2(p_2, q_2, N_2)$$

mit $\Gamma_i := V_i^{N_i}$, wobei die Verteilungsfunktion des Gesamtsystems durch

$$\rho(p, q) = \sum_{N_1=0}^N \rho_1(p_1, q_1, N_1) \rho_2(p_2, q_2, N - N_1)$$

gegeben ist. Die Verteilungsfunktionen der Einzelsysteme wie die des zusammengesetzten Systems lassen sich für feste Teilchenzahl gemäß dem vorangegangenen Kapitel durch die Hamiltonfunktionen $\mathcal{H}_1(p_1, q_1, N_1)$, $\mathcal{H}_2(p_2, q_2, N_2)$ und $\mathcal{H}(p, q, N_1 + N_2) = \mathcal{H}_1(p_1, q_1, N_1) + \mathcal{H}_2(p_2, q_2, N_2)$ ausdrücken,

$$\begin{aligned} \rho_i(p_i, q_i, N_i) &= \frac{1}{Q_{N_i}} \exp(-\beta \mathcal{H}(p_i, q_i, N_i)), \\ \rho(p, q, N) &= \frac{1}{Q_N} \exp(-\beta \mathcal{H}(p, q, N)). \end{aligned}$$

Durch Einfügen von $\int \delta(E - \mathcal{H}(p, q, N)) dE = 1$ erkennt man leicht, daß

$$\sum_{N_1, N_2}^{N=N_1+N_2} \frac{Q_{N_1} Q_{N_2}}{Q_N} = \sum_{N_1, N_2}^{N=N_1+N_2} \frac{V_1^{N_1} V_2^{N_2}}{N_1! N_2!} \frac{N!}{(V_1 + V_2)^N} = 1 \quad (7.1)$$

ist, womit dann auch die Verteilungsfunktion des Gesamtsystems normiert ist. Nehmen wir nun an, daß das System 1 sehr viel kleiner ist als das System 2, d.h. $V_1 \ll V_2$, $N_1 \ll N_2$, so läßt sich Q_{N_2} entwickeln,

$$\begin{aligned} Q_{N_2} &= \exp(-\beta A(T, V_2, N_2)) = \exp(-\beta A(T, V - V_1, N - N_1)) = \\ &\approx \exp(-\beta(A(T, V, N) + pV_1 - \mu N_1)) = Q_N \exp(-\beta pV_1 + \beta \mu N_1) \end{aligned}$$

(beachte, daß in diesem Zusammenhang p für den Druck und nicht den Impuls eines der Teilchen steht!). Die Normierungsbedingung (7.1) ergibt dann

$$1 = \sum_{N_1} \exp(-\beta p V_1 + \beta \mu N_1) Q_{N_1}$$

$$\Leftrightarrow \exp(\beta p V_1) = \sum_{N_1} \exp(\beta \mu N_1) Q_{N_1} =: \mathcal{Z}. \quad (7.2)$$

\mathcal{Z} ist die *großkanonische Zustandssumme*. Sie steht in direktem Zusammenhang mit dem bereits in Abschnitt 3.6 definierten großkanonischen Potential $\Omega = -pV$. Verwendet man schließlich noch die *Fugazität* $z = \exp(\beta \mu)$, so gilt (ab hier sei N_1 durch N ersetzt)

$$\exp(-\beta \Omega) = \sum_N z^N Q_N = \mathcal{Z}. \quad (7.3)$$

Am Beispiel des idealen Gases soll das großkanonische Potential ausgerechnet werden. Aus Abschnitt 6.4.1 entnehmen wir $Q_N = V^N / \lambda^{3N} N!$, daher gilt mit Gleichung (7.3)

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Z} = -\frac{1}{\beta} \ln \left(\sum_N \left(\frac{Vz}{\lambda^3} \right)^N \frac{1}{N!} \right) = -\frac{1}{\beta} \ln \left(\exp \left(\frac{Vz}{\lambda^3} \right) \right) = -\frac{Vz}{\beta \lambda^3}.$$

Hier ist Ω sehr einfach zu berechnen. Schwierig wird es allerdings, wenn zwischen den Teilchen Wechselwirkungen bestehen.

7.1 Gemeinsamkeiten der verschiedenen Ensembles

Wir haben in den letzten drei Kapiteln die drei Ensembles kennengelernt:

- i) das mikrokanonische Ensemble mit

$$\rho(p, q, N) = \begin{cases} 1/\Gamma(E) & \text{für } E \leq \mathcal{H}(p, q) \leq E + \Delta \text{ und } N = N_0, \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$$\text{und } \Gamma(E) = \sum_{E \leq \mathcal{H} \leq E + \Delta} \frac{d^{3N_0} p d^{3N_0} q}{h^{3N_0} N_0!},$$

- ii) das (klein-)kanonische Ensemble mit

$$\rho(p, q, N) = \frac{\delta_{N, N_0}}{Q_{N_0}} \exp(-\beta \mathcal{H}(p, q, N_0))$$

$$\text{und } Q_{N_0} = \int \frac{d^{3N_0} p d^{3N_0} q}{h^{3N_0} N_0!} \exp(-\beta \mathcal{H}(p, q, N_0)) \quad \text{sowie}$$

- iii) das großkanonische Ensemble mit

$$\rho(p, q, N) = \frac{z^N}{\mathcal{Z}} \exp(-\beta \mathcal{H}(p, q, N)) \quad \text{und } \mathcal{Z} = \sum_N z^N Q_N.$$

Für alle drei Verteilungen gilt, wie leicht zu erkennen ist,

$$\sum_N \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N}N!} \rho(p, q, N) = 1. \quad (7.4)$$

Sind auf diese Weise die Dichtefunktionen definiert, so kann eine geschlossene Schreibweise für die Entropie gewählt werden, nämlich

$$S = -k_B \sum_N \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N}N!} \rho(p, q, N) \ln \rho(p, q, N). \quad (7.5)$$

Diese Formel gilt es zunächst in den einzelnen Spezialfällen nachzuweisen:

i) Für die mikrokanonische Verteilung ergibt sich

$$\begin{aligned} & -k_B \sum_N \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N}N!} \rho(p, q, N) \ln \rho(p, q, N) = \\ & = -k_B \int_{E \leq \mathcal{H}(p, q, N_0) \leq E + \Delta} \frac{d^{3N_0}p d^{3N_0}q}{h^{3N_0}N_0!} \frac{1}{\Gamma(E)} \ln \left(\frac{1}{\Gamma(E)} \right) = \\ & = k_B \frac{\Gamma(E)}{\Gamma(E)} \ln \Gamma(E) = k_B \ln \Gamma(E) = S. \end{aligned}$$

ii) Für das kleinkanonische Ensemble gilt

$$\begin{aligned} & -k_B \sum_N \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N}N!} \rho(p, q, N) \ln \rho(p, q, N) = \\ & = \frac{k_B}{Q_{N_0}} \int \frac{d^{3N_0}p d^{3N_0}q}{h^{3N_0}N_0!} \exp(-\beta \mathcal{H}(p, q, N_0)) (\ln Q_{N_0} + \beta \mathcal{H}(p, q, N_0)) = \\ & = k_B \ln Q_{N_0} + \frac{k_B \beta}{Q_{N_0}} \int \frac{d^{3N_0}p d^{3N_0}q}{h^{3N_0}N_0!} \exp(-\beta \mathcal{H}(p, q, N_0)) \mathcal{H}(p, q, N_0) = \\ & = k_B \ln Q_{N_0} + k_B \beta \langle \mathcal{H} \rangle, \end{aligned}$$

Andererseits ist $A = -k_B T \ln Q_{N_0}$ und

$$S = -\left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_V = k_B \ln Q_{N_0} + k_B T \left(\frac{\langle \mathcal{H} \rangle}{k_B T^2} \right).$$

iii) Für das großkanonische Ensemble folgt schließlich

$$\begin{aligned} & -k_B \sum_N \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N}N!} \rho(p, q, N) \ln \rho(p, q, N) = \\ & = \frac{k_B}{\mathcal{Z}} \sum_N z^N \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N}N!} \exp(-\beta \mathcal{H}(p, q, N)) \cdot \\ & \quad \cdot (\ln \mathcal{Z} + N \ln z - \beta \mathcal{H}(p, q, N)) = \\ & = k_B \ln \mathcal{Z} - \frac{k_B \beta \mu}{\mathcal{Z}} \sum_N z^N N Q_N + \\ & \quad + \frac{k_B \beta}{\mathcal{Z}} \sum_N z^N \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N}N!} \exp(-\beta \mathcal{H}(p, q, N)) \mathcal{H}(p, q, N) = \\ & = k_B \ln \mathcal{Z} - k_B \beta \mu \langle N \rangle + k_B \beta \langle \mathcal{H} \rangle, \end{aligned}$$

auf der anderen Seite ist aber $\Omega = -k_B T \ln \mathcal{Z}$ und

$$S = -\left. \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right|_V = k_B \ln \mathcal{Z} + k_B T \left(\frac{\langle \mu N + \mathcal{H} \rangle}{k_B T^2} \right).$$

7.2 Entropie als Funktional der Verteilung

Der eben beschrittene Weg, für die Verteilungsfunktionen der verschiedenen Ensembles die Gültigkeit der Gleichung (7.5) nachzuweisen, läßt sich auch umgekehrt beschreiten, indem diese Gleichung als *Definition* der Entropie benutzt wird. Die Verteilungen ergeben sich, wenn die so definierte Entropie als *Funktional* der Verteilungsfunktion unter verschiedenen *Nebenbedingungen* maximiert wird. Nebenbedingung ist in allen drei Fällen die *Normierung*

$$\oint \rho := \sum_N \int \frac{d^{3N} p d^{3N} q}{h^{3N} N!} \rho(p, q, N) = 1.$$

Zusätzlich gilt

- i) für das mikrokanonische Ensemble $N = N_0$ und $E \leq \mathcal{H}(p, q, N_0) \leq E + \Delta$
- ii) für das kleinkanonische Ensemble $N = N_0$, $\langle \mathcal{H} \rangle = E$ vorgegeben, und
- iii) für das großkanonische Ensemble $\langle N \rangle = N_0$ und $\langle \mathcal{H} \rangle = E$ vorgegeben.

Dabei ist

$$\langle N \rangle = \oint \rho N, \quad \langle \mathcal{H} \rangle = \oint \rho \mathcal{H}.$$

Zur Vereinfachung der Schreibweise habe ich hier ein kombiniertes Symbol aus Summe und Integral eingeführt. Die “restriktiven” Nebenbedingungen wie $N = N_0$ wirken natürlich direkt auf die entsprechenden Summen bzw. Integrale. Doch was geschieht mit den anderen, die den Erwartungswert vorgeben, welcher selbst wieder ein Funktional der Verteilungsfunktion ist? Hier erinnern wir uns an die Methode der *Lagrangeschen Multiplikatoren*, bei der Nebenbedingungen multipliziert mit Parametern dem vorhandenen Funktional hinzugefügt werden und dieses Funktional anschließend als Funktion auch dieser Parameter aufgefaßt wird, bezüglich derer es ebenfalls zu maximieren ist. In unserem Fall ist

$$S(\rho, \{\lambda_i\}) = S(\rho) + \sum_i \lambda_i f_i(\rho).$$

Die Maximierung bezüglich der Parameter λ_i liefert einfach wieder die Nebenbedingungen in der Form $f_i(\rho) \stackrel{!}{=} 0$, während die Variation in ρ die verschiedenen Anteile zusammenbindet,

$$\delta S(\rho, \{\lambda_i\}) = \delta S(\rho) + \sum_i \lambda_i \delta f_i(\rho) \stackrel{!}{=} 0,$$

und eben diese Bedingung wollen wir in den verschiedenen Fällen genauer unter die Lupe nehmen, nachdem wir jeweils $S(\rho, \{\lambda_i\})$ konstruiert haben.

7.2.1 Mikrokanonisches Ensemble

Die beiden restriktiven Nebenbedingungen werden im Wegfall der Summation über N und der Einschränkung des Integrationsbereiches wirksam. Übrig bleibt die Normierung, die wir mit einem Lagrangeschen Multiplikators angebinden,

$$S(\rho, \lambda) = -k_B \int_{E \leq \mathcal{H} \leq E+\Delta} \frac{d^{3N_0} p d^{3N_0} q}{h^{3N_0} N_0!} \rho \ln \rho + \lambda \left(\int_{E \leq \mathcal{H} \leq E+\Delta} \frac{d^{3N_0} p d^{3N_0} q}{h^{3N_0} N_0!} \rho - 1 \right).$$

Die Variation bezüglich ρ liefert mit

$$\begin{aligned} \delta(\rho \ln \rho) &= (\rho + \delta\rho) \ln(\rho + \delta\rho) - \rho \ln \rho = \delta\rho \ln \rho + \rho \delta\rho \frac{\delta}{\delta\rho} \ln \rho = \\ &= \delta\rho \ln \rho + \rho \frac{1}{\rho} \delta\rho = (\ln \rho + 1) \delta\rho \end{aligned}$$

direkt (die Integrale können zusammengefaßt werden)

$$\delta S(\rho, \lambda) = \int_{E \leq \mathcal{H} \leq E+\Delta} \frac{d^{3N_0} p d^{3N_0} q}{h^{3N_0} N_0!} (-k_B(\ln \rho + 1) + \lambda) \delta\rho \stackrel{!}{=} 0$$

für *alle möglichen* Variationen $\delta\rho$. Damit muß der Klammerausdruck verschwinden, es gilt

$$k_B(\ln \rho + 1) = \lambda \quad \Leftrightarrow \quad \rho = \exp(\lambda/k_B - 1) = \text{konstant} \quad \text{in } [E, E + \Delta].$$

7.2.2 Kleinkanonisches Ensemble

Beim kanonischen Ensemble schlägt sich nur die eine der Nebenbedingungen direkt nieder, nämlich im Wegfall der Summation über N . Die andere binden wir zusammen mit der Normierung durch Lagrangesche Multiplikatoren an,

$$\begin{aligned} S(\rho, \lambda_1, \lambda_2) &= -k_B \int \frac{d^{3N_0} p d^{3N_0} q}{h^{3N_0} N_0!} \rho \ln \rho + \lambda_1 \left(\int \frac{d^{3N_0} p d^{3N_0} q}{h^{3N_0} N_0!} \rho - 1 \right) + \\ &+ \lambda_2 \left(\int \frac{d^{3N_0} p d^{3N_0} q}{h^{3N_0} N_0!} \rho \mathcal{H} - E \right). \end{aligned}$$

Die Variation liefert hier

$$\delta S(\rho, \lambda_1, \lambda_2) = \int \frac{d^{3N_0} p d^{3N_0} q}{h^{3N_0} N_0!} (-k_B(\ln \rho + 1) + \lambda_1 + \lambda_2 \mathcal{H}) \delta\rho \stackrel{!}{=} 0,$$

folglich $-k_B(\ln \rho + 1) + \lambda_1 + \lambda_2 \mathcal{H} \stackrel{!}{=} 0$ und damit

$$\rho = \exp \left(\frac{\lambda_1}{k_B} \mathcal{H} + \frac{\lambda_1}{k_B} - 1 \right) \sim \exp \left(\frac{\lambda_2}{k_B} \mathcal{H} \right).$$

Bei Wahl von $\lambda_2 = -1/T$ ergibt sich die kleinkanonische Verteilung.

7.2.3 Großkanonisches Ensemble

Für das großkanonische Ensemble werden alle drei Nebenbedingungen durch Lagrangesche Multiplikatoren miteinander verbunden. Es gilt

$$S(\rho, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = -k_B \sum \rho \ln \rho + \lambda_1 \left(\sum \rho - 1 \right) + \lambda_2 \left(\sum \rho \mathcal{H} - E \right) - \lambda_3 \left(\sum \rho N - N_0 \right).$$

Durch Variation von ρ ergibt sich $k_B(\ln \rho + 1) = \lambda_1 + \lambda_2 \mathcal{H} + \lambda_3 N$ oder

$$\rho = \exp \left(\frac{\lambda_1}{k_B} + \frac{\lambda_2}{k_B} \mathcal{H} + \frac{\lambda_3}{k_B} N - 1 \right).$$

Wählen wir $\lambda_2 = -k_B \beta$ und $\lambda_3 = k_B \beta \mu$, so ergibt sich die großkanonische Verteilungsfunktion $\rho \sim \exp(-\beta \mathcal{H} + \beta \mu N)$.

7.2.4 Eindeutigkeit der Verteilungsfunktion

Gezeigt ist mit der Berechnung der jeweiligen Verteilungsfunktion noch nicht, daß die Entropie nur durch diese Funktion minimiert wird. Wir müssen also noch zeigen, daß diese stationären Punkte globale Maxima sind und wollen dies hier nur für die kleinkanonische Verteilung tun. $\rho = \exp(-\beta \mathcal{H})/Q_N$ sei für $N = N_0$ diejenige Verteilung, für die S einen stationären Punkt besitzt, ρ' sei eine andere zulässige Verteilung, d.h. eine solche, die normiert ist und den Nebenbedingungen

$$\sum \rho' = 1, \quad \sum \rho' \mathcal{H} = E, \quad \text{und} \quad \rho' = 0 \text{ für } N \neq N_0$$

genügt. Wir definieren nun zunächst das Funktional $S(\rho', \rho) := -k_B \sum \rho' \ln \rho$ und zeigen $S(\rho', \rho) \geq S(\rho', \rho')$, indem wir $\rho = \rho' + (\rho - \rho')$ setzen,

$$\begin{aligned} S(\rho', \rho) - S(\rho', \rho') &= -k_B \sum \rho' (\ln \rho - \ln \rho') = -k_B \sum \rho' \ln \left(1 + \frac{\rho - \rho'}{\rho'} \right) = \\ &\geq -k_B \sum \rho' \left(\frac{\rho - \rho'}{\rho'} \right) = -k_B \sum \rho + k_B \sum \rho' = 0. \end{aligned}$$

Nun ist aber gerade $S(\rho', \rho') = S(\rho')$, also ergibt sich

$$\begin{aligned} S(\rho') &\leq S(\rho', \rho) = -k_B \sum \rho' \ln \rho = -k_B \sum \rho' (-\beta \mathcal{H} - \ln Q_N) = \\ &= k_B \beta \sum \rho' \mathcal{H} + k_B \ln Q_{N_0} \sum \rho' = k_B \beta E + k_B \ln Q_{N_0} = S(\rho), \end{aligned}$$

womit die Behauptung bewiesen ist. Schließlich können wir die thermodynamischen Potentiale selbst als Funktionale der Verteilungsfunktion schreiben, die für die klassischen Verteilungen minimal werden,

$$A(\rho) = \int \rho \mathcal{H} + k_B T \int \rho \ln \rho = E - TS, \quad (7.6)$$

$$\Omega(\rho) = \int \rho \mathcal{H} + \mu \int \rho N - k_B T \int \rho \ln \rho = E - \mu N_0 - TS. \quad (7.7)$$

Kann man die Zustandssumme aufgrund einer zu komplizierten Struktur der Hamiltonfunktion nicht berechnen, so lassen sich dennoch Parameter einführen und das Funktional bezüglich ρ minimieren. Man erhält so die bestmögliche Näherung für die Zustandssumme.

7.3 Kombinatorische Herleitung der Entropie

In diesem Abschnitt wollen wir aus kombinatorischen Überlegungen die Gleichung (7.5) herleiten. Diese Formel spielt neben der Thermodynamik auch in der Beschreibung der Nachrichtenübermittlung über defekte Leitungen wie auch in der Codierungstheorie eine Rolle. Wir können daher davon ausgehen, daß sich diese Gleichung aus allgemeineren, eben kombinatorischen Prinzipien, herleiten läßt. Der Einfachheit halber soll der Zustandsraum Γ hier zunächst als diskret angenommen werden. Er besitze m Punkte, das zugehörige System also m mögliche Zustände. Es werden nun $k \gg m$ Experimente durchgeführt und in einer Zahlenfolge notiert, wie oft man die Werte $1, 2, \dots, m$ erhält,

$$n_1, n_2, \dots, n_m \quad \text{mit} \quad \sum_{i=1}^m n_i = k.$$

Diese Zahlen lassen sich normiert als Wahrscheinlichkeiten schreiben,

$$\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_m, \quad \rho_i = \frac{n_i}{k} \quad \text{mit} \quad \sum_{i=1}^m \rho_i = 1.$$

Wir fragen nun, welches die *wahrscheinlichste Verteilung*, d.h. der wahrscheinlichste Satz der ρ_i ist. Dabei machen wir die folgenden zwei *Annahmen*:

- Jedes einzelne Experiment hat liefert mit gleicher Wahrscheinlichkeit eines der möglichen Ergebnisse (Gleichverteilungsaxiom).
- Die Experimente sind unabhängig voneinander.

Gesucht ist die Wahrscheinlichkeit $W(n_1, n_2, \dots, n_m)$, daß n_1 -mal das Ergebnis 1, n_2 -mal das Ergebnis 2 und so fort auftritt. Diese Wahrscheinlichkeit ergibt sich, wenn wir die Zahl der Meßreihen mit dem angegebenen Ausgang durch die Gesamtzahl der Meßreihen dividieren.

Zunächst gibt es m^k verschiedene Meßreihen, denn jedes Experiment liefert m mögliche Werte, und es werden in jeder Meßreihe k Experimente durchgeführt. Aus einer festen Reihenfolge ergeben sich die anderen Möglichkeiten

durch Vertauschung der Reihenfolge. Wären nun alle Ergebnisse verschieden voneinander, so erhielten wir $k!$ Permutationen. Da dies aber im allgemeinen nicht der Fall ist, reduziert sich diese Zahl, indem durch die Anzahl der Permutation dividiert wird, die auf gleiche Ergebnisse führen. Insgesamt ergibt sich so

$$W(n_1, n_2, \dots, n_m) = \frac{1}{m^k} \frac{k!}{n_1! n_2! \dots n_m!}.$$

Zur Kontrolle prüfen wir an dieser Stelle die Normierung nach,

$$\sum_{n_1, \dots, n_m} \delta_{\Sigma n_i, k} \frac{1}{m^k} \frac{k!}{n_1! n_2! \dots n_m!} \stackrel{?}{=} 1.$$

Das Kroneckersymbol sortiert diejenigen Zahlenfolgen heraus, die in ihrer Summe gerade k ergeben. Dieses Symbol ist schwierig zu behandeln. Daher wird auf den Cauchyschen Integralsatz zurückgegriffen. Aus der Funktionentheorie kennen wir die Beziehung zwischen der k -ten Ableitung einer holomorphen Funktion und einem entsprechenden Kreisintegral,

$$f^{(k)}(z) = \frac{k!}{2\pi i} \oint \frac{f(\zeta)}{(\zeta - z)^{k+1}} d\zeta.$$

Für $z = 0$ und $f(z) = z^n$ ergibt sich $f^{(k)}(z) = n! z^{n-k} / (n - k)!$ für $k \leq n$ und $f^{(k)}(z) = 0$ für $k > n$, jedoch nur für $k = n$ eine nichtverschwindende Ableitung $f^{(k)}(0) = n! = k!$. Damit ist

$$\delta_{n, k} = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{z^n}{z^{k+1}} dz.$$

Dies eingesetzt ergibt sich für die fragliche Summe

$$\begin{aligned} \sum_{n_1, \dots, n_m} \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{z^{\Sigma n_i}}{z^{k+1}} \frac{1}{m^k} \frac{k! dz}{n_1! \dots n_m!} &= \frac{1}{2\pi i m^k} \oint \frac{k!}{z^{k+1}} \left(\sum_n \frac{z^n}{n!} \right)^m dz = \\ &= \frac{1}{2\pi i m^k} \oint \frac{k!}{z^{k+1}} e^{mz} dz = \frac{1}{m^k} \left(\frac{\partial^k}{\partial z^k} e^{mz} \right)_{z=0} = 1. \end{aligned}$$

Dabei wurde im vorletzten Schritt erneut die Cauchysche Formel verwendet. Diese normierte Wahrscheinlichkeit ist zu *maximieren*. Doch anstatt W können wir auch $\ln W$ maximieren und wegen $n_i \gg 1$ darüber hinaus die Stirlingsche Formel $\ln(n_i!) \approx n_i \ln n_i - n_i$ (vgl. (5.19)) anwenden. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} \ln W &= \ln(k!) - k \ln m - \sum_i \ln(n_i!) = c_1 - \sum_i \ln(N_i!) = \\ &\approx c_1 - \sum_i n_i \ln n_i + \sum_i n_i = c_1 - \sum_i n_i \ln n_i + k = c_2 - \sum_i n_i \ln n_i = \\ &= c_2 \sum_i (k \rho_i) \ln(k \rho_i) = c_2 - k \ln k - \sum_i k \rho_i \ln \rho_i = c_3 - \sum_i \rho_i \ln \rho_i, \end{aligned}$$

also die Maximierung des *Storischen Funktionals*

$$-\sum_i \rho_i \ln \rho_i \stackrel{!}{=} \text{maximal.} \quad (7.8)$$

Sie ist das diskrete Analogon zu Gleichung (7.5). Die Extremalbedingung führt uns in diesem Fall auf die Gleichverteilung $\rho_i = 1/m$. Führen wir dagegen die Rechnungen noch einmal mit der *Nebenbedingung* $f(\{\rho_i\}) = 0$ durch, so müssen wir als Wahrscheinlichkeit

$$W(n_1, n_2, \dots, n_m) = \frac{1}{Z} \frac{k!}{n_1! n_2! \dots n_m!}$$

ansetzen, wobei Z die Zahl der voneinander verschiedenen Meßreihen angibt, die der Nebenbedingung genügen. Auf die Frage nach der *Breite* der Verteilung, die mit der Einführung eines Abstandes zu klären ist, wollen wir hier nicht eingehen.

7.4 Das magnetische Moment

Für Systeme mit zusätzlichen Eigenschaften muß der Phasenraum erweitert werden. Besitzen die Teilchen beispielsweise die *magnetischen Momente* $|m|\vec{e}_i$, deren Betrag $|m|$ für alle Teilchen gleich sei, so ist die großkanonische Zustandssumme zu erweitern auf

$$\mathcal{Z} = \sum_N \int \frac{d^3 N p d^3 N q}{h^{3N} N!} \int (d^2 \Omega)^N \rho(p, q, N),$$

wobei sich das letzte Integral über die N Raumwinkel der Einheitsvektoren \vec{e}_i erstreckt. Vorgegeben seien nun neben den Erwartungswerten $\langle \mathcal{H} \rangle$ und $\langle N \rangle$ auch der Erwartungswert der *Magnetisierung*, $\langle \vec{M} \rangle = \langle \sum_i |m|\vec{e}_i \rangle$. Das Lagrange'sche Variationsprinzip aus Abschnitt 7.2 liefert dann

$$\rho \sim \exp(-\beta \mathcal{H} + \beta \mu N + \beta \vec{h} \cdot \vec{M}).$$

Wir können \vec{h} als *Magnetfeld* interpretieren und den Erwartungswert der Magnetisierung aus der großkanonischen Zustandssumme bzw. dem großkanonischen Potential bestimmen,

$$\beta \langle M_a \rangle = \frac{\partial}{\partial h_a} \ln \mathcal{Z} \quad \Leftrightarrow \quad \langle M_a \rangle = -\frac{\partial \Omega}{\partial h_a}$$

($a = 1, 2, 3$ steht für die drei Raumkomponenten). Im kleinkanonischen Fall, der uns im Folgenden ausschließlich beschäftigen soll, ist

$$\beta \langle M_a \rangle = \frac{\partial}{\partial h_a} \ln Q_N \quad \Leftrightarrow \quad \langle M_a \rangle = -\frac{\partial A}{\partial h_a} \quad \text{mit } A = -k_B T \ln Q_N.$$

Beschränken wir uns auf die Abhängigkeit vom Magnetfeld, so ist

$$Q_N \sim \left(\int d^2\Omega \exp(\beta|m|\vec{h} \cdot \vec{e}') \right)^N .$$

Damit wollen wir weiterrechnen und wählen das (Kugel-)Koordinatensystem so, daß das Magnetfeld in z -Richtung zeigt. Mit $h = |\vec{h}|$ ergibt sich dann

$$\begin{aligned} Q_N &\sim \left(\int \exp(\beta|m|h \cos \theta) d\varphi d \cos \theta \right)^N = \\ &= \left(\frac{2\pi}{\beta|m|h} \left(\exp(\beta|m|h) - \exp(-\beta|m|h) \right) \right)^N = \left(\frac{4\pi}{\beta|m|h} \sinh(\beta|m|h) \right)^N . \end{aligned}$$

Durch Logarithmieren ergibt sich

$$A = A_1(V, T, N) - Nk_B T \ln \left(\frac{\sinh(\beta|m|h)}{\beta|m|h} \right)$$

und durch Ableitung

$$\begin{aligned} \langle M_z \rangle &= Nk_B T \frac{\partial}{\partial h} \ln \left(\frac{\sinh(\beta|m|h)}{\beta|m|h} \right) = \\ &= N|m| \left(\coth(\beta|m|h) - \frac{1}{\beta|m|h} \right) =: N|m| \cdot \mathcal{L}(\beta|m|h) . \end{aligned}$$

Das mittlere magnetische Moment in Richtung des Magnetfeldes ist also

$$m_z = \frac{\langle M_z \rangle}{N} = |m| \cdot \mathcal{L}(\beta|m|h) \quad (7.9)$$

und wird durch die *Langevinsche Funktion* $\mathcal{L}(x) = \coth(x) - 1/x$ beschrieben, die nebenstehend abgebildet ist ($\mathcal{L}'(0) = 1/3$).

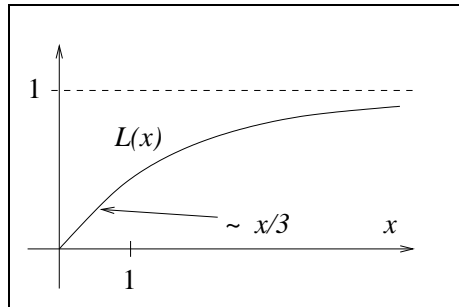


Abb. 7.1 Langevinsche Funktion

Schließlich können wir durch nochmalige Ableitung nach dem Magnetfeld die *Suszeptibilität* χ bestimmen. Im feldfreien Raum ergibt sich das *Curiesche Gesetz*

$$\chi = \left. \frac{\partial m_z}{\partial h} \right|_{h=0} = \beta|m|^2 \mathcal{L}'(\beta|m|h) \Big|_{h=0} = \frac{\beta m^2}{3} = \frac{m^2}{3k_B T} . \quad (7.10)$$

Die Überlegungen, hier für das magnetische Moment angestellt, laufen für das elektrische Moment ähnlich. Das magnetische Moment selbst jedoch ist mit dem Drehimpuls verknüpft, so daß hier strenggenommen quantenmechanisch hätte gerechnet werden müssen. In diesem Fall tritt an das Integral über die Raumwinkel eine Summe über die möglichen Drehimpulseigenzustände.

7.5 Wechselwirkende Systeme und Clusterentwicklung

Die Hamiltonfunktion eines Systems miteinander wechselwirkender Teilchen ist durch

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \varphi(\vec{q}_i - \vec{q}_j) \tag{7.11}$$

gegeben. Nach Gleichung (6.14) ergibt sich damit die kanonische Zustandssumme

$$Q_N = \int \frac{d^{3N}q_i}{\lambda^{3N}N!} \exp(-\beta \sum_{i < j} \varphi_{ij}) \quad \text{mit } \varphi_{ij} = \varphi(\vec{q}_i - \vec{q}_j), \tag{7.12}$$

die in diesem Fall auch als *Konfigurationsintegral* bezeichnet wird. Ein Beispiel für die potentielle Energie ϕ_{ij} , die typischerweise vom Abstand $|\vec{q}_i - \vec{q}_j|$ abhängt, ist nebenstehend abgebildet. Wie man erkennt, läßt sich dieses Potential sehr schlecht in Potenzen dieses Abstandes entwickeln. Wir können aber wie folgt umschreiben:

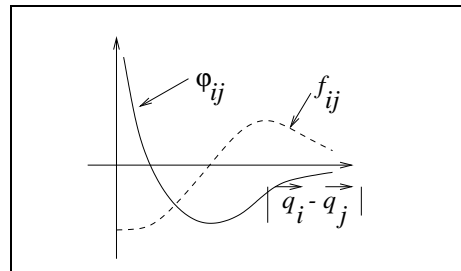


Abb. 7.2 Wechselwirkungspotential

$$\exp(-\beta \sum_{i < j} \varphi_{ij}) = \prod_{i < j} \exp(-\beta \varphi_{ij}) =: \prod_{i < j} (1 + f_{ij}),$$

wobei wir den *Gibbs'schen Parameter* $f_{ij} := \exp(-\beta \varphi_{ij}) - 1$ einführen. In diese Parameter läßt sich nun in der Tat das Konfigurationsintegral entwickeln. Gemäß

$$\prod_{i < j} (1 + f_{ij}) = 1 + (f_{12} + f_{13} + \dots) + f_{12}f_{23} + f_{12}f_{14} + \dots$$

spaltet das Konfigurationsintegral in eine Summe von Integralen über Produkte von Gibbs'schen Parametern auf. Ein Beispiel dafür ist der nebenstehend symbolisch dargestellte Term

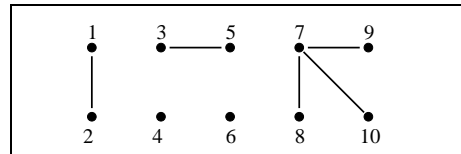


Abb. 7.3 N-Teilchen-Graph

$$\int \frac{d^{3N}q}{\lambda^{3N}N!} f_{12} f_{35} f_{78} f_{79} f_{7,10} f_{89}.$$

Sowohl der Graph als auch das Integral selbst werden als *N-Teilchen-Graph* (in diesem Fall ist $N = 10$) bezeichnet. Das Konfigurationsintegral ist dann die Summe aller verschiedenen *N-Teilchen-Graphen*.

Jeder *N-Teilchen-Graph* zerfällt wiederum in voneinander unabhängig zu berechnende Integrale, die sogenannten *Cluster*. Diese werden in der graphischen Darstellung als verbundene Einheiten erkannt. Im gewählten Beispiel ergeben sich zwei *Eins-Cluster*, zwei *Zwei-Cluster* und ein *Vier-Cluster*,

$$\frac{1}{10!} \int \frac{d^6q}{\lambda^6} f_{12} \int \frac{d^6q}{\lambda^6} f_{35} \int \frac{d^{12}q}{\lambda^{12}} f_{78} f_{79} f_{7,10} f_{89} \int \frac{d^3q}{\lambda^3} \int \frac{d^3q}{\lambda^3}.$$

Außer im Fall des Eins- und Zwei-Clusters gibt es jeweils verschiedene Möglichkeiten, ℓ Punkte zu einem ℓ -Cluster zusammenzuschließen. Zur Berechnung des Konfigurationsintegrals fassen wir alle diese Möglichkeiten in einer *Cluster-summe* b_ℓ zusammen,

$$b_\ell(V, T) = \frac{\lambda^3}{\ell!V} \sum (\ell\text{-Cluster}). \tag{7.13}$$

Zur Konstruktion des Vorfaktors ist zu beachten, daß Clustersummen, welche durch Austausch der Numerierung auseinander hervorgehen, identisch sind. Weiter ist leicht zu sehen, daß bei der Integration jeweils eine Volumenintegration redundant ist und somit einen Faktor V liefert. Um die Cluster-summe auch für $V \rightarrow \infty$ endlich zu halten, wird eine entsprechende Normierung gewählt. Mit diesen Clustersummen wollen wir an dieser Stelle zunächst kombinatorische Überlegungen anstellen, ehe wir sie in das Konfigurationsintegral integrieren. Die Häufigkeit einer Konfiguration, die durch die Zahlenfolge (n_1, n_2, \dots, n_N) charakterisiert ist, wobei n_ℓ die Anzahl der voneinander disjunkten ℓ -Clustersummen bezeichnet.

Eine andere Realisierung derselben Konfiguration kann sich grundsätzlich bei Permutation der Indizes ergeben. Allerdings wirkt eine solche Permutation nicht, wenn entweder die Clustersumme in sich oder die disjunkten Clustersummen untereinander vertauschen. Setzt man für jede Clustersumme noch Gleichung (7.13) ein, so ist die mit der Häufigkeit gewichtete Konfiguration gegeben durch den Ausdruck

$$\begin{aligned} S(n_1, \dots, n_N) &= \frac{(n_1 + \dots + n_N)! (1! b_1 V \lambda^{-3})^{n_1} \dots (N! b_N V \lambda^{-3})^{n_N}}{n_1! \dots n_N! (1!)^{n_1} \dots (N!)^{n_N}} = \\ &= (n_1 + \dots + n_N)! \prod_{\ell=1}^N \frac{(b_\ell V \lambda^{-3})^{n_\ell}}{n_\ell!}. \end{aligned}$$

Das Konfigurationsintegral Q_N , also die Summe aller verschiedenen N -Teilchengraphen, ist durch die Summe aller Konfigurationen $S(n_1, \dots, s_N)$ mit der Zusatzbedingung $\sum_\ell \ell n_\ell = N$ und normiert auf $N!$ gegeben. Es lautet

$$Q_N = \sum_{\{n_\ell\}} \delta_{\sum \ell n_\ell, N} \prod_{\ell=1}^N \frac{(b_\ell V \lambda^{-3})^{n_\ell}}{n_\ell!}. \tag{7.14}$$

Noch einfacher wird der Ausdruck, wenn wir zur großkanonischen Zustandsumme übergehen. Für diese ergibt sich

$$\begin{aligned} Z &= \sum_N z^N Q_N = \sum_N z^N \sum_{\{n_\ell\}} \delta_{\sum \ell n_\ell, N} \prod_{\ell=1}^N \frac{(b_\ell V \lambda^{-3})^{n_\ell}}{n_\ell!} = \\ &= \sum_{\{n_\ell\}} \sum_N \delta_{\sum \ell n_\ell, N} z^N \prod_{\ell=1}^N \frac{(b_\ell V \lambda^{-3})^{n_\ell}}{n_\ell!} = \sum_{\{n_\ell\}} z^{\sum \ell n_\ell} \prod_{\ell} \frac{(b_\ell V \lambda^{-3})^{n_\ell}}{n_\ell!} = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{\{n_\ell\}} \prod_{\ell=1}^N \frac{(b_\ell z^\ell V \lambda^{-3})^{n_\ell}}{n_\ell!} = \prod_{\ell=1}^N \sum_n \frac{(b_\ell z^\ell V \lambda^{-3})^n}{n!} = \\
&= \prod_{\ell=1}^N \exp\left(b_\ell z^\ell \frac{V}{\lambda^3}\right) = \exp\left(\sum_{\ell=1}^N b_\ell z^\ell \frac{V}{\lambda^3}\right).
\end{aligned}$$

Über Gleichung (7.3) können wir einen Zusammenhang mit der Thermodynamik herstellen und das großkanonische Potential bestimmen,

$$\Omega = -pV = -\frac{1}{\beta} \sum_{\ell=1}^N b_\ell z^\ell \frac{V}{\lambda^3} \quad \Rightarrow \quad \frac{p}{k_B T} = \sum_{\ell=1}^N \frac{b_\ell z^\ell}{\lambda^3}. \quad (7.15)$$

Die mittlere Teilchenzahl ist

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta} \sum_{\ell=1}^N b_\ell \frac{\partial z^\ell}{\partial \mu} \frac{V}{\lambda^3} = \sum_{\ell=1}^N \ell b_\ell z^\ell \frac{V}{\lambda^3}, \quad \text{also} \quad \frac{\lambda^3}{v} = \sum_{\ell=1}^N \ell b_\ell z^\ell, \quad (7.16)$$

wobei $v = V/N$ das spezifische Volumen ist. Diese Entwicklung in z^ℓ , auch unter dem Namen *Cluster- oder Mayer-Entwicklung* bekannt, kann dazu dienen, aus den Clustersummen die *Virialkoeffizienten* $a_\ell(T)$ in der Entwicklung der Zustandsgleichung in Potenzen von λ^3/v ,

$$\frac{pv}{k_B T} = \sum_{\nu=1}^N a_\nu(T) \left(\frac{\lambda^3}{v}\right)^{\nu-1} \quad \Rightarrow \quad \frac{p}{k_B T} = \sum_{\nu=1}^N \frac{a_\nu(T)}{\lambda^3} \left(\frac{\lambda^3}{v}\right)^\nu \quad (7.17)$$

zu bestimmen, wobei a_1 das ideale Gasverhalten beschreibt. Das Einsetzen von Gleichung (7.16) und der Vergleich mit Gleichung (7.15) liefert $a_1 = 1$, $a_2 = -b_2$ und $a_3 = -2b_3 + 4b_2^2$. Die Koeffizienten a_2 und a_3 lassen sich nun experimentell bestimmen, womit auch die Clustersummen b_2 und b_3 experimentell bestimmbar sind. Anhand der Clustersumme b_2 wollen wir uns überlegen, welche Aussagen über die Wechselwirkung zu machen sind. Es ist

$$b_2 = \frac{1}{2\lambda^3 V} \int (e^{-\beta \varphi(\vec{q}_1 - \vec{q}_2)} - 1) d^3 q_1 d^3 q_2 = \frac{1}{2\lambda^3} \int (e^{-\beta \varphi(\vec{q})} - 1) d^3 q.$$

Ist die potentielle Energie φ für bestimmte Bereiche von \vec{q} negativ, die Wechselwirkung also teilweise attraktiv, und ist zusätzlich β groß, so wird der Integrand über weite Bereiche des Raumes positiv sein und somit auch das Integral. Kennzeichen einer solchen Wechselwirkung ist also, daß die Clustersumme b_2 für sinkende Temperaturen von einem negativen Wert zu einem positiven übergeht, während sie für eine rein repulsive Wechselwirkung negativ bleibt.

III. Quantenstatistik

Obwohl es sich bei thermodynamischen Systemen stets um *makroskopische* Systeme handelt, muß auch die Quantenmechanik hier berücksichtigt werden. Die Einsicht in diese Tatsache gelingt am besten anhand eines Paradoxons. Wie in Kapitel 5.3.1 bereits angesprochen wurde, liefert der Gleichverteilungssatz für jeden Freiheitsgrad eines Moleküls einen Beitrag $\frac{1}{2}k_B$ zur Wärmekapazität. Für ein zweiatomiges Molekülgas mit harmonischer Kopplung ergibt sich daher die spezifische Wärmekapazität $c_V = \frac{9}{2}k_B$. Zerlegt man nun in Gedanken jede Kopplung in zwei einzelne mit doppelter Stärke und setzt dieses Verfahren fort, so würde die Wärmekapazität gegen Unendlich streben. Da dies nicht sein kann, muß der klassische Ansatz hier offensichtlich versagen. Die Quantenmechanik weist im Gegensatz dazu jedem harmonischen Oszillationsfreiheitsgrad einen Energiewert $k_B T$ zu. Ist dieser Wert groß gegenüber dem Quantum $\hbar\omega$, so kann klassisch gerechnet werden, im anderen Fall hilft nur die Quantenmechanik weiter.

8. Begriffe aus der Quantenmechanik

Zu Beginn des dritten großen Abschnittes wollen wir Begriffe aus der Quantenmechanik einführen, die im Folgenden Verwendung finden. Ausgangspunkt ist die *Wellenfunktion für ein einzelnes Teilchen*, $\psi_1(x) := \psi_1(\vec{q}, \sigma, t)$. Diese Wellenfunktionen sind Elemente eines *Hilbertraumes* \mathbb{H}_1 , auf dem ein *Skalarprodukt*

$$\langle \varphi_1 | \psi_1 \rangle := \int \varphi_1^*(x) \psi_1(x) dx := \sum_{\sigma} \int \varphi_1^*(\vec{q}, \sigma, t) \psi_1(\vec{q}, \sigma, t) d^3 q \quad (8.1)$$

definiert ist. Zu zwei Teilchen existiert gleichermaßen eine Wellenfunktion $\psi_2(x_1, x_2)$ und ein Skalarprodukt

$$\langle \varphi_2 | \psi_2 \rangle = \int \varphi_2^*(x_1, x_2) \psi_2(x_1, x_2) dx_1 dx_2 \quad (8.2)$$

auf dem Hilbertraum \mathbb{H}_2 . Im Sinne dieser Konstruktion können die Wellenfunktionen für n Teilchen zu einem Hilbertraum \mathbb{H}_n zusammengefaßt werden. Diese einzelnen Hilbertraumkonstruktionen machen in dem Moment keinen Sinn mehr, in dem die Teilchenzahl veränderlich ist, wie wir es bereits beim großkanonischen Ensemble erlebt haben. Daher sollen die Hilberträume zu einem einzigen Hilbertraum, dem *Produkt- oder Fockraum*

$$\mathbb{H} := \mathbb{H}_0 \otimes \mathbb{H}_1 \otimes \mathbb{H}_2 \otimes \dots \otimes \mathbb{H}_n \otimes \dots \quad (8.3)$$

mit Skalarprodukt

$$\langle \varphi | \psi \rangle := \sum_n \langle \varphi_n | \psi_n \rangle \quad (8.4)$$

zusammengefaßt werden. Dabei ist \mathbb{H}_0 isomorph zu den komplexen Zahlen, d.h. $\langle \varphi_0 | \psi_0 \rangle = \varphi_0^* \psi_0$. Die Wellenfunktionen $|\psi\rangle = |\psi_0, \psi_1, \psi_2, \dots\rangle$ sind unendlichdimensionale Vektoren. Zustände mit *definiter Teilchenzahl* n beschreibt man im Fockraum \mathbb{H} durch die Menge aller „linear abhängigen“ Vektoren $|0, 0, \dots, \psi_n, 0, \dots\rangle$. Die *Norm* ist auf dem Fockraum wie in jedem einzelnen Hilbertraum über das Skalarprodukt definiert,

$$\| |\varphi\rangle \| := \sqrt{\langle \varphi | \varphi \rangle}. \quad (8.5)$$

Mit der Existenz einer *Basis* $\{|\psi_\nu\rangle\}$ ist schließlich die Konstruktion eines vollständigen Orthonormalsystems möglich. Die Orthonormalität drückt sich durch die Eigenschaft

$$\langle \psi_\mu | \psi_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu} \quad (8.6)$$

aus, während die Vollständigkeit bedeutet, daß sich jede Wellenfunktion des Fockraumes in dieses System entwickeln läßt,

$$|\psi\rangle = \sum_\nu a_\nu |\psi_\nu\rangle, \quad (8.7)$$

wobei man von der Entwicklung verlangt, daß sie der Norm nach konvergiert,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \| |\psi\rangle - \sum_{\nu=0}^n a_\nu |\psi_\nu\rangle \| = 0. \quad (8.8)$$

Unter Verwendung der Orthonormalität kann man die Koeffizienten dieser Entwicklung als $a_\nu = \langle \psi_\nu | \psi \rangle$ bestimmen, und eingesetzt ergibt sich

$$|\psi\rangle = \sum_\nu |\psi_\nu\rangle \langle \psi_\nu | \psi \rangle = \left(\sum_\nu |\psi_\nu\rangle \langle \psi_\nu | \right) |\psi\rangle, \quad (8.9)$$

wobei $\langle \psi_\nu |$ als lineare Abbildung vom Hilbertraum \mathbb{H} auf die komplexen Zahlen auffaßt werden kann. Der Ausdruck $\sum_\nu |\psi_\nu\rangle \langle \psi_\nu |$ wirkt wie jedes beliebige *dyadische Produkt* $|\psi\rangle \langle \varphi|$ als *Operator* auf die Elemente des Hilbertraums. In diesem Fall handelt es sich speziell um den *identischen* oder *Einsoperator*.

8.1 Der Dichteoperator

Statt des orthonormalen Systems betrachten wir allgemeiner ein System von normierten Zuständen $|k\rangle$, die ein vollständiges Orthogonalsystem darstellen können, dies aber nicht müssen. Das physikalische System sei mit der *Wahrscheinlichkeit* W_k im Zustand $|k\rangle$, und für diese Wahrscheinlichkeiten gilt

$$W_k \geq 0 \quad \text{und} \quad \sum_k W_k = 1. \quad (8.10)$$

Der *Erwartungswert* eines Operators \hat{A} setzt sich gemäß

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_k W_k \langle k | \hat{A} | k \rangle \quad (8.11)$$

aus den Erwartungswerten $\langle k|\hat{A}|k\rangle := \langle k|\hat{A}k\rangle = \langle \hat{A}^\dagger|k\rangle$ in den jeweiligen Zuständen k zusammen. Schieben wir den eben konstruierten Einsoperator ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \sum_{k,\nu} W_k \langle k|\hat{A}|\psi_\nu\rangle \langle \psi_\nu|k\rangle = \sum_{k,\nu} \langle \psi_\nu|k\rangle W_k \langle k|\hat{A}|\psi_\nu\rangle = \\ &= \sum_{\nu} \langle \psi_\nu|\hat{\rho}\hat{A}|\psi_\nu\rangle = \text{Sp}(\hat{\rho}\hat{A}), \end{aligned} \tag{8.12}$$

wobei wir den *Dichteoperator*

$$\hat{\rho} := \sum_k |k\rangle W_k \langle k|, \tag{8.13}$$

auch unter dem Namen *Dichtematrix* bekannt, eingeführt haben. Dieser Operator hat die folgenden Eigenschaften:

1. Der Dichteoperator ist normiert:

$$\begin{aligned} \text{Sp } \hat{\rho} &= \sum_{\nu} \langle \psi_\nu|\hat{\rho}|\psi_\nu\rangle = \sum_{k,\nu} \langle \psi_\nu|k\rangle W_k \langle k|\psi_\nu\rangle = \\ &= \sum_{k,\nu} W_k \langle k|\psi_\nu\rangle \langle \psi_\nu|k\rangle = \sum_k W_k \langle k|\hat{1}|k\rangle = \sum_k W_k = 1. \end{aligned}$$

2. Der Dichteoperator ist hermitesch:

$$\hat{\rho}^\dagger = \left(\sum_k |k\rangle W_k \langle k| \right)^\dagger = \sum_k |k\rangle W_k^* \langle k| = \sum_k |k\rangle W_k \langle k| = \hat{\rho}.$$

3. Der Dichteoperator ist positiv semidefinit:

$$\langle \psi|\hat{\rho}|\psi\rangle = \sum_k \langle \psi|k\rangle W_k \langle k|\psi\rangle = \sum_k \left| \langle \psi|k\rangle \right|^2 W_k \geq 0.$$

Als nächstes betrachten wir ein System, das in zwei Teilsysteme I und II zerfalle, wobei das Teilsystem I durch die vollständige Orthonormalbasis $\{|k\rangle\}$ und das Teilsystem II durch die vollständige Orthonormalbasis $\{|l\rangle\}$ beschrieben werde. Das Gesamtsystem wird damit durch eine *Produktbasis* $\{|k,l\rangle\}$ auszudrücken sein, wobei sich jeder Zustand des Gesamtsystems in diese Basis entwickeln läßt,

$$|\psi\rangle = \sum_{k,l} a_{kl} |k,l\rangle.$$

Observablen, die nur für das eine der Teilsysteme (z.B. Teilsystem I) Gültigkeit haben, entsprechen Operatoren, die nur auf die zugehörige Orthonormalbasis wirken. Daher gilt für den Erwartungswert eines solchen Operators \hat{A}

$$\langle \psi|\hat{A}|\psi\rangle = \sum_{k,l,k',l'} a_{kl}^* a_{k'l'} \langle k|\hat{A}|k'\rangle \langle l|l'\rangle = \sum_{k,k',l} a_{kl}^* a_{k'l} \langle k|\hat{A}|k'\rangle.$$

Definiert man die *Übergangswahrscheinlichkeit* $W_{k'k} := \sum_l a_{kl}^* a_{k'l}$, so ergibt sich durch Einschubung eines Einsoperators, der aus der vollständigen Orthonormalbasis des Gesamtsystems gebildet wird,

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle &= \sum_{k,k'} W_{k'k} \langle k | \hat{A} | k' \rangle = \sum_{k,k'} W_{k'k} \sum_{\nu} \langle k | \hat{A} | \psi_{\nu} \rangle \langle \psi_{\nu} | k' \rangle = \\ &= \sum_{\nu} \sum_{k,k'} \langle \psi_{\nu} | k' \rangle W_{k'k} \langle k | \hat{A} | \psi_{\nu} \rangle = \sum_{\nu} \langle \psi_{\nu} | \hat{\rho} \hat{A} | \psi_{\nu} \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{A}). \end{aligned}$$

$\hat{\rho} := \sum_{k,k'} |k'\rangle W_{k'k} \langle k|$ ist also eine Dichtematrix.

8.2 Operatoren und Eigensysteme

Wie wir soeben gesehen haben, kann es Operatoren geben, die nur auf einen Teilraum des Fockraumes wirken, beispielsweise auf den Faktor eines Produkt-raumes. Andere haben auf jedem Faktor eine andere Gestalt. So definiert man einen *Hamiltonoperator* \mathcal{H} auf dem Fockraum gemäß

$$\hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle = | \hat{\mathcal{H}}_0 \psi_0, \hat{\mathcal{H}}_1 \psi_1, \hat{\mathcal{H}}_2 \psi_2, \dots, \hat{\mathcal{H}}_n \psi_n, \dots \rangle, \quad (8.14)$$

wobei die einzelnen Hamiltonoperatoren beispielsweise folgende Gestalt besitzen können:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_0 &= 0, & \hat{\mathcal{H}}_1 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{q}, \sigma), \\ \hat{\mathcal{H}}_2 &= -\frac{\hbar^2}{2m_1} \vec{\nabla}_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \vec{\nabla}_2^2 + V(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \sigma_1, \sigma_2), & \dots \end{aligned}$$

Für den *Teilchenzahloperator* \hat{N} gilt

$$\hat{N} | \psi \rangle = | 0 \cdot \psi_0, 1 \cdot \psi_1, 2 \cdot \psi_2, \dots, n \cdot \psi_n, \dots \rangle. \quad (8.15)$$

Zu diesem Operator ist die Fockraumbasis mit jeweils definierter Teilchenzahl klarerweise ein Eigensystem. Doch auch das umgekehrte gilt: Ist \hat{A} ein hermitescher Operator, so läßt sich ein System von Eigenzuständen $|i\rangle$ zur Eigenwertgleichung $\hat{A} |i\rangle = a_i |i\rangle$ finden, welches vollständig und orthonormal ist. Durch Multiplikation der Eigenwertgleichung mit $\langle i|$ von rechts und Summation über i ergibt sich

$$\hat{A} = \sum_i |i\rangle a_i \langle i|. \quad (8.16)$$

Man spricht hier von der *Orthogonaldarstellung des Operators*. Liegt ein solches Eigensystem vor, so lassen sich allgemein komplexwertige Funktionen dieses Operators definieren,

$$f(\hat{A}) := \sum_i |i\rangle f(a_i) \langle i|. \quad (8.17)$$

Diese Konstruktion ist möglich, da sich Potenzen des Operators auf die Eigenwerte übertragen,

$$\begin{aligned}\hat{A}^2 &= \sum_i \hat{A}|i\rangle a_i \langle i| = \sum_i a_i |i\rangle a_i \langle i| = \sum_i |i\rangle a_i^2 \langle i|, \\ \hat{A}^3 &= \sum_i \hat{A}|i\rangle a_i^2 \langle i| = \sum_i a_i |i\rangle a_i^2 \langle i| = \sum_i |i\rangle a_i^3 \langle i|, \quad \dots\end{aligned}$$

und sich damit $f(\hat{A}) = \sum_n c_n \hat{A}^n$ auf $f(a_i) = \sum_n c_n a_i^n$ überträgt. $f(\hat{A})$ konvergiert, wenn $f(a_i)$ für alle Eigenwerte a_i konvergiert. Als Gegenbeispiel sei hier $\exp(i\hat{H}t/\hbar)$ genannt. Dieser Operator braucht nicht zu konvergieren, da die Eigenwerte des Hamiltonoperators im allgemeinen nicht nach oben hin beschränkt sind. Im Fall des Dichteoperators $\hat{\rho}$, auf den wir an dieser Stelle zurückkommen, spricht man bei den Zuständen $|i\rangle$ von *reinen Zuständen*. Es ist $\rho_i \geq 0$ und $\sum_i \rho_i = 1$, daher können die Eigenwerte ρ_i ebenfalls als Wahrscheinlichkeiten angesehen werden.

8.3 Die Entropie

Wir definieren die Entropie an dieser Stelle neu als

$$S := k_B \sum_i \rho_i \ln \rho_i = \sum_i \langle i | \hat{\rho} \ln \hat{\rho} | i \rangle, \quad (8.18)$$

wobei ρ_i die Eigenwerte des Dichteoperators $\hat{\rho}$ zur Eigenfunktion $|i\rangle$ seien. Übertragen wir die beiden vorangegangenen Kapitel auf die quantenmechanische Betrachtungsweise, wo erhalten wir die kanonische bzw. großkanonische Verteilung bei Maximierung von S unter den drei gemeinsamen Nebenbedingungen

$$\rho_i \geq 0, \quad \sum_i \rho_i = 1, \quad \langle \hat{H} \rangle = E$$

und der unterscheidenden Nebenbedingung

$$N = N_0 \text{ (kanonisch) bzw. } \langle \hat{N} \rangle = N_0 \text{ (großkanonisch) mit } N_0 = \text{konstant.}$$

Der einzige Unterschied zwischen den beiden Ensembles ist lediglich der Hilbertraum, in dem man arbeitet. Beim kanonischen Ensemble ist dies ein Hilbertraum mit fester Teilchenzahl, beim großkanonischen Ensemble dagegen der Fockraum. Dieser Unterschied drückt sich in der Lösung des Extremalproblems für den Dichteoperator aus. Für die *kanonische Dichteverteilung* erhält man

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Q} \exp(-\beta \hat{H}) \quad \text{mit} \quad Q = \text{Sp}(\exp(-\beta \hat{H})), \quad (8.19)$$

für die *großkanonische Dichteverteilung* dagegen

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp(-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})) \quad \text{mit} \quad \mathcal{Z} = \text{Sp}(\exp(-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N}))) \quad (8.20)$$

(Beachte: $\exp(\hat{A} + \hat{B}) = \exp(\hat{A}) \exp(\hat{B})$ gilt nur für $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$). Man kann auch noch weitere Nebenbedingungen der Form $\langle \hat{x} \rangle = x_0$ vorgeben. Dann ist, selbst wenn \hat{x} nicht mit \hat{H} , \hat{N} und weiteren Summanden vertauscht, dennoch $\hat{\rho} \sim \exp(-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N} - \lambda \hat{x}))$.

8.4 Eindeutigkeitsbeweis und Jensensche Ungleichung

Der Nachweis darüber, daß die gefundene Verteilung tatsächlich die gesuchte ist, soll hier für die kanonische Verteilung geführt werden. Dazu konstruieren wir eine andere Verteilung $\hat{\rho}'$, die ebenfalls die Nebenbedingungen erfüllt, und zeigen, daß die Entropie für diese Verteilungsfunktion kleiner ist. Um diesen Nachweis führen zu können, benutzen wir die *Jensensche Ungleichung*

$$\langle g(f(x)) \rangle \geq g(\langle f(x) \rangle), \quad (8.21)$$

die für alle konvexen Funktionen g (d.h. $g'' > 0$) und klassische Mittelwerte erfüllt ist. Diese Ungleichung soll an dieser Stelle bewiesen werden. Dazu entwickeln wir die Funktion $g(y)$ um die Stelle y_0 ,

$$g(y) = g(y_0) + (y - y_0)g'(y_0) + \frac{1}{2}(y - y_0)^2 g''(\eta)$$

mit $\eta \in [y, y_0]$. Wegen $g''(\eta) > 0$ können wir diese Reihe abschätzen, indem wir den letzten Summanden fortlassen. Setzen wir $y = f(x)$ und $y_0 = \langle f(x) \rangle$, so ergibt sich

$$\begin{aligned} g(f(x)) &\geq g(\langle f(x) \rangle) + (f(x) - \langle f(x) \rangle)g'(\langle f(x) \rangle) \Rightarrow \\ \langle g(f(x)) \rangle &\geq g(\langle f(x) \rangle) + (\langle f(x) \rangle - \langle f(x) \rangle)g'(\langle f(x) \rangle) = g(\langle f(x) \rangle). \end{aligned}$$

Wir wählen nun $\hat{\rho}' = \exp(-\beta\hat{\mathcal{H}}')/Q'$ mit $Q' = \text{Sp}(\exp(-\beta\hat{\mathcal{H}}'))$ und berechnen zunächst die bisherige Zustandssumme, ausgedrückt in Eigenzuständen von $\hat{\mathcal{H}}'$,

$$\begin{aligned} Q &= \text{Sp}(\exp(-\beta\hat{\mathcal{H}})) = \sum_{\psi'} \langle \psi' | \exp(-\beta\hat{\mathcal{H}}) | \psi' \rangle = \\ &= \sum_{\psi'} \sum_{\psi} \langle \psi' | \psi \rangle \exp(-\beta\hat{\mathcal{H}}) \langle \psi | \psi' \rangle = \sum_{\psi'} \sum_{\psi} |\langle \psi' | \psi \rangle|^2 \exp(-\beta E_{\psi}). \end{aligned}$$

Die Gewichte sind klassische Wahrscheinlichkeiten, denn es ist $|\langle \psi' | \psi \rangle|^2 \geq 0$ und

$$\sum_{\psi} |\langle \psi' | \psi \rangle|^2 = \sum_{\psi} \langle \psi' | \psi \rangle \langle \psi | \psi' \rangle = \langle \psi' | \psi' \rangle = 1.$$

Damit ist die Jensensche Ungleichung anwendbar, denn $g(y) = \exp(y)$ ist eine konvexe Funktion. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{\psi'} \langle \exp(-\beta E_{\psi}) \rangle = \\ &\geq \sum_{\psi'} \exp(-\beta \langle E_{\psi} \rangle) = \sum_{\psi'} \exp(-\beta \sum_{\psi} \langle \psi' | \psi \rangle E_{\psi} \langle \psi | \psi' \rangle) = \\ &= \sum_{\psi'} \exp(-\beta \langle \psi' | \hat{\mathcal{H}} | \psi' \rangle) = \sum_{\psi'} \exp(-\beta \langle \psi' | \hat{\mathcal{H}}' + \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}' | \psi' \rangle) = \\ &= \sum_{\psi'} \exp(-\beta E_{\psi'}) \exp(-\beta \langle \psi' | \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}' | \psi' \rangle). \end{aligned}$$

$\rho_{\psi'} := \exp(-\beta E_{\psi'})/Q'$ ist der Eigenwert von $\hat{\rho}'$ zum Eigenvektor $|\psi'\rangle$ und damit ebenfalls eine klassische Verteilung. Damit kann erneut die Jensensche Ungleichung verwendet werden. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} Q &\geq Q' \sum_{\psi'} \rho_{\psi'} \exp(-\beta \langle \psi' | \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}' | \psi' \rangle) = \\ &\geq Q' \exp(-\beta \sum_{\psi'} \rho_{\psi'} \langle \psi' | \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}' | \psi' \rangle) = Q \exp(-\beta(\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle' - \langle \hat{\mathcal{H}}' \rangle')) \quad \text{mit} \\ \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle' &:= \sum_{\psi'} \rho_{\psi'} \langle \psi' | \hat{\mathcal{H}} | \psi' \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho}' \hat{\mathcal{H}}). \end{aligned}$$

Mit $\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle - TS = A = -k_B T \ln Q$ (vgl. Gleichung (6.8)) ergibt sich

$$\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle - TS \leq \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle' - TS' + \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle - \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle' = \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle' - TS'.$$

Da jedoch auch $\hat{\rho}$ nach Voraussetzung die Nebenbedingungen erfüllt, ist $\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle' = \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = E$ und damit $S \geq S'$, was die Behauptung beweist. Zu beachten ist, daß das Gleichheitszeichen in letzterer Beziehung immer dann gilt, wenn es auch in Gleichung (8.21) gegeben ist, d.h. für $\langle (f(x) - \langle f(x) \rangle)^2 \rangle = 0$. Damit dies erfüllt ist, muß die Funktion dort konstant bleiben, wo ρ nicht verschwindet. Für das erste Ungleichheitszeichen heißt das, daß $\exp(-\beta E_{\psi'})$ überall dort konstant zu sein hat, wo die $|\langle \psi' | \psi \rangle|^2$ nicht verschwindet, während für den zweiten Fall $\langle \psi' | \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}' | \psi' \rangle$ konstant sein muß, d.h. $\hat{\mathcal{H}}'$ und $\hat{\mathcal{H}}$ sich lediglich um eine Konstante unterscheiden dürfen. Bis auf diese Einschränkungen ist die Verteilungsfunktion $\hat{\rho}$ somit auch eindeutig definiert.

8.5 Bewegungsgleichungen

Die Zeitabhängigkeit der Dichtematrix $\hat{\rho} = \sum |k\rangle W_k \langle k|$ ist durch die Zeitabhängigkeit der Zustände $|k\rangle$ gegeben, die der Schrödingergleichung genügen,

$$\frac{\partial}{\partial t} |k(t)\rangle = \frac{1}{i\hbar} \hat{\mathcal{H}} |k(t)\rangle. \tag{8.22}$$

Da $\hat{\mathcal{H}}$ hermitsch ist, gilt gleichermaßen

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle k(t)| = -\frac{1}{i\hbar} \langle k(t)| \hat{\mathcal{H}}.$$

Damit ist mit

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} &= \sum_k \left(\left(\frac{\partial}{\partial t} |k\rangle \right) W_k \langle k| + |k\rangle W_k \left(\frac{\partial}{\partial t} \langle k| \right) \right) = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \sum_k \left(\hat{\mathcal{H}} |k\rangle W_k \langle k| - |k\rangle W_k \langle k| \hat{\mathcal{H}} \right) \end{aligned}$$

die zeitliche Änderung der Dichtematrix durch die *von Neumannsche Gleichung*

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\rho}] \quad (8.23)$$

gegeben. Doch wie ändert sich damit der Erwartungswert eines beliebigen Operators \hat{A} ? Unter Ausnutzung der Tatsache, daß die Spur zyklisch invariant ist, ergibt sich für den Erwartungswert eines selbst zeitunabhängigen Operators

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle &= \text{Sp} \left(\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} \hat{A} \right) = \text{Sp} \left(\frac{1}{i\hbar} [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\rho}] \hat{A} \right) = \frac{1}{i\hbar} \left(\text{Sp}(\hat{\mathcal{H}} \hat{\rho} \hat{A}) - \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{\mathcal{H}} \hat{A}) \right) = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left(\text{Sp}(\hat{\rho} \hat{A} \hat{\mathcal{H}}) - \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{\mathcal{H}} \hat{A}) \right) = \frac{1}{i\hbar} \text{Sp}(\hat{\rho} (\hat{A}, \hat{\mathcal{H}})) \end{aligned}$$

und damit die *Heisenbergsche Bewegungsgleichung*

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = -\frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{\mathcal{H}}, \hat{A}] \rangle. \quad (8.24)$$

(Achtung: beachte das im Vergleich mit der von Neumannschen Gleichung geänderte Vorzeichen bei gleichzeitiger Ersetzung der partiellen durch die totale Ableitung!)

8.6 Wechselwirkungsfreie Teilchen

Der Hamiltonoperator eines Teilchens ist gegeben als

$$\hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + U(\vec{r}) \quad \text{mit} \quad \hat{h} \psi_\nu(\vec{r}) = \varepsilon_\nu \psi_\nu(\vec{r}). \quad (8.25)$$

Für mehrere nicht miteinander wechselwirkende Teilchen ergibt sich

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= \sum_i \hat{h}_i = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \vec{\nabla}_i^2 + U(\vec{r}_i) \right) \quad \text{mit} \\ \hat{\mathcal{H}} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) &= E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n). \end{aligned} \quad (8.26)$$

Ist das Eigenwertproblem für jedes einzelne Teilchen gelöst, so kann die Vielteilchenwellenfunktion als Produkt dieser Einteilchenwellenfunktionen geschrieben werden, es ergibt sich daraus der Eigenwert $E = \sum_i \varepsilon_i$. Quantenmechanisch muß jedoch die Wellenfunktion der Tatsache Rechnung tragen, daß ein Austausch zweier nicht unterscheidbarer Teilchen dieselbe physikalische Situation beschreibt. Für zwei Teilchen heißt das beispielsweise, daß sowohl das Produkt $\psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2)$ als auch das Produkt $\psi_1(\vec{r}_2) \psi_2(\vec{r}_1)$ die Energie $E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ liefert. Der Austausch der beiden Teilchen geschieht mit Hilfe des *Transpositionsope-
rators* \hat{T} , welcher sehr wohl die Phase der Wellenfunktion, nicht aber deren physikalischen Inhalt ändern kann, $\hat{T}|\psi\rangle = e^{i\varphi}|\psi\rangle$. Vertauscht man darüber hinaus zwei Teilchen zweimal hintereinander, so muß sich die ursprüngliche

Wellenfunktion ergeben, $\hat{T}(\hat{T}|\psi\rangle) = e^{2i\varphi}|\psi\rangle = |\psi\rangle$ und damit $e^{i\varphi} = \pm 1$. Eigenzustände zum Transpositionsoperator sind also

$$\begin{aligned} \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) + \psi_2(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_2) & \text{ zum Eigenwert } e^{i\varphi} = +1 \text{ (Bosonen)} \\ \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) - \psi_2(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_2) & \text{ zum Eigenwert } e^{i\varphi} = -1 \text{ (Fermionen)} \end{aligned}$$

Die beiden Wellenfunktionen werden als *Boson-* bzw. *Fermioneigenfunktion* bezeichnet. Man kann zeigen, daß der Phasenraumfaktor bei einem Produkt aus mehr als zwei Einteilchenwellenfunktionen für alle Transpositionen derselbe sein muß. Im allgemeinen Fall sind die Fermioneigenfunktionen Determinanten, sogenannte *Slaterdeterminanten*.

8.7 Besetzungszahldarstellung

Da die Fermioneigenfunktion antimetrisch bezüglich des Austauschs zweier Teilchen ist, kann in ihren Summanden die einzelne Einteilchenwellenfunktion nicht als mehrfacher Faktor auftreten. Dies ist jedoch bei der Bosoneigenfunktion möglich und erlaubt im Gegenzug die Angabe, wieviele Teilchen sich im Zustand ψ_i befinden. Diese Angabe einer Zahl n_i für jeden Zustand ψ_i beschreibt die Eigenfunktion eindeutig. Sie wird als *Besetzungszahldarstellung* bezeichnet. Im Fall der Fermioneigenfunktion können die Zahlen n_i lediglich die Werte 0 und 1, im Fall der Bosoneigenfunktion dagegen alle natürlichen Zahlen annehmen. Gesamtteilchenzahl und Gesamtenergie sind gegeben durch

$$N = \sum_i n_i \quad \text{und} \quad E = \sum_i \varepsilon_i n_i,$$

wobei i ein vollständiges System von Einteilchenzuständen durchnumeriert. Während die kanonische Zustandssumme

$$Q_N = \sum_{\{n_i\}} \delta_{\sum n_i, N} \exp(-\beta \sum_i \varepsilon_i n_i)$$

aufgrund des Kroneckerschen Deltas schlecht zu berechnen ist, erübrigt sich dieses Problem für die *großkanonische Zustandssumme*. Hier ergibt sich

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \text{Sp}(\exp(-\beta(\hat{\mathcal{H}} - \mu\hat{N}))) = \sum_{\{n_i\}} \exp(-\beta \sum_i (\varepsilon_i - \mu)n_i) = \\ &= \sum_{\{n_i\}} \prod_i \exp(-\beta(\varepsilon_i - \mu)n_i) = \prod_i \sum_n \exp(-\beta(\varepsilon_i - \mu)n). \end{aligned}$$

Aufgrund der unterschiedlichen Werte, die n annehmen kann, gilt

$$\mathcal{Z} = \prod_i \left(1 + \exp(-\beta(\varepsilon_i - \mu))\right) \quad \text{für Fermionen und} \quad (8.27)$$

$$\mathcal{Z} = \prod_i \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta(\varepsilon_i - \mu)n) = \prod_i \frac{1}{1 - \exp(-\beta(\varepsilon_i - \mu))} \quad \text{für Bosonen.}$$

Damit die großkanonische Zustandssumme für Bosonen überhaupt existiert, muß hier $\varepsilon_i > \mu$ sein. Das großkanonische Potential $\Omega = -k_B T \ln \mathcal{Z}$ (vgl. Gleichung (7.3)) ergibt sich als

$$\Omega = \begin{cases} -k_B T \sum_i \ln(1 + \exp(-\beta(\varepsilon_i - \mu))) & \text{für Fermionen,} \\ k_B T \sum_i \ln(1 - \exp(-\beta(\varepsilon_i - \mu))) & \text{für Bosonen.} \end{cases} \quad (8.28)$$

Der Mittelwert der Besetzungszahlen berechnet sich schließlich über den Dichteoperator $\hat{\rho} = \exp(-\beta(\hat{\mathcal{H}} - \mu\hat{N}))/\mathcal{Z}$ als

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\{n_i\}} n_k \exp(-\beta \sum_i (\varepsilon_i - \mu)n_i) = -\frac{1}{\beta \mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \varepsilon_k} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_k} \ln \mathcal{Z} = \frac{\partial \Omega}{\partial \varepsilon_k}$$

und damit

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\exp(\beta(\varepsilon_k - \mu)) + 1} =: f(\varepsilon_k - \mu) \quad (8.29)$$

für Fermionen und

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\exp(\beta(\varepsilon_k - \mu)) - 1} =: b(\varepsilon_k - \mu) \quad (8.30)$$

für Bosonen. Die Fermifunktion $f(\varepsilon)$ und die Bosefunktion $g(\varepsilon)$ sind in Abbildung 8.1 dargestellt, es gilt stets $f(\varepsilon) < b(\varepsilon)$. Klassisch ergab sich die Boltzmannverteilung $\exp(-\beta\varepsilon)$, die zwischen beiden liegt.

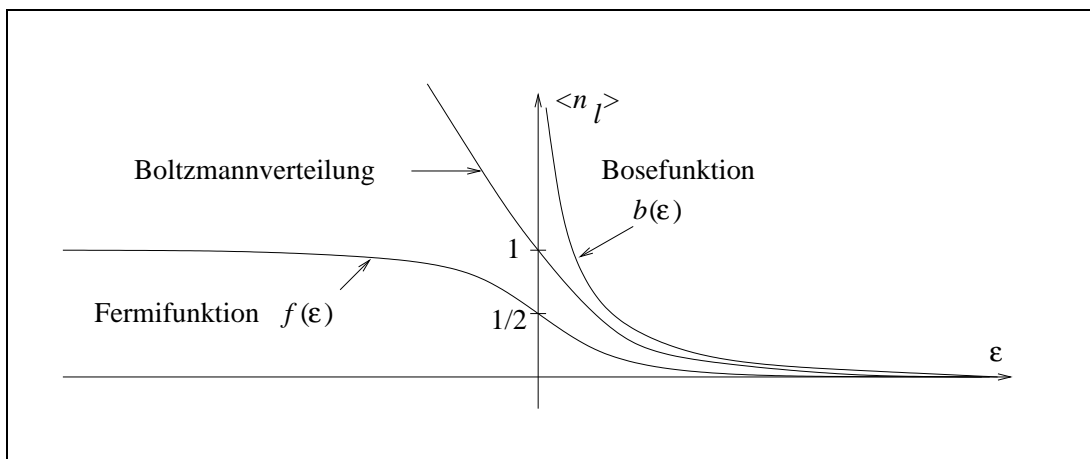


Abb. 8.1 Fermifunktion, Bosefunktion und Boltzmannverteilung im Vergleich

9. Fermionen und Bosonen

In diesem Kapitel wenden wir uns zunächst den Fermionen zu. Ihre Besetzungszahlverteilung ist, wie wir eben gesehen haben, durch die Fermifunktion $f(\varepsilon)$ bestimmt. Im Zuge der Integration dieser Funktion wird eine Klasse von halbzahligen *polylogarithmischen Funktionen* benötigt, die sich zunächst einmal als Potenzreihen schreiben lassen,

$$\text{Li}_\nu(z) := \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^\nu} \quad \text{mit} \quad \text{Li}'_\nu(z) = \frac{1}{z} \text{Li}_{\nu-1}(z) \quad \text{und} \quad \text{Li}_\nu(1) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^\nu} = \zeta(\nu), \tag{9.1}$$

wobei $\zeta(\nu)$ die *Riemannsche Zetafunktion* ist,

$$\zeta(3/2) = 2.612 \dots \quad \zeta(5/2) = 1.342 \dots \quad \zeta(2) = \frac{\pi^2}{6} \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}.$$

Der Konvergenzradius der Potenzreihe ergibt sich als

$$r_\nu = \lim_{n \rightarrow \infty} \left| \left(\frac{n+1}{n} \right)^\nu \right| = 1.$$

Aufgrund der zweiten in Gleichung (9.1) dargestellten Beziehung können die polylogarithmischen Funktionen durch Ableitung ineinander überführt werden. Dies hat zur Konsequenz, daß sie mit abnehmendem Wert von ν an der Stelle $z = 1$ immer unstetiger werden.

- Für $\text{Li}_{5/2}(z)$ sind Funktion und Ableitung bei $z = 1$ stetig.
- Für $\text{Li}_{3/2}(z)$ ist nur noch die Funktion bei $z = 1$ stetig.
- $\text{Li}_{1/2}(z)$ ist an der Stelle $z = 1$ unstetig.

In unserem Fall ergeben sich die polylogarithmischen Funktionen aus den folgenden Integralen:

$$\begin{aligned} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{dx}{e^{x^2} z^{-1} - 1} &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{z e^{-x^2} dx}{1 - z e^{-x^2}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty z e^{-x^2} \sum_{n=0}^{\infty} (z e^{-x^2})^n dx = \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=1}^{\infty} z^n \int_0^\infty e^{-nx^2} dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=1}^{\infty} z^n \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{n}} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^{1/2}} = \text{Li}_{1/2}(z), \end{aligned} \tag{9.2}$$

$$\begin{aligned} 2 \int_0^\infty \frac{x dx}{e^{x^2} z^{-1} - 1} &= \dots = 2 \sum_{n=1}^{\infty} z^n \int_0^\infty x e^{-nx^2} dx = \\ &= 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{-z^n}{2n} \right) \left[e^{-nx^2} \right]_0^\infty = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n} = -\ln(1 - z) = \text{Li}_1(z), \end{aligned} \tag{9.3}$$

$$\begin{aligned} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^{x^2} z^{-1} - 1} &= \dots = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=1}^{\infty} z^n \int_0^\infty x^2 e^{-nx^2} dx = \\ &= -\frac{4}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=1}^{\infty} z^n \frac{d}{dn} \int_0^\infty e^{-nx^2} dx = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^{3/2}} = \text{Li}_{3/2}(z), \end{aligned} \tag{9.4}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty x^2 \ln(1 - ze^{-x^2}) dx = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty x^2 \sum_{n=1}^\infty \frac{(ze^{-x^2})^n}{n} dx = \quad (9.5) \\
& = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=1}^\infty \frac{z^n}{n} \int_0^\infty x^2 e^{-nx^2} dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=1}^\infty \frac{z^n}{n^2} \int_0^\infty e^{-nx^2} dx = \sum_{n=1}^\infty \frac{z^n}{n^{5/2}} = \text{Li}_{5/2}(z).
\end{aligned}$$

9.1 Das Modell freier Fermionen

Als Fermionen sollen uns hier die Elektronen in einem Festkörper dienen. Dieser Festkörper sei quaderförmig mit Kantenlängen L_x , L_y und L_z und schließe die Elektronenzustände vollständig ein, die sich im Innenraum jedoch kräftefrei bewegen können. Als Wellenfunktion ergibt sich dann eine stehende Welle,

$$\psi \sim \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) \quad \text{mit} \quad k_i = \frac{n_i \pi}{L_i},$$

wobei n_i eine ganze Zahl ist. Die Energie jedes einzelnen Elektrons in einem äußeren Magnetfeld B ist gegeben als

$$\varepsilon(\vec{k}, \sigma) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} - g\mu\sigma B,$$

wobei $g = 2$ das *gyromagnetische Verhältnis* und $\sigma = \pm \frac{1}{2}$ der *Elektronenspin* ist. Bei der Berechnung des großkanonischen Potentials wird über die *verschiedenen* Zustände summiert, also über solche, die sich in Spin und Wellenvektor unterscheiden. Dabei ist bei der Summation über den Wellenvektor Vorsicht geboten, denn zwei stehende Wellen, die sich lediglich um das Vorzeichen einer oder mehrerer der Wellenvektorkomponenten unterscheiden, sind identisch. Soll über ganze Zahlen n_i summiert werden, so ist also pro Dimension ein Faktor $1/2$ einzufügen. Bei ausgeschaltetem Magnetfeld liefert die Summe über die Spinzustände einen Faktor 2, es ergibt sich damit

$$\begin{aligned}
\Omega &= -k_B T \sum_i \ln \left(1 + \exp(-\beta(\varepsilon_i - \mu)) \right) = \\
&= -2k_B T \frac{1}{8} \sum_{\{n_i\}} \ln \left(1 + \exp \left(-\beta \left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) - \mu \right) \right) \right).
\end{aligned}$$

Lassen wir die Kantenlängen wachsen, so wird das großkanonische Potential als extensive Größe proportional zum Volumen zunehmen. Daher ist es sinnvoll, im Grenzfall unendlicher Kantenlänge die Größe Ω/V zu verwenden. Die Summe über die ganzen Zahlen n_i lassen wir in eine Summe über die Wellenzahlen k_i übergehen, wobei die Differenz zwischen aufeinanderfolgenden Werten mit der Kantenlänge über

$$\Delta k_i = \frac{\pi}{L_i} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\Delta k_i}{2\pi} = \frac{1}{2L_i}$$

in Beziehung steht. Mit $V = L_x L_y L_z$ ergibt sich dann

$$\begin{aligned} \frac{\Omega}{V} &= -2k_B T \sum_{\{n_i\}} \frac{1}{2L_x} \frac{1}{2L_y} \frac{1}{2L_z} \ln \left(1 + \exp \left(-\beta \left(\frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2(\vec{n}) - \mu \right) \right) \right) = \\ &= -2k_B T \sum_{\{k_i\}} \frac{\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z}{(2\pi)^3} \ln \left(1 + \exp \left(-\beta \left(\frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} - \mu \right) \right) \right) \end{aligned}$$

und im Grenzfall $L_i \rightarrow \infty$, also $\Delta k_i \rightarrow 0$,

$$\frac{\Omega}{V} = -2k_B T \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \ln \left(1 + \exp \left(-\beta \left(\frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} - \mu \right) \right) \right). \quad (9.6)$$

Aus dem großkanonischen Potential läßt sich mittels $N = -\partial\Omega/\partial\mu$ die Teilchenzahl N , aus Ω/V folglich die *Teilchendichte*

$$\begin{aligned} \frac{1}{v} &= \frac{N}{V} = -\frac{\partial}{\partial\mu} \left(\frac{\Omega}{V} \right) = \frac{2}{\beta} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{\beta \exp(-\beta(\varepsilon(\vec{k}) - \mu))}{1 + \exp(-\beta(\varepsilon(\vec{k}) - \mu))} = \\ &= 2 \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{1}{\exp(\beta(\varepsilon(\vec{k}) - \mu)) - 1} \end{aligned} \quad (9.7)$$

bestimmen. Eine Ähnlichkeit des Integranden mit der Fermifunktion f aus Gleichung (8.29) ist nicht zu übersehen.

9.1.1 Die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials

Die thermische Ausdehnung eines Festkörpers wird von den Atomen, nicht jedoch von den in ihm enthaltenen freien Elektronen mitgemacht. Wir können daher sagen, daß die soeben berechnete Teilchendichte $1/v$ von der Temperatur unabhängig ist. Damit liefert Gleichung (9.7) aber eine implizite Gleichung für die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials μ . Diese soll in diesem Unterabschnitt gelöst werden. Für $T = 0$, also $\beta = \infty$, ist das Integral einfach auszuführen, da der Integrand hier die Stufenfunktion darstellt, die nur für $\varepsilon(\vec{k}) < \mu$ den Beitrag 1 liefert und sonst verschwindet. Wir definieren die *Fermienergie* $\varepsilon_F = \mu(T = 0)$ als das chemische Potential am absoluten Temperaturnullpunkt. Da die Energie im Fall der freien Fermionen nur vom Betrag des Wellenvektors abhängt, können wir die zugehörige *Fermiwellenzahl* k_F über

$$\varepsilon(k_F) := \varepsilon_F \quad \Rightarrow \quad k_F^2 = \frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2} \quad (9.8)$$

definieren. Das Integral läuft daher nur bis $|\vec{k}| = k_F$ und liefert

$$\frac{1}{v} = 2 \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{1}{\exp(\beta(\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon_F)) + 1} = 8\pi \int_0^{k_F} \frac{k^2 dk}{(2\pi)^3} = \frac{k_F^3}{3\pi^2},$$

also $k_F^3 = 3\pi^2/v$ und

$$\mu(T=0) = \varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2}{v} \right)^{2/3} =: k_B T_F \quad (9.9)$$

mit der *Fermitemperatur* T_F . Auch für endliche Temperaturen können wir das dreidimensionale Integral durch Einfügen von

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) d\varepsilon, \quad \varepsilon_k := \varepsilon(|\vec{k}|)$$

in ein eindimensionales Integral verwandeln,

$$\begin{aligned} \frac{1}{v} &= 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{\delta(\varepsilon - \varepsilon_k) d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1} = \\ &= 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{N(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}. \end{aligned} \quad (9.10)$$

Dabei haben wir im letzten Schritt die *Einteilchenzustandsdichte*

$$N(\varepsilon) := \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \quad (9.11)$$

($N(\varepsilon) = \frac{1}{V} \sum_i \delta(\varepsilon - \varepsilon_i)$ für diskrete Quantenzahlen i) eingeführt. Lediglich über diese Funktion ist das Integral von der speziellen Energieformel abhängig. Wir werden diese Unabhängigkeit nicht dadurch zunichte machen, daß wir diese Funktion nun explizit bestimmen. Stattdessen entwickeln wir sie in eine Potenzreihe. Dies scheint allerdings zunächst nicht hilfreich zu sein, da der verbleibende Integrand für $\varepsilon < \mu$ gegen 1 läuft, die Potenzreihe also beliebig genau bestimmt werden müßte. Hier hilft jedoch eine Ableitung, denn

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left(\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \right) = - \frac{\beta e^{\beta(\varepsilon - \mu)}}{(e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1)^2} = \frac{-\beta}{4 \cosh^2(\frac{1}{2}\beta(\varepsilon - \mu))}$$

besitzt bei $\varepsilon = \mu$ einen mehr oder weniger ausgeprägten „Peak“ und flacht ansonsten schnell ab. Nach partieller Integration

$$\frac{1}{v} = \left[\frac{2M(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \right]_{-\infty}^{+\infty} + \frac{1}{2}\beta \int \frac{M(\varepsilon) d\varepsilon}{\cosh^2(\frac{1}{2}\beta(\varepsilon - \mu))}$$

läßt sich die Stammfunktion

$$M(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\varepsilon} N(\varepsilon') d\varepsilon' \quad (9.12)$$

um $\varepsilon = \mu$ entwickeln, der Randterm verschwindet an der unteren Grenze aufgrund der Definition dieser Stammfunktion, an der oberen Grenze aufgrund des

Nennerausdrucks, wobei der Zähler endlich bleiben muß, da ansonsten auch das sich ergebende Integral nicht definiert wäre. Mit der Substitution $x = \frac{1}{2}\beta(\varepsilon - \mu)$ ergibt sich

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{2}\beta \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{M(\varepsilon)d\varepsilon}{\cosh^2(\frac{1}{2}\beta(\varepsilon - \mu))} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{M(\mu + 2xk_B T)dx}{\cosh^2 x}.$$

$M(\mu + 2xk_B T)$ läßt sich nun um $\varepsilon = \mu$, also um $x = 0$ entwickeln,

$$M(\mu + 2xk_B T) = M(\mu) + 2xk_B T M'(\mu) + \frac{1}{2}(2xk_B T)^2 M''(\mu) + \frac{1}{6}(2xk_B T)^3 M^{(3)}(\mu) + \frac{1}{24}(2xk_B T)^4 M^{(4)}(\mu) + \dots$$

Setzt man dies in das Integral ein, so zerfällt es entsprechend der Potenzreihenentwicklung in einzelne Integrale,

$$\frac{1}{v} = M(\mu)I_0 + 2k_B T M'(\mu)I_1 + \frac{1}{2}(2k_B T)^2 M''(\mu)I_2 + \frac{1}{6}(2k_B T)^3 M^{(3)}(\mu)I_3 + \frac{1}{24}(2k_B T)^4 M^{(4)}(\mu)I_4 + \dots$$

mit

$$I_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^n dx}{\cosh^2 x} = \begin{cases} 2 & \text{für } n = 0 \\ 0 & \text{für } n \text{ ungerade} \\ \frac{n!}{2^n} \left(4 - \frac{8}{2^n}\right) \zeta(n) & \text{für } n \geq 2 \text{ gerade} \end{cases} \quad (9.13)$$

$\zeta(n)$ ist die bereits zu Beginn des Kapitels erwähnte Riemannsche Zetafunktion. Es ergibt sich also $I_1 = I_3 = \dots = 0$ und

$$I_0 = 2, \quad I_2 = \zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad I_4 = \frac{21}{4}\zeta(4) = \frac{7\pi^4}{120}, \dots,$$

somit

$$\frac{1}{v} = 2M(\mu) + \frac{\pi^2}{12}(2k_B T)^2 M''(\mu) + \frac{7\pi^4}{2880}(2k_B T)^4 M^{(4)}(\mu) + \dots$$

Nachdem wir diese formale Integration mittels der Reihenentwicklung vollzogen haben, ist es nun an der Zeit, die Einteilchenzustandsdichte zu berechnen, sie ergibt sich im Fall des freien Fermions zu

$$N(\varepsilon) = \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) = \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \delta\left(\varepsilon - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) k^2 dk = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \delta(\varepsilon - \varepsilon') \sqrt{\varepsilon'} d\varepsilon' = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \theta(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon},$$

wobei die Substitution $\varepsilon' = \hbar^2 k^2 / 2m$ Verwendung fand. Es ergibt sich weiter

$$M(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\varepsilon} N(\varepsilon') d\varepsilon' = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\varepsilon} \sqrt{\varepsilon'} d\varepsilon' = \frac{1}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{3/2},$$

folglich

$$M''(\varepsilon) = N'(\varepsilon) = \frac{1}{8\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{-1/2} \quad \text{und}$$

$$M^{(4)}(\varepsilon) = N^{(3)}(\varepsilon) = \frac{3}{32\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{-5/2}.$$

Ersetzen wir schließlich die Teilchendichte gemäß Gleichung (9.9) durch

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu(0)^{3/2},$$

so erhalten wir

$$\mu(0)^{3/2} = \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} (k_B T)^2 \mu^{-1/2} + \frac{7\pi^4}{640} (k_B T)^4 \mu^{-5/2} + \dots \quad (9.14)$$

Diese Gleichung bestimmt implizit die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials. Um sie explizit zu machen, verwenden wir den Ansatz

$$\mu(T) = (1 + \alpha_2 (k_B T)^2 + \alpha_4 (k_B T)^4) \mu(0).$$

Aus ihm ergibt sich durch Entwicklung bis zur Ordnung $(K_B T)^4$

$$\mu(T)^{3/2} \approx \left(1 + \frac{3}{2} (\alpha_2 (k_B T)^2 + \alpha_4 (k_B T)^4) + \frac{3}{8} \alpha_2^2 (k_B T)^4 \right) \mu(0)^{3/2},$$

$$\frac{\pi^2}{8} (k_B T)^2 \mu(T)^{-1/2} \approx \frac{\pi^2}{8} (k_B T)^2 \left(1 - \frac{1}{2} \alpha_2 (k_B T)^2 \right) \mu(0)^{-1/2},$$

$$\frac{7\pi^4}{640} (k_B T)^4 \mu(T)^{-5/2} \approx \frac{7\pi^4}{640} (k_B T)^4 \mu(0)^{-5/2}.$$

Durch Einsetzen in Gleichung (9.14) und Koeffizientenvergleich bezüglich Potenzen von T ergibt sich eine Bestimmung der Parameter α_2 und α_4 ,

$$\mu(0)^{3/2} = \mu(0)^{3/2}, \quad 0 = \frac{3}{2} \alpha_2 \mu(0)^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} \mu(0)^{-1/2},$$

$$0 = \frac{3}{2} \alpha_4 \mu(0)^{3/2} + \frac{3}{2} \alpha_2^2 \mu(0)^{3/2} - \frac{\pi^2}{16} \alpha_2 \mu(0)^{-1/2} + \frac{7\pi^4}{640} \mu(0)^{-5/2},$$

also

$$\alpha_2 = -\frac{\pi^2}{12} \mu(0)^{-2} \quad \text{und}$$

$$\alpha_4 = -\alpha_2^2 + \frac{\pi^2}{24} \alpha_2 \mu(0)^{-2} + \frac{7\pi^4}{960} \mu(0)^{-4} =$$

$$= \left(-\frac{\pi^4}{144} - \frac{\pi^4}{288} + \frac{7\pi^4}{960} \right) \mu(0)^{-4} = -\frac{\pi^4}{320} \mu(0)^{-4}$$

und damit letztendlich

$$\mu(T) = \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 - \frac{\pi^4}{320} \left(\frac{T}{T_F} \right)^4 + \dots \right) \mu(0). \quad (9.15)$$

Diese Entwicklung gilt verständlicherweise besonders gut für Temperaturen, die klein gegenüber der Fermitemperatur T_F sind. Wir werden diese Tieftemperaturnäherung für das chemische Potential später noch benutzen, um Größen wie Entropie und spezifische Wärme zu bestimmen.

9.1.2 Die Temperaturabhängigkeit des großkanonischen Potentials

Auch die Temperaturabhängigkeit des großkanonischen Potentials läßt sich bestimmen, wobei dies in drei verschiedenen Bereichen geschehen soll. Beginnen wollen wir mit dem absoluten Temperaturnullpunkt. Dort springt der Integrand von

$$\frac{\Omega}{V} = -2k_B T \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \ln(1 + \exp(-\beta(\varepsilon_k - \mu))) \quad (9.16)$$

für $\varepsilon_k > \mu$ auf Null, während für $\varepsilon_k < \mu$ die Exponentialfunktion im Argument des Logarithmus dominiert. Es ergibt sich so

$$\begin{aligned} \frac{\Omega}{V} &= -\frac{1}{\pi^2 \beta} \int_0^\infty \ln(1 + \exp(-\beta(\varepsilon_k - \mu))) k^2 dk \rightarrow \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} (\varepsilon_k - \mu) k^2 dk = \\ &= \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \right) k^2 dk = -\frac{\hbar^2 k_F^5}{15\pi^2 m} = -\frac{2}{15\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu^{5/2}. \end{aligned} \quad (9.17)$$

Dieses Ergebnis birgt einen interessanten Aspekt. Aufgrund der thermodynamische Relation $\varepsilon = -pV$ stellt der Ausdruck in Gleichung (9.17) den Druck des fermionischen Gases am absoluten Nullpunkt dar, der nicht verschwindet.

Gehen wir zu höheren Temperaturen über, bei denen aber immer noch eine Entwicklung der Energie um das chemische Potential herum sinnvoll erscheint, so gehen wir entsprechend wie im vorangegangenen Unterabschnitt vor und fügen eine Eins ein, welche das Integrationsmaß auswechselt und die ausgewechselte Integration über die Energie zur Einteilchenzustandsdichte zusammenfügt. Wir erhalten so

$$\frac{\Omega}{V} = -\frac{2}{\beta} \int N(\varepsilon) \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}) d\varepsilon.$$

Eine Entwicklung der Einteilchenzustandsdichte um $\varepsilon = \mu$ erscheint zunächst wieder nicht sehr sinnvoll, da der verbleibende Integrand unpassend wichtet. Auch eine partielle Integration auf

$$\frac{\Omega}{V} = -2 \int \frac{M(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}$$

führt zunächst nicht zum Ziel. Erst die zweite partielle Integration

$$\frac{\Omega}{V} = -2\beta \int \frac{Q(\varepsilon)d\varepsilon}{4 \cosh^2(\frac{1}{2}\beta(\varepsilon - \mu))} \quad \text{mit} \quad Q(\varepsilon) := \int_{-\infty}^{\varepsilon} M(\varepsilon')d\varepsilon'$$

macht die Entwicklung von $Q(\varepsilon)$ sinnvoll. Die Substitution $x = \beta(\varepsilon - \mu)/2$ und die Entwicklung

$$Q(\mu + 2xk_B T) = Q(\mu) + 2xk_B T Q'(\mu) + \frac{1}{2}(2k_B T)^2 Q''(\mu) + \dots$$

ergeben

$$\frac{\Omega}{V} = - \int \frac{Q(\mu + 2xk_B T)dx}{\cosh^2 x} = -2Q(\mu) - \frac{\pi^2}{12}(2k_B T)^2 N(\mu) + \dots$$

Der führende Term

$$-2Q(\mu) = -2 \int_{-\infty}^{\mu} M(\varepsilon)d\varepsilon = -\frac{2}{15\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar}\right)^{3/2} \mu^{5/2}$$

ist, wie zu erwarten, der bereits in (9.17) angegebene Term für $T = 0$. Insgesamt ist also

$$\frac{\Omega(T, \mu)}{V} = \frac{\Omega(0, \mu)}{V} - \frac{\pi^2}{3}(k_B T)^2 N(\mu) + O(T^4). \quad (9.18)$$

Als letztes wenden wir uns dem Bereich hoher Temperaturen zu. Dort ersetzen wir das chemische Potential als Parameter durch die bereits früher eingeführte *Fugazität* $z = e^{\beta\mu}$ und erhalten in Kugelkoordinaten

$$\begin{aligned} \frac{\Omega}{V} &= -\frac{k_B T}{\pi^2} \int_0^{\infty} \ln(1 + z e^{-\beta\varepsilon_k}) k^2 dk = \\ &= -\frac{k_B T}{\pi^2} \left(\frac{2m}{\beta\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} \ln(1 + z e^{-x^2}) x^2 dx = \\ &= -\frac{2k_B T}{\lambda^3} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \ln(1 + z e^{-x^2}) x^2 dx = \frac{2k_B T}{\lambda^3} \text{Li}_{5/2}(-z), \end{aligned} \quad (9.19)$$

wobei wir die Substitution $x = \sqrt{\beta\hbar^2 k^2/2m}$ und die *thermische de Broglie-Wellenlänge*

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}} = \sqrt{\frac{\beta\hbar^2}{2\pi m}}$$

verwendeten. Hier kommt die zu Beginn des Kapitels eingeführten polylogarithmischen Funktionen zum Einsatz. Sie können für hohe Temperaturen, also für $z < 1$, durch die dort angegebenen Potenzreihen ausgedrückt werden, sind aber auch ansonsten definiert. Die Teilchendichte erhält man durch Ableitung des spezifischen großkanonischen Potentials nach dem chemischen Potential, und damit nach der Ableitungsregel (9.1)

$$\frac{1}{v} = \frac{-2}{\lambda^3 z} \text{Li}_{3/2}(-z).$$

Nimmt man wie zu Beginn des Kapitels angedeutet an, daß die Teilchendichte nicht von der Temperatur abhängig ist, so kann man numerisch aus ihr z berechnen und dieses in Gleichung (9.19) einsetzen, um die Teilchenzahlabhängigkeit des großkanonischen Potentials zu bestimmen.

9.1.3 Entropie und spezifische Wärme

Ist das großkanonische Potential erst einmal bestimmt, so läßt sich aus ihm die Entropie und die spezifische Wärme bestimmen. Dies wollen wir zum Abschluß dieses Abschnittes tun. Es ist

$$\frac{S}{V} = -\frac{1}{V} \frac{\partial \Omega}{\partial t} \Big|_{\mu, V} = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\varepsilon}{V} \right)_{\mu, V} = \frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 T N(\mu) + O(T^3). \quad (9.20)$$

Für die Bestimmung der spezifischen Wärme müssen wir etwas in der Erinnerung (oder im Skript) kramen. Die erste TdS -Gleichung (2.30) ergibt, da dS ein totales Differential ist,

$$\frac{1}{T} C_V = \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{V, N} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{1}{T} \frac{C_V}{V} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{S}{V} \right)_{V, N}.$$

Hier muß nicht das chemische Potential μ , sondern die Teilchenzahl N konstant bleiben. Das hatten wir aber bei der Berechnung von $\mu(T)$ vorausgesetzt. Da nun aber μ von T abhängt, verwenden wir die Kettenregel und erhalten

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \frac{C_V}{V} &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{S}{V} \right)_{V, N} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{S}{V} \right)_{\mu, V, N} + \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{S}{V} \right)_{V, T, N} \frac{d\mu}{dT} = \\ &= \frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 N(\mu) + O(T^2) + \frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 T N'(\mu) \frac{d\mu}{dT} + O(T^3) = \\ &= \frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 N(\mu) + O(T^2), \end{aligned} \quad (9.21)$$

wobei wir $d\mu/dT = O(T)$ benutzten.

Ein letzter Nachsatz zu diesem Abschnitt: Man hätte auch die innere Energie pro Volumen berechnen können,

$$\frac{U}{V} = 2 \int \frac{\varepsilon N(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} = \frac{U}{V}(T = 0, \mu) + O(T^2). \quad (9.22)$$

Die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials ist hier notwendig, wird aber häufig vergessen. Für weitere Berechnungen von spezifischen Wärmen und Suszeptibilitäten verweise ich auf die Vorlesung zur Festkörpertheorie im nächsten Semester bzw. auf das entsprechende Skript.

9.2 Weiße Zwerge

Als Anwendung der Fermionentheorie soll ein Beispiel aus der Astrophysik behandelt werden, für das der indische Physiker Chandrasekhar 1983 den Nobelpreis erhielt. Es handelt sich um die Beschreibung sogenannter *weißer Zwergsterne*. Diese besitzen etwa die Masse der Sonne, sind aber sehr dicht ($\rho \sim 10^7 \text{ g/cm}^3$) und heiß ($T \sim 10^7 \text{ K}$). Sie bestehen vollständig aus ionisiertem Helium ($2n + 2p + 2e$). Da die Masse der Nukleonen $m_p \approx 1.67 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ ist, ergeben sich für die Teilchendichten

$$\left(\frac{1}{v} \right)_{\{p, n\}} \approx 6 \cdot 10^{30} \text{ cm}^{-3}, \quad \left(\frac{1}{v} \right)_e \approx 3 \cdot 10^{30} \text{ cm}^{-3}.$$

Der Weiße Zwergstern kann daher als Fermionisches Gas extrem hoher Dichte angesehen werden. Um den Bereich der Thermodynamik auszuloten, in dem dieses Gebilde zu betrachten ist, berechnen wir als charakteristische Größen über Gleichung (9.9) die Fermi-Wellenzahl k_F , die Fermi-Energie ε_F und die Fermitemperatur T_F ,

$$k_F = \sqrt[3]{\frac{3\pi^2}{v}} \approx 4.5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-1}, \quad T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B} \approx 9 \cdot 10^9 \text{ K},$$

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e} \approx 1.2 \cdot 10^{-13} \text{ J} \approx 1.5 m_e c^2.$$

Die Fermi-Temperatur übersteigt die Temperatur des Sterns um einen Faktor Tausend. Daher kann die Näherung $T \approx 0$ verwendet werden. Andererseits übersteigt die Fermi-Energie die Ruheenergie der Elektronen, so daß relativistisch gerechnet werden muß. Die eigentliche Leistung Chandrasekhars war die Berechnung des Sternradius, der sich aus dem Gleichgewicht des Elektronendrucks und der Gravitation ergab, wobei letztere vor allem von den Nukleonen hervorgerufen wird. Wir wollen diese Rechnungen nachvollziehen und bestimmen dazu zunächst die Energie der Elektronen pro Volumen,

$$\begin{aligned} \frac{E_e}{V} &= 2 \int_{k > k_F} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \sqrt{(m_e c^2)^2 + (\hbar k c)^2} = & x &= \frac{\hbar k}{m_e c} \\ &= \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} k^2 (m_e c^2) \sqrt{1 + \left(\frac{\hbar k}{m_e c}\right)^2} dk = & dx &= \frac{\hbar}{m_e c} dk \\ &= \frac{1}{\pi^2} (m_e c^2) \left(\frac{m_e c}{\hbar}\right)^3 \int_0^{x_F} x^2 \sqrt{1 + x^2} dx = & x_f &:= \frac{\hbar k_F}{m_e c} \\ &= \frac{m_e^4 c^5}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{x_F} x^2 \sqrt{1 + x^2} dx. \end{aligned} \quad (9.23)$$

Das hier vorkommende, dimensionslose Integral kann nicht analytisch gelöst werden. Für die zwei Grenzbereiche können jedoch Potenzreihenentwicklungen angegeben werden:

$$F(x_F) := \int_0^{x_F} x^2 \sqrt{1 + x^2} dx = \begin{cases} \frac{x_F^3}{3} \left(1 + \frac{3}{10} x_F^2 + \dots\right) & \text{für } x_F \ll 1, \\ \frac{x_F^4}{4} \left(1 + \frac{1}{x_F^2} + \dots\right) & \text{für } x_F \gg 1. \end{cases} \quad (9.23)$$

Die Gravitationsenergie setzen wir auf der anderen Seite an als

$$E_g = -\alpha \gamma \frac{M^2}{R},$$

wobei α für eine Punktmasse 1, für eine homogene Massenverteilung aber $3/5$ ist. M ist die Gesamtmasse des Sternes, also $M = N_{e1}(m_p + m_n + m_e) \approx$

$2N_{\text{el}}m_p$. Der weiße Zwergstern werde ferner als kugelförmig angenommen. Dann läßt sich sein Radius durch sein Volumen ausdrücken, $R = \sqrt[3]{V/4\pi}$. Wir wollen weiterhin die Ausdrücke vereinfachen, indem wir dimensionslose Größen einführen. Der Radius des Sterns wird zu diesem Zweck auf die Comptonwellenlänge, die Masse des Sterns im wesentlichen auf die Nukleonenmasse zurückgeführt,

$$\bar{R} = \frac{m_e c}{\hbar} \cdot R, \quad \bar{M} = \frac{9\pi}{8m_p} \cdot M.$$

Weitere sinnvolle Abkürzungen sind

$$k = \frac{m_e c^2}{12\pi^2} \left(\frac{m_e c}{\hbar}\right)^3 \quad \text{und} \quad k' = \frac{\alpha\gamma}{4\pi} \left(\frac{8m_p}{9\pi}\right)^2 \left(\frac{m_e c}{\hbar}\right)^4.$$

Damit schreiben wir nun um:

$$\begin{aligned} x_F^3 &= \frac{\hbar^3 k_F^3}{m_e^3 c^3} = \frac{\hbar^3}{m_e^3 c^3} \frac{3\pi^2}{v} = \frac{3\pi^2 \hbar^3}{m_e^3 c^3} \frac{N_{\text{el}}}{V} = \frac{9\pi \hbar^3 N_{\text{el}}}{4m_e^3 c^3 R^3} = \\ &= \frac{9\pi}{4} \frac{N_{\text{el}}}{\bar{R}^3} = \frac{9\pi M}{8m_p} \frac{1}{\bar{R}^3} = \frac{\bar{M}}{\bar{R}^3}, \quad \text{also} \end{aligned} \quad (9.24)$$

$$E_e = \frac{4}{3\pi} m_e c^2 \bar{R} f\left(\frac{\bar{M}^{1/3}}{\bar{R}}\right) \quad \text{und} \quad E_g = -\alpha\gamma \left(\frac{8m_p}{9\pi}\right)^2 \left(\frac{\hbar}{m_e c}\right)^{-1} \bar{M}^2 \bar{R}^{-1}$$

und damit

$$E_{\text{ges}} = E_e + E_g = 4\pi \left(\frac{\hbar}{m_e c}\right)^3 \left(4k \bar{R}^3 f\left(\frac{\bar{M}^{1/3}}{\bar{R}}\right) - k' \frac{\bar{M}^2}{\bar{R}}\right),$$

also

$$E_{\text{ges}} \sim 4k \bar{R}^3 f\left(\frac{\bar{M}^{1/3}}{\bar{R}}\right) - k' \frac{\bar{M}^2}{\bar{R}}. \quad (9.25)$$

Wir betrachten nun die beiden Grenzfälle:

9.2.1 Nichtrelativistischer Grenzfall

Für $x_F \ll 1$ ist

$$\begin{aligned} E_{\text{ges}} &\sim 4k \bar{R}^3 \frac{\bar{M}}{3\bar{R}^3} \left(1 + \frac{3}{10} \left(\frac{\bar{M}^{2/3}}{\bar{R}^2}\right) + \dots\right) - k' \frac{\bar{M}^2}{\bar{R}} = \\ &= \frac{4}{3} k \bar{M} + \frac{2}{5} k \frac{\bar{M}^{5/3}}{\bar{R}^2} - k' \frac{\bar{M}^2}{\bar{R}} + \dots \end{aligned}$$

Der erste Term ist die Ruheenergie des Sterns. Sie hängt nicht vom (reduzierten) Radius ab. Bestimmen wir nun die den Radius \bar{R}_0 des Sterns, also denjenigen Wert von \bar{R} , bei dem ein Energieminimum vorliegt, so erhalten wir

$$\frac{\partial E_{\text{ges}}}{\partial \bar{R}} \sim -\frac{4}{5} k \frac{\bar{M}^{5/3}}{\bar{R}^3} + k' \frac{\bar{M}^2}{\bar{R}^2} \stackrel{!}{=} 0 \quad \Leftrightarrow \quad \bar{R}_0 = \frac{4k}{5k'} \bar{M}^{-1/3}. \quad (9.26)$$

Damit gilt $x_F = \bar{M}^{1/3} / \bar{R} \sim \bar{M}^{2/3}$, d.h. x_F ist klein, wenn die Masse des Sterns klein ist.

9.2.2 Ultrarelativistischer Grenzfall

Für $x_F \gg 1$ ergibt sich

$$\begin{aligned}
 E_{\text{ges}} &\sim 4k\bar{R}^3 \frac{\bar{M}^{4/3}}{4\bar{R}^4} \left(1 + \frac{\bar{R}^2}{\bar{M}^{2/3}} + \dots\right) - k' \frac{\bar{M}^2}{\bar{R}} = \\
 &= k \frac{\bar{M}^{4/3}}{\bar{R}} + k\bar{M}^{2/3} \bar{R} - k' \frac{\bar{M}^2}{\bar{R}}.
 \end{aligned}$$

Auch hier bestimmen wir das Energieminimum,

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial E_{\text{ges}}}{\partial \bar{R}} &\sim -\frac{k\bar{M}^{4/3}}{\bar{R}^2} + k\bar{M}^{2/3} + k' \frac{\bar{M}^2}{\bar{R}^2} \stackrel{!}{=} 0 \\
 \Leftrightarrow \bar{R}_0^2 &= \bar{M}^{2/3} - \frac{k'}{k} \bar{M}^{4/3}.
 \end{aligned}$$

Mit der Bezeichnung $\bar{M}_0^{2/3} := k/k'$ erhält man

$$\begin{aligned}
 \bar{R}_0^2 &= \bar{M}^{2/3} - \frac{\bar{M}^{4/3}}{\bar{M}_0^{2/3}} = \bar{M}^{2/3} \left(1 - \left(\frac{\bar{M}}{\bar{M}_0}\right)^{2/3}\right) \\
 \Leftrightarrow \bar{R}_0 &= \bar{M}^{1/3} \sqrt{1 - (\bar{M}/\bar{M}_0)^{2/3}}. \tag{9.27}
 \end{aligned}$$

Für Massen kleiner kleiner oder gleich \bar{M}_0 wird der Sternradius \bar{R}_0 auf Null zusammenschrumpfen. Für hinreichend große Massen funktioniert der hier beschriebene Gleichgewichtsprozeß (Elektronendruck gegen Gravitation) also nicht mehr, der Stern kollabiert. Machen wir uns klar, daß auch die Nukleonen Fermionen sind, so können wir als nächstes eine gleichlaufende Rechnung für diese aufstellen. Dies ändert lediglich die Konstante \bar{M}_0 , das „Ergebnis“ ist ein *Neutronenstern*. Für noch höhere Massen kollabiert der Stern dann allerdings vollständig, man spricht dann von einem *schwarzen Loch*.

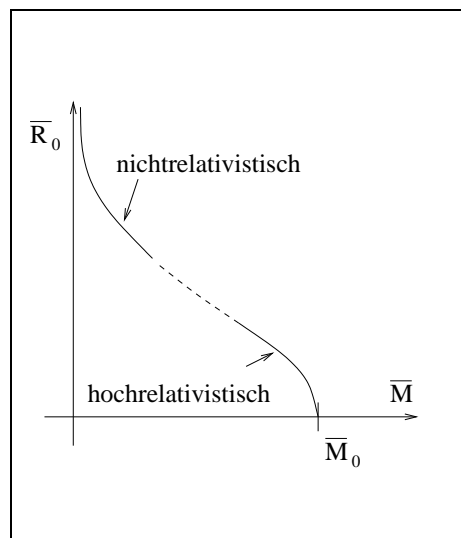


Abb. 9.1 Sternradien-Massenabhängigkeit

9.3 Modelle freier Bosonen

Bosonen sind Teilchen, die der Bosestatistik genügen. Im Gegensatz zu Fermionen, die einem Erhaltungssatz genügen, können Bosonen erzeugt und wieder vernichtet werden. Dies gilt insbesondere für masselose Bosonen. Wir unterscheiden daher zwischen den sogenannten „echten“ Bosonen, die im nächsten Abschnitt behandelt werden sollen, und Photon und Phonon als Beispiele für masselose Bosonen, denen dieser Abschnitt gilt.

9.3.1 Photonen

Photonen sind das Teilchenbild der elektromagnetischen Feldausbreitung, die im sichtbaren Frequenzbereich als Licht sichtbar ist, sich aber auf das gesamte Frequenzspektrum erstreckt. Sie werden dem Wellencharakter entsprechend durch den Wellenvektor \vec{k} in Ausbreitungsrichtung der Welle und den Polarisationsvektor $\vec{\xi}$ charakterisiert, welche zwei dazu senkrechte Polarisationsrichtungen kennzeichnet. Die Energie des Photons ist gegeben durch

$$\varepsilon_k = \hbar\omega_k = \hbar kc, \quad k = |\vec{k}|.$$

Daraus ergibt sich über die Verteilungsfunktion die innere Energie pro Volumen,

$$\frac{U}{V} = \frac{1}{V} \sum_{k,\xi} \varepsilon_k \langle n_k \rangle = \sum_{k,\xi} \frac{\varepsilon_k}{e^{\beta\varepsilon_k} - 1}.$$

Lassen wir die Summe in ein Integral übergehen und führen gleichzeitig durch Einfügen von $1 = \int \delta(\varepsilon - \hbar kc) d\varepsilon$ die Photonenergie als Integrationsvariable ein, so erhalten wir zunächst formal

$$\begin{aligned} \frac{U}{V} &= 2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{\hbar kc}{e^{\beta\hbar kc} - 1} = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{\varepsilon \delta(\varepsilon - \hbar kc)}{e^{\beta\varepsilon} - 1} = \\ &= 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon N(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1}, \end{aligned} \tag{9.28}$$

wobei der Faktor 2 aus der Summation über die zwei Polarisationsrichtungen stammt, von denen die Energie nicht abhängt. Die *Einteilchenzustandsdichte* $N(\varepsilon)$ läßt sich auch im Fall der Bosonen bestimmen, es ist

$$\begin{aligned} N(\varepsilon) &= \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \delta(\varepsilon - \hbar kc) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \delta(\varepsilon - \hbar kc) k^2 dk = \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{1}{\hbar c} \right)^3 \int_0^\infty \delta(\varepsilon - \varepsilon') \varepsilon'^2 d\varepsilon' = \frac{\theta(\varepsilon)}{2\pi^2} \frac{\varepsilon^2}{(\hbar c)^3} \end{aligned} \tag{9.29}$$

wobei wir $\varepsilon' = \hbar kc$ substituierten. Dies können wir einsetzen, wir erhalten

$$\frac{U}{V} = \frac{1}{\pi^2 (\hbar c)^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1}. \tag{9.30}$$

Diese Ausdruck für die Energiedichte läßt sich auf zweifache Weise interpretieren. Machen wir das Integral dimensionslos, indem wir $x = \beta\varepsilon$ substituieren, so ergibt sich $U/V \sim T^4$. Diese Anhängigkeit ist unter dem Namen *Stephan-Boltzmannsches Gesetz* bekannt. Andererseits kann man über $\varepsilon = \hbar\omega$ die Kreisfrequenz ω einführen und erhält so

$$\frac{U}{V} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} =: \int_0^\infty u(\omega, T) d\omega. \tag{9.31}$$

Die angegebene Formel für die innere Energie pro Volumen ist anwendbar auf die Strahlungscharakteristik eines schwarzen Hohlraumstrahlers. Dieser gibt seine im Innern erzeugte Strahlung durch ein kleines Loch der Öffnungsfläche f nach außen ab. Die Intensität der Strahlung, also die Energie, die pro Zeiteinheit austritt, ist damit gegeben durch

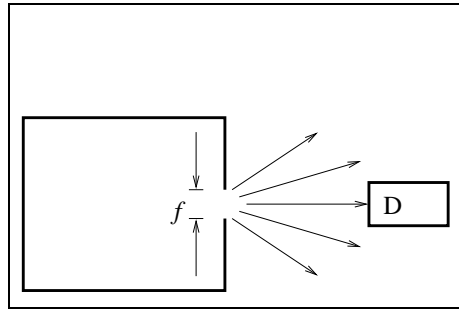


Abb. 9.2 Hohlraumstrahler

$$I = \frac{1}{2}cf \int_0^\infty u(\omega, T)d\omega.$$

Der Faktor 1/2 rührt daher, daß der Raumwinkel 4π durch das Loch in zwei gleich große Teile zerlegt wird. Die Photonenstrahlung ist isotrop, d.h. in alle Richtungen gleich intensiv. Es können aber natürlich nur die Photonen gemessen werden, die den Hohlraum verlassen. Neben der Gesamtenergie lassen sich noch andere Charakteristika der Hohlraumstrahlung bestimmen. Historisch gesehen führten erst die Messungen zur Aufstellung der Formel (9.31) für die Spektralverteilung $u(\omega, T)$ durch Max Planck. Wir beschreiten hier dem umgekehrten Weg und leiten die Charakteristika aus der angegebenen Formel her. So ergibt sich beispielsweise das Maximum der Spektralfunktion aus dem Maximum $x_{\max} = 2.81214\dots$ der Funktion $x^3/(e^x - 1)$,

$$\omega_{\max} = \frac{x_{\max}}{\beta\hbar} = \frac{x_{\max}T}{k_B\hbar} \sim T \quad (\text{Wiensches Verschiebungsgesetz}). \quad (9.32)$$

Aus $U/V \sim T^4$ ergibt sich weiterhin für die spezifische Wärme

$$\frac{C_V}{V} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{U}{V} \right) \sim T^3.$$

Schließlich läßt sich ein Zusammenhang der inneren Energie mit dem großkanonischen Potential pro Volumen herstellen. Letzteres ist nach Gleichung (8.28) gegeben als

$$\frac{\Omega}{V} = \frac{k_B T}{V} \sum_{k,\xi} \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon_k}) \rightarrow 2k_B T \int_{-\infty}^\infty N(\varepsilon) \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon}) d\varepsilon,$$

wobei der Übergang zum Kontinuum vollzogen und zugleich die Einteilchenzustandsdichte eingeführt wurde. Dieses Integral läßt sich partiell integrieren,

$$\frac{\Omega}{V} = -\frac{2}{\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{M(\varepsilon)}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} \beta e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = -2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{M(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1}.$$

Dabei ergibt sich für die Stammfunktion

$$M(\varepsilon) = \int_{-\infty}^\varepsilon N(\varepsilon')d\varepsilon' = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{1}{\hbar c} \right) \int_0^\varepsilon \varepsilon'^2 d\varepsilon' = \frac{\theta(\varepsilon)\varepsilon^3}{6\pi^2(\hbar c)^3},$$

also

$$\frac{\Omega}{V} = \frac{-1}{3\pi^2(\hbar c)^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} = -\frac{U}{3V}.$$

Der Strahlungsdruck

$$p = -\frac{\partial\Omega}{\partial V}\Big|_T = \frac{1}{3} \frac{\partial U}{\partial V}\Big|_T = \frac{U}{3V}$$

ist damit ebenfalls proportional zu T^4 .

Auch in der Natur kommen schwarze Strahler vor. Das Strahlungsmaximum der Sonne beispielsweise liegt wie erwartet im Bereich des grünen sichtbaren Lichtes, obwohl die Sonne kein idealer schwarzer Strahler ist.

9.3.2 Phononen und Einsteinsches Modell

Auch Phononen, also quantisierte Schwingungszustände eines Festkörpers, werden durch Wellenvektor \vec{k} und Polarisationsvektor $\vec{\xi}$ beschrieben. Jedoch sind zwei Unterschiede zu beachten. Zum einen kann die Wellenlänge der Phononen nicht die Gitterkonstante unterschreiten, was zur Folge hat, daß der Wellenvektor auf die erste Brillouinzone beschränkt bleibt. Zum anderen existieren hier drei Polarisationsrichtungen, neben den zwei transversalen noch eine longitudinale. Da die Ausbreitungsgeschwindigkeit unterschiedlich polarisierter Phononen jedoch im allgemeinen verschieden ist, kann die Summation über $\vec{\xi}$ nicht trivial ausgeführt werden. Für die innere Energie pro Volumen ergibt sich

$$\frac{U}{V} = \sum_{\xi} \int_{B_1} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{\varepsilon(\vec{k}, \vec{\xi})}{\exp(\beta\varepsilon(\vec{k}, \vec{\xi})) - 1} = \sum_{\xi} \int \frac{\varepsilon N_{\xi}(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1}. \quad (9.33)$$

Soweit der allgemeine Formalismus. Um nun tatsächlich die Energieverteilung bestimmen zu können, können entweder Parameter an die experimentell bestimmten Werte angepaßt oder verschiedene Modelle entwickelt werden. Wir wollen letzteres tun und mit Einstein annehmen, daß alle Phononen dieselbe Frequenz ω_E besitzen. Dann ist $\varepsilon(\vec{k}, \vec{\xi}) = \hbar\omega_E$ und die Einteilchenzustandsdichte

$$N - \xi(\varepsilon) = \int_{B_1} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \delta(\hbar\omega_E - \varepsilon) = \frac{\delta(\hbar\omega_E - \varepsilon)}{V_{EZ}},$$

wobei V_{EZ} das Volumen der Elementarzelle ist. Da die Zustandsdichte nicht von der Polarisation abhängig ist, lassen sich Summe und Integral in Gleichung (9.33) leicht ausführen, es ist

$$\begin{aligned} \frac{U}{V} &= \frac{3}{V_{EZ}} \frac{\hbar\omega_E}{e^{\beta\hbar\omega_E} - 1} \quad \text{und damit} \\ \frac{C_V}{V} &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{U}{V} \right)_V = -\frac{3}{V_{EZ}} \frac{\hbar\omega_E e^{\beta\hbar\omega_E}}{(e^{\beta\hbar\omega_E} - 1)^2} \left(-\frac{\hbar\omega_E}{k_B T^2} \right) = \\ &= \frac{3k_B}{V_{EZ}} \left(\frac{\beta\hbar\omega_E/2}{\sinh(\beta\hbar\omega_E/2)} \right)^2. \end{aligned}$$

Für hohe Temperaturen ($\beta\hbar\omega_E \ll 1$) können wir die hyperbolische Sinusfunktion entwickeln, es ergibt sich dann

$$\frac{C_V}{V} \approx \frac{3}{V_{EZ}} \frac{(\hbar\omega_E)^2}{k_B T^2} \frac{1}{4(\beta\hbar\omega_E/2)^2} = \frac{3k_B}{V_{EZ}}.$$

Oft ist es sinnvoll, die Wärmekapazität nicht pro Volumen, sondern pro Elementarzellen zu berechnen. Beachtet man, daß die Zahl der Elementarzellen durch $N = V/V_{EZ}$ gegeben ist, so ergibt sich

$$C_V = 3Nk_B.$$

Dies zeigt, daß für hohe Temperaturen die Anwendung der Quantenmechanik (anders als bei Photonen) nicht erforderlich ist. Geht man dagegen zu tiefen Temperaturen ($\beta\hbar\omega_E \gg 1$), so ergibt sich nach diesem einfachen Modell $C_V/V \sim e^{-\beta\hbar\omega_E}$. Dies entspricht *nicht* den Eigenschaften von Phononen. Wir brauchen daher ein besseres Modell, das wir im folgenden Abschnitt als das *Debyesche Modell* kennenlernen werden.

9.3.3 Phononenmodell nach Debye

Für große Werte von β sorgt der Term $(e^{\beta\varepsilon} - 1)^{-1}$ in Gleichung (9.33) dafür, daß nur Beiträge von kleinen Werten von ε Bedeutung besitzen. Ist aber ε klein, so können wir den Ansatz $\hbar\omega(\vec{k}, \xi) = \hbar c(\xi)|\vec{k}|$ wählen, womit die Rechnung übernommen werden kann, die wir bereits für Photonen durchgeführt hatten (vgl. Gleichung (9.29)). Es ergibt sich also auch hier

$$N_\xi(\varepsilon) = \frac{\theta(\varepsilon)}{2\pi^2} \frac{x^2}{(\hbar c_\xi)^3}.$$

Dieses Verhalten gelte für Energiewerte ε zwischen 0 und einer Energieschwelle $\varepsilon_{D,\xi}$, die dadurch bestimmt ist, daß das Integral bis zu dieser Schwelle die Teilchendichte liefert,

$$\int_0^{\varepsilon_{D,\xi}} N_\xi(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{6\pi^2} \frac{\varepsilon_{D,\xi}^2}{(\hbar c_\xi)^3} \stackrel{!}{=} \frac{1}{V_{EZ}}. \quad (9.34)$$

Um die Energiedichte U/N zu berechnen, machen wir die Annahme, daß die Schallgeschwindigkeit, also die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Photonen, isotrop ist, also nicht von der Ausrichtung im Kristall abhängt, $c_L = c_T$. Dann werden auch die Energieschwellen gleich einer einheitlichen *Debyeschen Energie* ε_D , und es ergibt sich

$$\frac{U}{N} = \frac{U}{V} V_{EZ} = 3 \int_0^{\varepsilon_D} \frac{1}{2\pi^2} \frac{\varepsilon^2}{(\hbar c)^3} \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} V_{EZ} d\varepsilon.$$

Nun benutzen wir Gleichung (9.34), um V_{EZ} durch ε_D auszudrücken. Durch die Substitution $t = \beta\varepsilon$ bringen wir das Integral auf eine dimensionslose Form

und definieren zugleich die *Debyesche Temperatur* T_D durch $\varepsilon_D = k_B T_D$. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{U}{N} &= \frac{3}{2\pi^2} \frac{1}{(\hbar c)^3} \frac{1}{\beta^4} \frac{6\pi^2 (\hbar c)^3}{\varepsilon_D^3} \int_0^{\beta \varepsilon_D} \frac{t^3 dt}{e^t - 1} = \\ &= 3k_B T \cdot 3 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{t^3 dt}{e^t - 1} = 3k_B T \cdot D \left(\frac{T_D}{T} \right). \end{aligned}$$

Dabei haben wir die *Debyesche Funktion* $D(x)$ benutzt, zu der wir gleich die beiden Grenzfälle angeben wollen,

$$D(x) := \frac{3}{x^2} \int_0^x \frac{t^3 dt}{e^t - 1} = \begin{cases} 1 - \frac{3}{8}x + \dots & \text{für } x \ll 1, \\ \frac{\pi^4}{5x^3} + O(e^{-x}) & \text{für } x \gg 1. \end{cases}$$

Wir unterscheiden dementsprechend das Hochtemperaturverhalten ($T \gg T_D$) mit $C_V = 3Nk_B + \dots$ mit der normalen Zählung von $3N$ harmonischen Oszillatoren vom Tieftemperaturverhalten ($T \ll T_D$) mit

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \frac{T^3}{T_D^3} + \dots$$

T_D läßt sich entweder durch eine Messung der Schallgeschwindigkeit oder auch durch die Untersuchung des Tieftemperaturverhaltens experimentell bestimmen. Trägt man das Verhältnis C_V/T gegen T^2 auf, so ergibt sich nach der eben erwähnten Formel für ein System aus Elektronen und Phononen bei niedrigen Temperaturen eine Gerade, die sich bis zum absoluten Temperaturnullpunkt extrapolieren läßt. Die Steigung dieser Geraden nahe des Nullpunkts liefert dann über obige Formel die Debyesche Temperatur.

9.4 „Echte“ Bosonen

Unter „echten“ Bosonen wollen wir solche verstehen, die nicht wie Photon und Phonon einfach erzeugt bzw. absorbiert werden können, indem man zum Beispiel ein Atom anregt oder Licht auf ein Gitter fallen läßt. Ein übliches Beispiel für ein solches Bosonensystem ist das *Helium-4-Gas*.

9.4.1 Bosekondensation

Das großkanonische Potential war für freie Bosonen gegeben als

$$\begin{aligned} \frac{\Omega}{V} &= \frac{1}{V} \sum_k k_B T \ln \left(1 - e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)} \right) = \\ &= \frac{1}{\beta V} \sum_k \ln \left(1 - z e^{-\beta \varepsilon_k} \right), \quad \varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad z = e^{\beta \mu} \end{aligned}$$

Durch Ableiten nach dem chemischen Potential erhalten wir die Teilchendichte

$$n = \frac{1}{v} = \frac{1}{V} \sum_k \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon_k} - 1}.$$

Im Grenzfall eines unendlichen Volumens wird die Summe zu einem Integral. Wir können diesen Grenzübergang allerdings nur dann vollziehen, wenn keiner der Summanden divergiert. Das ist in diesem Fall aber nicht gegeben. Für $k = 0$ wird $\varepsilon_k = 0$, der Summand divergiert für $z \rightarrow 1$. Wir spalten daher diesen Summanden ab und schreiben den Rest als Integral,

$$n = \frac{1}{v} = \frac{z}{(1-z)V} + \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon_k} - 1}.$$

Zur Berechnung des Integrals substituieren wir

$$x = \sqrt{\frac{\beta \hbar^2}{2m}} k \quad \text{und beachten} \quad \lambda = \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2 \beta}{m}},$$

$$\begin{aligned} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon_k} - 1} &= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon_k} - 1} = \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\beta \hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{z^{-1} e^{x^2} - 1} = \\ &= \frac{4}{\lambda^3 \sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{z^{-1} e^{x^2} - 1} = \frac{\text{Li}_{3/2}(z)}{\lambda^3}. \end{aligned}$$

(vgl. Gleichung (9.4)). Insgesamt ist also

$$n = \frac{1}{v} = \frac{z}{(1-z)V} + \frac{\text{Li}_{3/2}(z)}{\lambda^3}. \tag{9.35}$$

Aus der Herleitung geht unschwer hervor, daß es sich bei $z/(1-z)$ um die Anzahl der Teilchen mit Energie $\varepsilon_k = 0$ handelt. Wir sagen, diese Teilchen seien *kondensiert*. Stellen wir die dimensionslose Größe λ^3/v in Abhängigkeit von der Fugazität z dar, so ergibt sich für endliches Volumen eine glatte, differenzierbare Kurve, die im Grenzfall eines unendlichen Volumens bei $z = 1$ in eine senkrechte Gerade übergeht. Die Situation ist in Abbildung 9.3 dargestellt.

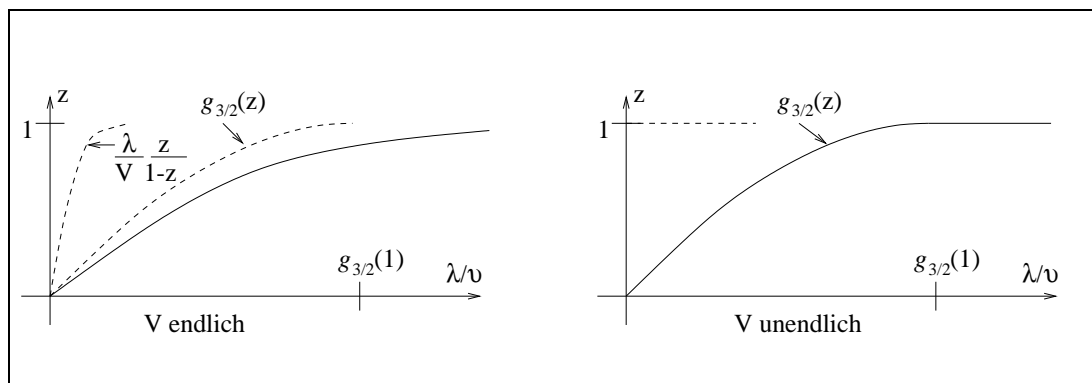


Abb. 9.3 Bosekondensation für endliches (links) und unendliches Volumen (rechts)

Wir wollen uns im Folgenden auf den Fall unendlichen Volumens beschränken. Für $z < 1$ verschwindet der Kondensationsterm, während für $z = 1$ ein unbestimmter Ausdruck der Form „0/0“ auftritt, der sich in der senkrechten Geraden niederschlägt, die im Punkt $(1, \text{Li}_{3/2}(1))$ an die Kurve $\text{Li}_{3/2}(z)$ ansetzt. Wir können das Diagramm auch spiegeln und es so interpretieren, daß sich bis zu einem bestimmten Wert $n\lambda^3$ die Zunahme dieses Produktes in einer Zunahme der Fugazität und damit des chemischen Potentials niederschlägt. Oberhalb dieses Wertes jedoch bleibt die Fugazität auf dem konstanten Wert $z = 1$ stehen, was anschaulich heißt, daß alle hinzukommenden Teilchen kondensieren. Der Wert

$$n\lambda^3 = \frac{\lambda^3}{v} = \text{Li}_{3/2}(1) = \zeta(3/2) \tag{9.36}$$

markiert im Temperatur-Teilchendichte-Diagramm die Grenzkurve zwischen der nichtkondensierten und der kondensierten Phase, die für endliche Volumina schwimmt. Bei fester Temperatur T gibt es also eine kritische Dichte $n_c(T)$, genauso, wie es bei vorgegebener Teilchendichte n eine kritische Temperatur

$$T_c(n) = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \frac{1}{\lambda_c^2} = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left(\frac{n}{\zeta(3/2)} \right)^{2/3}$$

gibt, die wir im Folgenden verwenden wollen, um die Anzahl der kondensierten Teilchen pro Volumen anzugeben. Diese Anzahl ist für festes n gegeben als

$$\begin{aligned} \frac{N_0}{V} &= n - \frac{\zeta(3/2)}{\lambda^3} = \zeta(3/2) \left(\frac{1}{\lambda_c^3} - \frac{1}{\lambda^3} \right) = \\ &= \frac{\zeta(3/2)}{\lambda_c^3} \left(1 - \frac{\lambda_c^3}{\lambda^3} \right) = n \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right). \end{aligned}$$

Die Rechnung für endliches Volumen ist weitaus komplizierter, da die Temperatur sowohl in λ als auch in z , also auf beiden Seiten der Gleichung $n\lambda^3 = \text{Li}_{3/2}(z)$ vorhanden ist. Zur Bestimmung der kritischen Temperatur T_c bei fest vorgegebener Teilchendichte n empfiehlt sich daher eine numerische Methode.

9.4.2 Die Situation der Potentiale

Wir wollen sehen, ob für die thermodynamischen Potentiale ebenfalls eine Kondensation eintritt. Dazu betrachten wir zunächst die innere Energie pro Volumen,

$$\frac{U}{V} = \frac{1}{V} \sum_k \frac{\varepsilon_k}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1} = \frac{1}{V} \sum_k \frac{\varepsilon_k}{e^{\beta\varepsilon_k} z^{-1} - 1}.$$

Hier ergibt sich dieses Problem nicht, da für $k = 0$ auch der Zähler verschwindet. Wir können die innere Energie pro Volumen übrigens wieder durch eine polylogarithmische Funktion ausdrücken, indem wir den Regeln (9.1)–(9.5) noch die Regel

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{x^4 dx}{e^{x^2} z^{-1} - 1} &= \int_0^\infty x^4 \sum_{n=1}^\infty (ze^{-x^2})^n dx = \sum_{n=1}^\infty z^n \int_0^\infty x^4 e^{-nx^2} dx = \\ &= \sum_{n=1}^\infty z^n \frac{d^2}{dn^2} \int_0^\infty e^{-nx^2} dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \sum_{n=1}^\infty \frac{z^n}{n^{5/2}} = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \text{Li}_{5/2}(z) \end{aligned} \tag{9.37}$$

hinzufügen. Es ergibt sich dann mit der gleichen Substitution wie im letzten Unterabschnitt

$$\begin{aligned}\frac{U}{V} &= \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{\varepsilon_k}{e^{\beta\varepsilon_k} z^{-1} - 1} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\beta\hbar} \right)^{5/2} \int_0^\infty \frac{x^4 dx}{z^{-1} e^{x^2} - 1} = \\ &= \frac{16\sqrt{\pi}}{\lambda^5} \int_0^\infty \frac{x^4 dx}{z^{-1} e^{x^2} - 1} = \frac{12\pi}{\lambda^5} \text{Li}_{5/2}(z).\end{aligned}$$

Auch für das großkanonische Potential pro Volumen,

$$\frac{\Omega}{V} = k_B T \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \ln(1 - z e^{-\beta\varepsilon_k}) = -p$$

ergibt sich keine Kondensation. Diese Größe läßt sich gemäß Gleichung (9.5) ebenfalls durch eine polylogarithmische Funktion ausdrücken,

$$\frac{\Omega}{V} = -\frac{k_B T}{\lambda^3} \text{Li}_{5/2}(z).$$

Auch wenn eine Kondensation für die Potentiale nicht auftritt, schlägt sie sich doch in ihnen nieder. Aus dem vorangegangenen Unterabschnitt wissen wir, wie wir die Fugazität z durch das spezifische Volumen v (implizit) ausdrücken können,

$$g_{3/2}(z) = \frac{\lambda^3}{v} \quad \text{für } v > \frac{\lambda^3}{\zeta(3/2)}, \quad z = 1 \quad \text{sonst.} \quad (9.38)$$

Beides zusammen liefert ein (v, p) -Diagramm, das demjenigen des van der Waalsschen Gas sehr ähnelt, mit dem einzigen Unterschied, daß die Kurve unterhalb des Phasenmischzustandes nicht wieder ansteigt.

9.4.3 Die Entropie

Den Abschluß soll mal wieder die Entropie bilden. Sie läßt sich aus dem großkanonischen Potential durch Ableitung nach der Temperatur bestimmen,

$$\begin{aligned}\frac{S}{V} &= -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Omega}{V} \right)_{\mu, V} = \\ &= -\frac{k_B}{V} \sum_k \ln(1 - e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}) - \frac{1}{\beta V} \sum_k \frac{(\varepsilon_k - \mu) e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}} \left(-\frac{1}{k_B T^2} \right) = \\ &= -\frac{k_B}{V} \sum_k \ln(e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}) - \frac{k_B}{V} \sum_k \ln(e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1) + \frac{k_B}{V} \sum_k \frac{\beta(\varepsilon_k - \mu)}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1}.\end{aligned}$$

Nun ist

$$n_k = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1} \quad \Rightarrow \quad \beta(\varepsilon_k - \mu) = \ln(n_k + 1) - \ln n_k$$

und damit

$$\begin{aligned} \frac{S}{V} &= \frac{k_B}{V} \sum_k \left(\ln(n_k + 1) - \ln n_k + \ln n_k + n_k(\ln(n_k + 1) - \ln n_k) \right) = \\ &= \frac{k_B}{V} \sum_k ((n_k + 1) \ln(n_k + 1) - n_k \ln n_k). \end{aligned}$$

Betrachten wir den kritischen Summanden $k = 0$, so strebt n_k in der Tat für ein unbegrenztes Volumen proportional dazu gegen unendlich, $n_0 \sim V$. Doch die spezielle Kombination, die in der Entropie auftaucht, verschwindet,

$$\begin{aligned} \lim_{n_0 \rightarrow \infty} \frac{1}{n_0} ((n_0 + 1) \ln(n_0 + 1) - n_0 \ln n_0) &= \\ = \lim_{n_0 \rightarrow \infty} \frac{1}{n_0} \left(\ln n_0 + (n_0 + 1) \ln \left(1 + \frac{1}{n_0} \right) \right) &= 0. \end{aligned}$$

Wir können also ohne Bedenken schreiben

$$\frac{S}{V} = k_B \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} ((n_k + 1) \ln(n_k + 1) - n_k \ln n_k).$$

Nachdem dies geklärt ist, wollen wir die Entropie nun über den Ausdruck bestimmen, den wir bereits für das großkanonische Potential erhalten haben. Unter Beachtung der in Gleichung (9.1) gegebenen Ableitungsregeln für die polylogarithmischen Funktionen erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{S}{V} &= -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Omega}{V} \right)_{\mu, V} = \frac{k_B}{\lambda^3} \text{Li}_{5/2}(z) - \frac{3k_B T}{\lambda^4} \text{Li}_{5/2}(z) \frac{d\lambda}{dT} + \frac{k_B T}{\lambda^3 z} \text{Li}_{3/2}(z) \frac{dz}{dT} \Big|_{\mu} = \\ &= \frac{k_B}{\lambda^3} \text{Li}_{5/2}(z) - \frac{3k_B T}{\lambda^4} \text{Li}_{5/2}(z) \left(-\frac{\lambda}{2T} \right) + \frac{k_B T}{\lambda^3 z} \text{Li}_{3/2}(z) \left(-\frac{1}{k_B T^2} \right) z = \\ &= \frac{5}{2} \frac{k_B}{\lambda^3} \text{Li}_{5/2}(z) - \frac{k_B}{\lambda^3} \text{Li}_{3/2}(z) \ln z = \frac{5}{2} \frac{k_B}{\lambda^3} \text{Li}_{5/2}(z) - \frac{k_B}{v} \ln z \end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt Gleichung (9.38) eingesetzt haben, also für die Entropie pro Teilchen

$$\frac{S}{N} = \frac{5}{2} \frac{k_B}{\lambda^3} v \text{Li}_{5/2}(z) - k_B \ln z \tag{9.39}$$

und für $T < T_c$ wegen $z = 1$

$$\frac{S}{N} = \frac{5}{2} \frac{k_B}{\lambda^3} v \zeta(5/2). \tag{9.40}$$

9.4.4 Die spezifische Wärme

Schließlich können wir die Wärmekapazität C_V ausrechnen,

$$\frac{C_V}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{N,V} \Rightarrow \frac{C_V}{NT} = \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{S}{N} \right) \right|_{N,V}.$$

Für $T < T_c$ erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{C_V}{NT} &= \frac{5}{2} k_B v \zeta(5/2) \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{\lambda^3} \right) = -\frac{15k_B}{2\lambda^4} v \zeta(5/2) \frac{d\lambda}{dT} = \\ &= -\frac{15k_B}{2\lambda^4} v \zeta(5/2) \left(-\frac{\lambda}{2T} \right) = \frac{15k_B}{4\lambda^3 T} v \zeta(5/2) \end{aligned}$$

und damit die spezifische Wärmekapazität

$$\frac{C_V}{N} = \frac{15k_B}{4\lambda^3} v \zeta(5/2) \sim T^{3/2}. \quad (9.41)$$

Für $T > T_c$ müssen wir die Fugazität noch bei konstanter Teilchenzahl nach der Temperatur ableiten. Wir erhalten aus

$$n\lambda^3 = \text{Li}_{3/2}(z) \quad (N, V \text{ konstant} \Rightarrow n \text{ konstant})$$

durch Ableitung nach der Temperatur

$$\begin{aligned} 3n\lambda^2 \frac{d\lambda}{dT} &= -\frac{3n}{2T} \lambda^3 = \frac{\text{Li}_{1/2}(z)}{z} \frac{dz}{dT} \Big|_{N,V} \Rightarrow \\ \frac{dz}{dT} \Big|_{N,V} &= -\frac{3n\lambda^3 z}{2T \text{Li}_{1/2}(z)} \end{aligned}$$

und damit

$$\begin{aligned} \frac{C_V}{NT} &= \frac{15k_B v}{4\lambda^3 T} \text{Li}_{3/2}(z) + \left(\frac{5k_B v}{2\lambda^3 z} \text{Li}_{3/2}(z) - \frac{k_B}{z} \right) \frac{dz}{dT} \Big|_{N,V} = \\ &= \frac{15k_B v}{4\lambda^3 T} \text{Li}_{5/2}(z) - \frac{3n\lambda^3}{T \text{Li}_{1/2}(z)} \left(\frac{5}{2} k_B \frac{v \text{Li}_{3/2}(z)}{\lambda^3} - k_B \right) = \\ &= \frac{15k_B}{4T} \frac{\text{Li}_{5/2}(z)}{\text{Li}_{3/2}(z)} - \frac{9k_B}{4T} \frac{\text{Li}_{3/2}(z)}{\text{Li}_{1/2}(z)} \quad (n\lambda^3 = \frac{\lambda^3}{v} = \text{Li}_{3/2}(z) !) \end{aligned}$$

Es ergibt sich also

$$\frac{C_V}{N} = \frac{3}{4} k_B \left(5 \frac{\text{Li}_{5/2}(z)}{\text{Li}_{3/2}(z)} - 3 \frac{\text{Li}_{3/2}(z)}{\text{Li}_{1/2}(z)} \right). \quad (9.42)$$

Der Anschluß an das Niedertemperaturergebnis (9.41) ergibt sich aus der Überlegung, daß $g_{1/2}(z)$ für $z = 1$ singularär ist. Allerdings ist die Anschlußstelle

bei $T = T_c$ nicht differenzierbar. Für sehr hohe Temperaturen können wir die polylogarithmischen Funktionen durch den jeweils ersten Reihenterm z nähern. Dann ergibt sich

$$\frac{C_V}{N} = \frac{3}{2}k_B. \tag{9.43}$$

Dieser Grenzwert besitzt die historische Bezeichnung λ -*Punkt*. Wir sehen: Bereits dieses realistische aber wechselwirkungsfreie Bosonensystem in drei Dimensionen zeigt ein sehr kompliziertes Verhalten. Würden wir ein wechselwirkendes Bosonensystem, wie es das reale Helium-4-Gas darstellt, berechnen wollen, so müßten wir damit auch die logarithmische Singularität erklären können, die sich für die spezifische Wärme am Punkt $T = T_c$ ergibt (Abbildung 9.4).

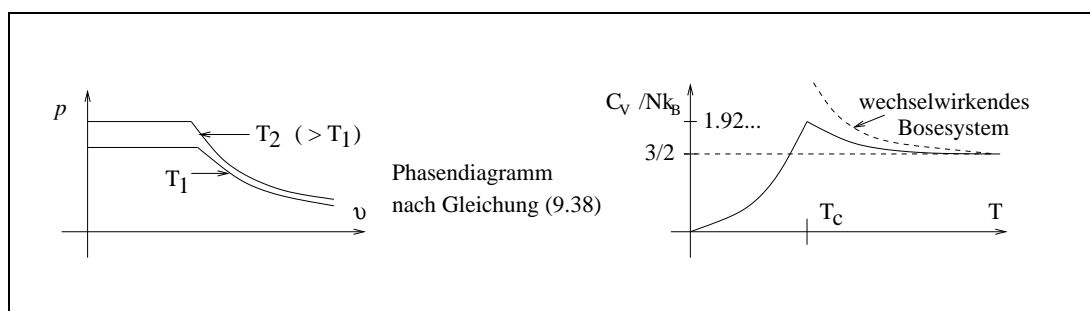


Abb. 9.4 Spezifische Wärme wechselwirkungsfreier und wechselwirkender Bosonen

9.5 Rekapitulation

Die statistische Beschreibung war der Ausgangspunkt, um ein System vieler Teilchen erfassen zu können. Das Postulat der mikrokanonische Verteilung besagte, daß in einem System, das nach Außen hin abgeschlossen ist, alle Zustände der für das System vorgegebenen Energie gleich wahrscheinlich sind. Die Zustandfunktion, die ein solches System beschreibt, stellt sich in ihrer Abhängigkeit von der Energie als Deltadistribution dar. Auch die Zustandfunktionen der anderen Verteilungen, die wir betrachteten, besaßen irgendwo ein mehr oder weniger scharfes Maximum. Um dieses Maximum konnten wir dann die abgeleiteten thermodynamischen Größen entwickeln. In diesem Zusammenhang ist es interessant zu beobachten, wie wir die Entropie aus fundamentalen Annahmen heraus *definieren* konnten. Die Verteilungen ergaben sich dann geradezu natürlich aus der genannten Extraleigenschaft unter den verschiedenen für die Ensembles charakteristischen Nebenbedingungen.

Bei großen Systemen spielte es keine Rolle, welche Verteilung wir wählten. Sie erwiesen sich aber als unterschiedlich praktisch in ihrer Anwendung. Während sich beim idealen Gas sowohl kanonische als auch großkanonische Verteilung bewährten, war zur Berechnung der Wechselwirkungen die Verwendung der kanonischen Verteilung günstiger. Die großkanonische Zustandssumme schließlich benutzten wir, um spezielle Systeme wie das Elektronengas, den Halbleiter, Weiße Zwerge und Pseudo- wie auch echte Bosonen zu modellieren.

IV. Systeme mit Phasenübergängen

Zur Simulation von in der Natur beobachteten Phasenübergängen, die uns in diesem letzten großen Abschnitt beschäftigen sollen, sind verschiedene Modelle entwickelt worden. So werden wir als erstes das *Ising-Modell*, kennenlernen, das weitaus verbreitetste der Modelle, auf die *Landausche Theorie der Phasenübergänge* eingehen, und schließlich über die *Ginzburg-Landausche Theorie* auf ein noch allgemeineres Konzept vorstoßen, das der *Renormierungstheorie*, welches auch für die Elementarteilchentheorie von entscheidender Bedeutung ist. Doch bevor wir auf das Ising-Modell eingehen, beginnen wir diesen dritten Teil mit dem Konzept des *Gittergases*.

Die kleinkanonische Zustandssumme, in ihrer integralen Form auch als *Konfigurationsintegral* bekannt, war gegeben als

$$Q_N = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d^3q e^{-\beta \varphi(\{\vec{q}_i\})}, \quad \lambda = \sqrt{\frac{\beta \hbar^2}{2\pi m}}.$$

Wir teilen nun den dreidimensionalen Konfigurationsraum in Gitterzellen auf und schreiben das Wechselwirkungspotential als

$$\varphi(\{\vec{q}_i\}) = \hat{\varphi}(\{\vec{R}_i\}),$$

wobei \vec{R}_i und nun lediglich den Ort der Gitterzelle angibt. Als einen der Anteile dieses Potentials geben wir ein abstoßendes Potential vor, das mit der Eigenschaft $\hat{\varphi}_0(\vec{R}_i, \vec{R}_i) = \infty$ verhindert, daß sich zwei Teilchen in ein und derselben Zelle befinden. Unter diesen Voraussetzungen geht das Konfigurationsintegral in eine diskrete Summe über, und zwar eine Summe über die *Besetzungszahlen* n_i der einzelnen Gitterzellen, welche die Werte 0 und 1 annehmen können, während $N = \sum_i n_i$ die Gesamtzahl der Teilchen im Gitter angibt. Da keine Teilchenanordnungen irrtümlich mehrfach berücksichtigt werden, fällt der Faktor $1/N!$ weg. Ist schließlich v_0 das Volumen der einzelnen Zelle, so erhalten wir

$$Q_N = \left(\frac{v_0}{\lambda^3}\right)^N \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta V(\{n_i\})} \delta_{N, \sum n_i}.$$

Die Bezeichnung „ $\{n_i\}$ “ steht unter dem Summenzeichen als Kurzform für ein Produkt von einzelnen Summen über die n_i von 0 bis 1,

$$\sum_{\{n_i\}} = \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \cdots,$$

während es als Argument der Teilchenzahldarstellung V des Potentials für eine entsprechende Anzahl von Argumenten steht,

$$V(\{n_i\}) = V(n_1, n_2, \dots).$$

Das Kroneckersche Delta ist in der Praxis schlecht zu handhaben, daher löst man sich von der fest vorgegebenen Teilchenzahl und geht zur großkanonischen Zustandssumme über,

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_N z^N Q_N = \sum_N \left(\frac{v_0 z}{\lambda^3}\right)^N \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta V(\{n_i\})} \delta_{N, \Sigma n_i} = \\ &= \sum_{\{n_i\}} z'^{\Sigma n_i} e^{-\beta V(\{n_i\})} \quad \text{mit } z' := \frac{v_0 z}{\lambda^3}. \end{aligned} \quad (10.1)$$

Dem eigentlich mehr hypothetisch eingeführten Gittergas kam später für ein Gas in einem Metallgitter (z.B. Palladium) eine praktische Bedeutung zu. Hier geschieht die Wechselwirkung der Gasmoleküle dadurch, daß ein einzelnes Gasmolekül den Kristall schwach weitet und es so einem weiteren Gasmolekül so leichter macht, in seiner Nähe einen Platz zu finden. Will man dieses Modell jedoch auf ein reales Gas anwenden, so ist eine sehr feine Unterteilung erforderlich. Relativ leicht ist der Fall zu behandeln, wo die Wechselwirkung auf eine Zweiteilchen-Wechselwirkung zurückgeführt werden kann, wenn sich das Potential also schreiben läßt als

$$V(\{n_i\}) = \sum_{i < j} v_{ij}(n_i, n_j).$$

Auf diesen Fall werden wir in diesem Abschnitt unser Hauptaugenmerk richten.

10. Das Ising-Modell

Bevor wir das Ising-Modell konstruieren, gehen wir auf ein Beispiel ein. Wir betrachten einen Messingkristall, der zur Hälfte aus Kupfer- und aus Zinkatomen besteht ($Cu : Zn = 1 : 1$). Am absoluten Temperaturnullpunkt $T = 0K$ sitzen die Kupferatome auf einem kubischen Gitter, während die Zinkatome ein um die halbe Raumdiagonale verschobenes Gitter besetzen. Beschreibt n_i die Besetzungszahl des i -ten Gitterpunktes durch ein Kupferatom, so ist am absoluten Temperaturnullpunkt für das Kupfergitter $\langle n_i \rangle = 1$ und für das Zinkgitter $\langle n_i \rangle = 0$ gegeben. Bei höheren Temperaturen steigt die Häufigkeit der Kupferatome an den Zinkplätzen, während die an den Kupferplätzen abnimmt. Ab einer Temperatur von $T = 742K$ sind beide Mittelwerte gleich 0.5, also Kupfer- und Zinkatome auf beide Teilgitter gleich verteilt. Man spricht ...

- ... für $T < 742K$ vom α -Messing,
- ... für $T > 742K$ vom β -Messing.

Der experimentelle Nachweis gelingt durch Röntgenstreuung. Man beobachtet für $T \ll 742K$ die Reflexe für ein kubisches Gitter, für $T > 742K$ dagegen die Reflexe eines kubisch raumzentrierten Gitters.

10.1 Konstruktion des Ising-Modells

Sehr häufig wird das Modell eines Gitters zur Beschreibung eines magnetischen Systems benutzt. Es sind dann nicht mehr die Besetzungszahlen, die hier betrachtet werden, sondern die Ausrichtungen der einzelnen magnetischen Momente (Spins) in einer bestimmten Quantisierungsrichtung. Es bedeutet ...

- ... $\sigma_i = +1$: Spin „nach oben (\uparrow)“, entspricht definitionsgemäß $n_i = 1$,
- ... $\sigma_i = -1$: Spin „nach unten (\downarrow)“, entspricht $n_i = 0$.

Das Zweiteilchenpotential v_{ij} in

$$V(\{\sigma_i\}) = \sum_{i < j} v_{ij}(\sigma_i, \sigma_j)$$

kann unter Verwendung der Isotropie des Raumes und damit den Symmetrieeigenschaften $v(\uparrow, \uparrow) = v(\downarrow, \downarrow)$, $v(\uparrow, \downarrow) = v(\downarrow, \uparrow)$ umgeschrieben werden in

$$v_{ij}(\sigma_i, \sigma_j) = -J_{ij}\sigma_i\sigma_j + v_{ij}^0$$

mit

$$v_{ij}^0 := \frac{1}{2}(v_{ij}(\uparrow, \uparrow) + v_{ij}(\uparrow, \downarrow)), \quad J_{ij} := \frac{1}{2}(v_{ij}(\uparrow, \downarrow) - v_{ij}(\uparrow, \uparrow)).$$

Die so vereinfachte potentielle Energie

$$V = V^0 - \sum_{i < j} J_{ij}\sigma_i\sigma_j, \quad V^0 := \sum_{i < j} v_{ij}^0$$

beschreibt nur die Wechselwirkung *zwischen* den Spins. Legen wir zusätzlich ein Magnetfeld h an, so erhalten wir einen Zusatzterm, der proportional zum *magnetischen Moment* μ ist. Durch geeignete Wahl des Energienullpunktes können wir schließlich V^0 zum Verschwinden bringen und landen bei dem *Ising-Modell*

$$V_I = - \sum_{i < j} J_{ij}\sigma_i\sigma_j - h\mu \sum_i \sigma_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij}\sigma_i\sigma_j - h\mu \sum_i \sigma_i \quad (10.2)$$

(der Index I steht für das Ising-Modell). Ising selbst fand für das ursprünglich eindimensionale Modell keinen Phasenübergang und übertrug diese Eigenschaft fälschlicherweise auf höhere Dimensionen. Erst später fand Onsager diesen Phasenübergang für die zweidimensionale Erweiterung. Beachte, daß in unserem Modell der Spin *nicht* als Vektor eingeht. Berücksichtigt man Vektoren, so gelangt man zu dem sehr viel komplizierteren *Heisenberg-Modell*, das hier nicht behandelt werden kann. Die großkanonische Zustandssumme des Isingmodells ist

$$\mathcal{Z}_I = e^{-\beta A_I} = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp(-\beta V_I). \quad (10.3)$$

Im Normalfall ist $J_{ij} > 0$, der energetisch günstigste Fall ist derjenige, bei dem alle Spins gleichgerichtet sind. Diese Eigenschaft ist als Ferromagnetismus bekannt. Dagegen führt $J_{ij} < 0$ zu ganz unterschiedlichen Effekten je nach Geometrie des Gitters. Ist das Gitter quadratisch, so ist der energetisch niedrigste Zustand derjenige, bei dem die Spins abwechselnde Ausrichtungen besitzen. Man spricht hier vom Antiferromagnetismus. In einem dreieckigen Gitter ist diese Ausrichtung nicht möglich, es existieren verschiedene metastabile Zustände, zwischen denen das System wechselt. Wir sprechen von der sogenannten „Spinfrustration“.

10.1.1 Vergleich mit dem Gittergas

Wir haben bereits eine Äquivalenz zwischen dem Ising-Modell und dem Modell des Gittergases hergestellt, die sich zusammenfassend schreiben läßt als $\sigma_i = 2n_i - 1$. Für das Gittergas ist die *Teilchenzahl* $N = \sum_i n_i$, für das Ising-Modell die *Magnetisierung* $M = \sum_i \sigma_i$ eine charakteristische Größe. Gemäß der Beziehung zwischen Spin und Besetzungszahl ergibt sich

$$\langle M \rangle = 2\langle N \rangle - N_0 \quad (N_0 \text{ ist die Anzahl der Gitterplätze})$$

Magnetisierungsdichte m und *Teilchendichte* ρ sind verbunden über

$$m = \frac{\langle M \rangle}{N_0} = 2\rho - 1, \quad \rho = \frac{\langle N \rangle}{N_0}. \quad (10.4)$$

Wir benutzen schließlich die bisherigen Äquivalenzen dazu, um eine Beziehung zwischen den großkanonischen Zustandssummen herstellen zu können. Dazu beginnen wir mit der Zustandssumme des Ising-Modells, in der wir bereits die Spins durch die Besetzungszahlen ersetzt haben,

$$\begin{aligned} Z_I &= \sum_{\{n_i\}} \exp \left(-\beta \left(-\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} (2n_i - 1)(2n_j - 1) - \mu h \sum_i (2n_i - 1) \right) \right) = \\ &= \sum_{\{n_i\}} \exp \left(-\beta \left(-2 \sum_{i \neq j} J_{ij} n_i n_j + \sum_{i \neq j} J_{ij} n_i + \sum_{i \neq j} J_{ij} n_j - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - 2\mu h \sum_i n_i + \mu h \sum_i 1 \right) \right) = e^{-\beta A_I}. \end{aligned}$$

Die einfache Summe

$$J = \sum_{i(\neq j)} J_{ij} = \sum_{i(\neq j)} J(\vec{R}_i - \vec{R}_j)$$

ist in Wirklichkeit unabhängig vom Ort R_j , da das Spingitter als translationsinvariant angenommen wird und im Idealfall keine Ränder besitzt. Daher kann diese Konstante J aus der nachfolgenden Summation über j herausgezogen werden, man erhält

$$\sum_{i \neq j} J_{ij} n_j := \sum_j \sum_{i(\neq j)} J_{ij} n_j = J \sum_j n_j, \quad \sum_{i \neq j} J_{ij} n_i = J \sum_i n_i$$

und damit

$$\mathcal{Z}_I = \sum_{\{n_i\}} \exp \left(-\beta \left(-2 \sum_{i \neq j} J_{ij} n_i n_j - \frac{1}{2} J N_0 - (2\mu h - 2J) \sum_i n_i + \mu h N_0 \right) \right).$$

Durch Identifikation mit

$$\mathcal{Z}_G = e^{-\beta \Omega_G} = \sum_{\{n_i\}} \exp \left(-\beta \left(\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v_{ij} n_i n_j - \mu_G \sum_i n_i \right) \right)$$

(beachte die Definition $z' =: e^{\beta \mu_G}$) ergibt sich

$$\begin{aligned} -4J_{ij} &\hat{=} v_{ij} & \mathcal{Z}_I &\hat{=} \mathcal{Z}_G \exp \left(- \left(\mu h N_0 - \frac{J N_0}{2} \right) \right) \\ 2\mu h - 2J &\hat{=} \mu_G & A_I &\hat{=} \Omega_G + \mu h N_0 - \frac{J N_0}{2}. \end{aligned} \quad (10.5)$$

10.1.2 Das wechselwirkungsfreie Ising-Modell

Das einfachste Beispiel, das wir behandeln können, ist das wechselwirkungsfreie Ising-Modell mit $J_{ij} \equiv 0$. Die Zustandssumme ist hier

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_I &= \sum_{\{\sigma_i\}} e^{\beta \mu h \sum_i \sigma_i} = \sum_{\{\sigma_i\}} \prod_i e^{\beta \mu h \sigma_i} = \prod_i \sum_{\sigma_i = \pm 1} e^{\beta \mu h \sigma_i} = \\ &= \prod_i (e^{\beta \mu h} + e^{-\beta \mu h}) = 2 \prod_i \cosh(\beta \mu h) = (2 \cosh(\beta \mu h))^{N_0}. \end{aligned} \quad (10.6)$$

Aus der großkanonischen Zustandssumme können wir weitere Größen ableiten, so die *freie Energie*

$$A_I = -k_B T \ln \mathcal{Z}_I = -k_B T N_0 \ln(2 \cosh(\beta \mu h)),$$

die *Magnetisierung*

$$\begin{aligned} M &= \left\langle \sum_j \sigma_j \right\rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}_I} \sum_{\{\sigma_i\}} \left(\sum_j \sigma_j \right) e^{\beta \mu h \sum_i \sigma_i} = \\ &= \frac{1}{\beta \mu \mathcal{Z}_I} \frac{\partial \mathcal{Z}_I}{\partial h} = \frac{1}{\beta \mu} \frac{\partial}{\partial h} \ln \mathcal{Z}_I = -\frac{1}{\mu} \frac{\partial}{\partial h} A_I = \\ &= \frac{k_B T N_0}{\mu} \frac{\beta \mu \sinh(\beta \mu h)}{\cosh(\beta \mu h)} = N_0 \tanh(\beta \mu h), \end{aligned}$$

die *Magnetisierungsdichte* $m = \tanh(\beta \mu h)$ und schließlich die *Suszeptibilität*

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial h} = \frac{\beta \mu}{\cosh^2(\beta \mu h)} \rightarrow \beta \mu = \frac{\mu}{k_B T} \sim \frac{1}{T},$$

wobei zuletzt der Grenzfall $h \rightarrow 0$ betrachtet wurde.

10.1.3 Das wechselwirkungsfreie Gittergas

Übersetzen wir das eben behandelte Beispiel in die „Gittersprache“, so verschwinden mit J_{ij} sowohl J wie v_{ij} . Damit ergibt sich $\mu_G = 2\mu h$ und daraus

$$2\rho - 1 = \tanh\left(\frac{\beta\mu_G}{2}\right), \quad (10.7)$$

$$-N_0 k_B T \ln\left(2 \cosh\left(\frac{\beta\mu_G}{2}\right)\right) = -p_G V_G + N_0 \frac{\mu_G}{2}, \quad (10.8)$$

wobei wir das großkanonische Potential seinerseits durch das Produkt aus Druck und Volumen ausgedrückt haben, $\Omega_G = -p_G V_G$. Da sich das chemische Potential μ_G schlecht bestimmen läßt, wollen wir es aus den Gleichungen entfernen. Dazu stellen wir Gleichung (10.7) nach der Fugazität z' um,

$$\begin{aligned} 2\rho - 1 &= \tanh\left(\frac{\beta\mu_G}{2}\right) = \frac{e^{\beta\mu_G} - 1}{e^{\beta\mu_G} + 1} = \frac{z' - 1}{z' + 1} \\ \Leftrightarrow z' - 1 &= (z' + 1)(2\rho - 1) = 2\rho z' + 2\rho - z' - 1 \quad \Leftrightarrow \quad z' = \frac{\rho}{1 - \rho}. \end{aligned}$$

Die Dichte ρ ist durch das Volumen $v_0 = V_G/V_0$ der Gittergaszelle und das Volumen $v = V_G/\langle N \rangle$ darstellbar,

$$\rho = \frac{\langle N \rangle}{N_0} = \frac{v_0}{v} \quad \Rightarrow \quad z' = \frac{v_0}{v - v_0} \quad (v > v_0)$$

Dies können wir in Gleichung (10.8) einsetzen und erhalten

$$\begin{aligned} pv_0 &= p_G \frac{V_G}{N_0} = k_B T \ln\left(2 \cosh\left(\frac{\beta\mu_G}{2}\right)\right) + \frac{1}{2}\mu_G = \\ &= k_B T \ln\left(\exp\left(\frac{\beta\mu_G}{2}\right) + \left(-\frac{\beta\mu_G}{2}\right)\right) + \frac{1}{2}\mu_G = \\ &= k_B T \ln\left(\exp\left(-\frac{\beta\mu_G}{2}\right)\right) + k_B T \ln\left(1 + \exp\left(\frac{\beta\mu_G}{2}\right)\right) + \frac{1}{2}\mu_G = \\ &= -\frac{1}{2}\mu_G + k_B T \ln(1 + z') + \frac{1}{2}\mu_G = \\ &= k_B T \ln\left(1 + \frac{\rho}{1 - \rho}\right) = k_B T \ln\left(1 + \frac{v_0}{v - v_0}\right) = \\ &= k_B T \ln\left(\frac{v}{v - v_0}\right) = -k_B T \ln\left(1 - \frac{v_0}{v}\right). \end{aligned}$$

Entwickeln wir diesen Ausdruck in eine Reihe in v_0/v , so erhalten wir

$$pv_0 = k_B T \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu} \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\nu} \quad \Rightarrow \quad pv = pv_0 \frac{v}{v_0} = k_B T \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu} \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\nu-1}, \quad (10.9)$$

ein Ergebnis, das wir bereits aus der Virialentwicklung erhielten (vgl. (7.17)).

10.2 Die Molekularfeldnäherung

Bevor wir zur Molekularfeldnäherung kommen, halten wir fest, was die Forschung auf diesem Gebiet bisher ergeben hat:

- Das Ising-Modell ist eindimensional für ein endliches Magnetfeld lösbar. Bei kurzreichweitiger Wechselwirkung existiert *kein* Phasenübergang.
- Das Ising-Modell ist zweidimensional für verschwindendes Magnetfeld und eine Wechselwirkung zwischen den nächsten Nachbarn lösbar. Ein Phasenübergang ist in diesem Fall *möglich*.
- Das unendlichdimensionale Ising-Modell ist samt Phasenübergang vollständig lösbar, jedoch unphysikalisch und damit uninteressant.

10.2.1 Ferromagnetismus und spontane Magnetisierung

Wir werden in diesem Abschnitt eine effektive Theorie kennenlernen, welche in der Lage ist, die *spontane Magnetisierung* zu modellieren, die einen wesentlichen Baustein zur Erklärung des Ferromagnetismus darstellt. Unter der spontanen Magnetisierung verstehen wir dabei das Phänomen, daß nach dem Herunterfahren eines von außen angelegten Magnetfeldes eine Restmagnetisierung in Richtung des Magnetfeldes erhalten bleibt.

Zur Berechnung der Magnetisierung benötigen wir den Mittelwert des Spins,

$$\langle \sigma_l \rangle = \frac{\sum_{\{\sigma_i\}} \sigma_l e^{-\beta V(\{\sigma_i\})}}{\sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta V(\{\sigma_i\})}}.$$

Gemäß Ising-Modell geht σ_i für verschwindendes Magnetfeld quadratisch in das Potential V ein, wir erhalten demzufolge $V(\{\sigma_i\}) = V(\{-\sigma_i\})$ und daher ein Verschwinden des Mittelwertes. Für endliches Magnetfeld h spalten wir die Energiesumme in Terme mit $i = l$ oder $j = l$ und solche auf, die l nicht enthalten,

$$\begin{aligned} V(\{\sigma_i\}) &= -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \mu h \sum_i \sigma_i = \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{i, j \neq l} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \frac{1}{2} \left(\sum_i^{i \neq l} J_{il} \sigma_i \right) \sigma_l - \frac{1}{2} \sigma_l \sum_j^{j \neq l} J_{lj} \sigma_j - \mu h \sum_i^{i \neq l} \sigma_i - \mu h \sigma_l = \\ &= \left(-\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{i, j \neq l} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \mu h \sum_i^{i \neq l} \sigma_i \right) - \left(\sum_i^{i \neq l} J_{il} \sigma_i - \mu h \right) \sigma_l =: V' - \mu h' \sigma_l. \end{aligned}$$

Verwenden wir diese neuen Parameter V' und h' , so können wir den Mittelwert des Spins schreiben als

$$\langle \sigma_l \rangle = \frac{\sum_{\{\sigma_i\}}^{i \neq l} \sum_{\sigma_l = \pm 1} \sigma_l e^{-\beta V}}{\sum_{\{\sigma_i\}}^{i \neq l} \sum_{\sigma_l = \pm 1} e^{-\beta V}} = \frac{\sum_{\{\sigma_i\}}^{i \neq l} e^{-\beta V'} \sum_{\sigma_l = \pm 1} \sigma_l e^{-\beta \mu h' \sigma_l}}{\sum_{\{\sigma_i\}}^{i \neq l} e^{-\beta V'} \sum_{\sigma_l = \pm 1} e^{-\beta \mu h' \sigma_l}} =$$

$$= \frac{\sum_{\substack{i \neq l \\ \{\sigma_i\}}} e^{-\beta V'} \sinh(\beta \mu h')}{\sum_{\substack{i \neq l \\ \{\sigma_i\}}} e^{-\beta V'} \cosh(\beta \mu h')}. \quad (10.10)$$

Dies hilft uns an diesem Punkt zunächst nicht weiter, da h' weiterhin von allen Spins abhängt, die hyperbolischen Funktionen daher nicht aus der Summe herausgezogen und der Rest gekürzt werden kann. Wir werden aber sehen, daß die in diesem Kapitel vorgestellte Näherungslösung gerade auf dies hinausläuft. Doch was bestimmt die Abhängigkeit von h' von den anderen Spins? Es ist ziemlich offensichtlich der bilineare Term. Uns wäre geholfen, wenn wir $V(\{\sigma_i\}) = -\mu h_{\text{eff}} \sum_i \sigma_i$ schreiben könnten, oder, in Gestalt des Hamiltonschen Operators ausgedrückt, wenn wir

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_j - \mu h \sum_i \hat{\sigma}_i$$

durch

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = -\mu h_{\text{eff}} \sum_i \hat{\sigma}_i$$

nähern könnten. Wie müßte ein passendes effektives Magnetfeld h_{eff} aussehen? Dazu erinnern wir uns an den Eindeutigkeitsbeweis aus Kapitel 8.4. Dort hatten wir $S_0 \leq S$ für eine Entropie S_0 erhalten, die auf einer anderen als der durch Minimierung erreichten Verteilung beruhte, wobei beide Verteilungen denselben Erwartungswert für den Hamiltonschen Operator ergeben sollten, $\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle_0 = \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle$. Ist S_0 die Entropie zum effektiven Hamiltonschen Operator, so können wir in die Ungleichung einsetzen,

$$\langle \hat{\mathcal{H}}_0 \rangle_0 - A_0 = T S_0 \leq T S = \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle - A = \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle_0 - A.$$

Wir erhalten

$$A \leq A_0 + \langle \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}_0 \rangle_0. \quad (10.11)$$

Eine gute Näherung für $\hat{\mathcal{H}}_0$ an $\hat{\mathcal{H}}$ ist also eine solche, bei der die rechte Seite der Ungleichung (10.11) möglichst klein wird. Damit ist unsere Aufgabe also, die rechte Seite bezüglich h_{eff} zu minimieren. Der Erwartungswert auf dieser Seite ist gegeben als

$$\langle \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}_0 \rangle_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \langle \hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_j \rangle_0 - \mu (h - h_{\text{eff}}) \sum_i \langle \hat{\sigma}_i \rangle_0.$$

Um weiterrechnen zu können, zeigen wir nun, daß $\langle \hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_j \rangle_0 = \langle \hat{\sigma}_i \rangle_0 \langle \hat{\sigma}_j \rangle_0$ für $i \neq j$ gilt, und wir tun dies, indem wir eine Zustandssumme definieren, die

es ermöglicht, durch Ableitung nach dem Magnetfeld die Erwartungswerte zu erzeugen,

$$\mathcal{Z}_0 := \text{Sp} \left(e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_0} \right) = \text{Sp} \left(e^{\beta \mu \sum_i h_i \hat{\sigma}_i} \right).$$

Damit gilt

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial h_i} \ln \left(\text{Sp} \left(e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_0} \right) \right) &= \frac{1}{\mathcal{Z}_0} \text{Sp} \left(\beta \mu \hat{\sigma}_i e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_0} \right) = \beta \mu \langle \hat{\sigma}_i \rangle_0, \\ \frac{\partial^2}{\partial h_i \partial h_j} \ln \left(\text{Sp} \left(e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_0} \right) \right) &= \\ &= -\frac{1}{\mathcal{Z}_0^2} \text{Sp} \left(\beta \mu \hat{\sigma}_i e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_0} \right) \text{Sp} \left(\beta \mu \hat{\sigma}_j e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_0} \right) + \frac{1}{\mathcal{Z}_0} \text{Sp} \left(\beta^2 \mu^2 \hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_j e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}_0} \right) = \\ &= \beta^2 \mu^2 \left(\langle \hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_j \rangle_0 - \langle \hat{\sigma}_i \rangle_0 \langle \hat{\sigma}_j \rangle_0 \right). \end{aligned}$$

Anders betrachtet, kann der Erwartungswert des i ten Spins aber nicht vom Magnetfeld h_j am j ten Spin abhängen. Es ist daher

$$\langle \hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_j \rangle_0 - \langle \hat{\sigma}_i \rangle_0 \langle \hat{\sigma}_j \rangle_0 = \frac{\partial}{\partial h_j} \left((\beta \mu)^{-1} \langle \hat{\sigma}_i \rangle_0 \right) = 0.$$

Wir kehren nun zum effektiven Magnetfeld h_{eff} zurück, das als unabhängig vom Ort aus der Summe herausziehen können. Die freie Energie ist ebenfalls durch die Zustandssumme \mathcal{Z}_0 gegeben als

$$A_0 = -\frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Z}_0 = -\frac{1}{\beta} \ln \left(\text{Sp} \left(e^{\beta \mu h_{\text{eff}} \sum_i \hat{\sigma}_i} \right) \right).$$

Wir erhalten damit

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial h_{\text{eff}}} \langle \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}_0 \rangle_0 &= \frac{\partial}{\partial h_{\text{eff}}} \left(-\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \langle \hat{\sigma}_i \rangle_0 \langle \hat{\sigma}_j \rangle_0 - \mu (h - h_{\text{eff}}) \sum_i \langle \hat{\sigma}_i \rangle_0 \right) = \\ &= -\sum_{i \neq j} J_{ij} \langle \hat{\sigma}_i \rangle_0 \frac{\partial \langle \hat{\sigma}_j \rangle_0}{\partial h_{\text{eff}}} + \mu \sum_i \langle \hat{\sigma}_i \rangle_0 - \mu (h - h_{\text{eff}}) \sum_i \frac{\partial \langle \hat{\sigma}_i \rangle_0}{\partial h_{\text{eff}}}, \\ \frac{\partial A_0}{\partial h_{\text{eff}}} &= -\mu \sum_i \sum_i \langle \hat{\sigma}_i \rangle_0 \quad \Rightarrow \\ \frac{\partial}{\partial h_{\text{eff}}} (A_0 + \langle \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}_0 \rangle_0) &= -\sum_{i \neq j} J_{ij} \langle \hat{\sigma}_i \rangle_0 \frac{\partial \langle \hat{\sigma}_j \rangle_0}{\partial h_{\text{eff}}} - \mu (h - h_{\text{eff}}) \sum_i \frac{\partial \langle \hat{\sigma}_i \rangle_0}{\partial h_{\text{eff}}} \stackrel{!}{=} 0 \\ \Leftrightarrow -\sum_j \frac{\partial \langle \hat{\sigma}_j \rangle_0}{\partial h_{\text{eff}}} &\left(\sum_{i(\neq j)} J_{ij} \langle \hat{\sigma}_i \rangle_0 - \mu (h - h_{\text{eff}}) \right) \stackrel{!}{=} 0. \end{aligned}$$

Damit sind wir bei der *Molekularfeldnäherung* angelangt,

$$\mu h_{\text{eff}} = \mu h + \sum_{i(\neq j)} J_{ij} \langle \hat{\sigma}_i \rangle_0. \quad (10.12)$$

Diese definiert ein effektives Magnetfeld, das nun nicht mehr von den Spins, sondern nur noch von ihren Erwartungswerten abhängig ist, $h_{\text{eff}} = h_{\text{eff}}(\langle\sigma_i\rangle)$. Schreiben wir Gleichung (10.10) um, indem wir h' durch h_{eff} ersetzen, so können wir tatsächlich die hyperbolischen Funktionen aus den Summen herausziehen und erhalten

$$m = \langle\sigma_l\rangle = \tanh(\beta\mu h_{\text{eff}}(\langle\sigma_i\rangle)) \quad \Leftrightarrow$$

$$\text{artanh } m = \beta\mu h_{\text{eff}}(\langle\sigma_i\rangle) = \beta\mu h + \beta \sum_{i(\neq l)} J_{il}\langle\sigma_i\rangle$$

oder

$$\text{artanh } m = \beta\mu h + \beta J m. \tag{10.13}$$

Wir wollen diese Gleichung diskutieren und betrachten dazu den linken Teil der Abbildung 10.1. $\beta\mu h + \beta J m$ ist in Abhängigkeit von der Magnetisierung m eine Gerade mit Achsenabschnitt $\beta\mu h$ und Steigung βJ . Da die Steigung der Funktion $\text{artanh } m$ an der Stelle $m = 0$ ihren Minimalwert 1 annimmt, unterscheiden wir zwei Fälle:

- a) Für $\beta J < 1$ erhält man genau eine Lösung, wenn man die Gerade mit der Funktion $\text{artanh } m$ zum Schnitt bringt.
- b) Für βJ gibt es erneut verschiedene Möglichkeiten:
 - b₁) Eine Lösung
 - b₂) Eine und eine doppelte Lösung
 - b₃) Drei Lösungen

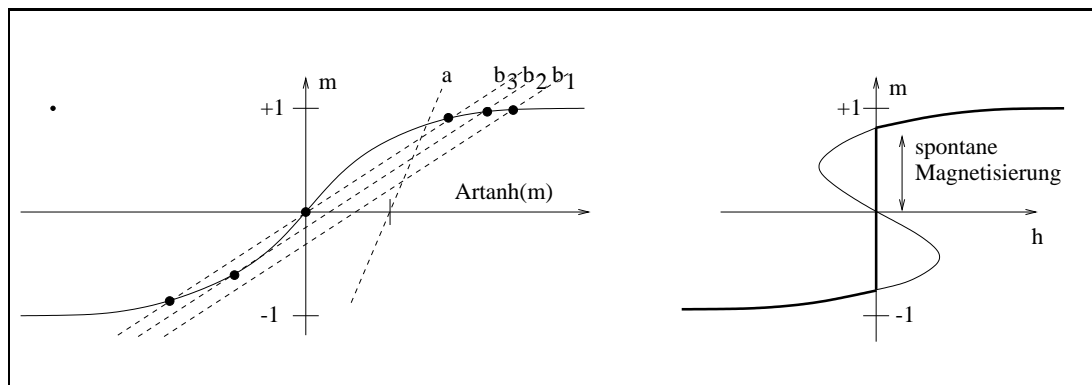


Abb. 10.1 Bestimmung der Lösungen zur spontanen Magnetisierung

Um zu erkennen, welche dieser Lösungen für $\beta J > 1$ die physikalisch sinnvolle ist, übertragen wir die Lösung punktweise in ein Diagramm für Magnetfeld und Magnetisierung, das in Abbildung 10.1 rechts dargestellt ist. Nur die dick eingezeichneten Kurventeile sind physikalisch sinnvoll, da nur sie durch einen Grenzübergang von $h = \pm\infty$ auf $h = 0$ erreicht werden können. Bei $h = 0$ ergibt sich dann in der Tat die spontane Magnetisierung. Die Fallgrenze $\beta J = 1$ kennzeichnet den Phasenübergang. Durch $J =: k_B T_C$ läßt sich schließlich eine entsprechende *Curie-Temperatur* T_C definieren.

10.2.2 Die freie Energie des Ising-Modells

Die Kenntnis der Magnetisierung des betrachteten Systems soll durch weitere Größen ergänzt werden. Die Helmholtzsche freie Energie pro Gitterzelle, $a(T, h) := A/N_0$ läßt sich im Prinzip bestimmen, denn mit einer bekannten Funktion $m(h)$ ist der Schritt

$$\left. \frac{\partial a}{\partial h} \right|_T = -\mu m \quad \Rightarrow \quad a(T, h) = -\mu \int_{h_0}^h m(h') dh' \quad (10.14)$$

kein Problem. Einziger Haken an der Sache ist, daß $m(h)$ nur *implizit* über Gleichung (10.13) gegeben ist. Doch wir helfen uns hier und führen eine Substitution durch, die es uns ermöglicht, statt über das Magnetfeld über die Magnetisierung zu integrieren, denn $h(m)$ kennen wir aus Gleichung (10.13) explizit,

$$h(m) = \frac{1}{\beta\mu} \operatorname{artanh} m - \frac{Jm}{\mu} \quad \Rightarrow \quad \frac{dh(m)}{dm} = \frac{1}{\beta\mu(1-m^2)} - \frac{J}{\mu}.$$

Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} a(m) &= a(m_0) - \mu \int_{m_0}^m m' \frac{dh(m')}{dm'} dm' = \\ &= a(m_0) - \int_{m_0}^m m' \left(\frac{1}{\beta(1-m'^2)} - J \right) dm' = \\ &= a(m_0) - \left[\frac{1}{2\beta} \ln(1-m'^2) + \frac{1}{2} Jm'^2 \right]_{m_0}^m = \\ &= \frac{1}{2\beta} \ln(1-m^2) + \frac{1}{2} Jm^2 + a(m_0) - \frac{1}{2\beta} \ln(1-m_0^2) - \frac{1}{2} Jm_0^2 = \\ &= \frac{1}{2\beta} \ln(1-m^2(T, h)) + \frac{1}{2} Jm^2(T, h) + \psi(T). \end{aligned} \quad (10.15)$$

Dabei haben wir im letzten Schritt das Ergebnis erneut durch die kanonischen Variablen T und h ausgedrückt, wobei wir alle nicht vom Magnetfeld abhängigen Größen zu einer Funktion $\psi(T)$ zusammengefaßt haben. Diese Funktion gilt es als nächstes zu bestimmen. Da sie nicht vom Magnetfeld abhängt, können wir zu ihrer Bestimmung eines wählen, für das uns die Bestimmung möglich ist. Es bietet sich hier der Grenzfall $h \rightarrow \infty$ an, in dem wir Gleichung (10.13) nun endlich iterativ für m lösen können, indem wir den Ausdruck $\operatorname{artanh}(\beta\mu h + \beta Jm)$ für große Argumente entwickeln und dabei

$$\tanh x = \frac{1 - e^{-2x}}{1 + e^{-2x}} = 1 - 2e^{-2x} + 2e^{-4x} + O(e^{-6x})$$

für $x \gg 1$ verwenden. Damit ist

$$m = \tanh(\beta\mu h + \beta Jm) = 1 - 2e^{-2\beta\mu h - 2\beta Jm} + \dots$$

Die nullte Ordnung liefert $m^{(0)} = 1$. Diese reicht zum Einsetzen in den Logarithmus der Gleichung (10.15) noch nicht aus. Also setzen wir diese Ordnung erneut in die rechte Seite der Entwicklungsformel ein und erhalten als erste Ordnung

$$m^{(1)} = 1 - 2e^{-2\beta\mu h - 2\beta J}.$$

Der Fehler, den wir bei der Verwendung dieser ersten Ordnung machen, ist von der Größenordnung $e^{-4\beta\mu h}$. Wir erhalten bis zu dieser Ordnung

$$1 - (m^{(1)})^2 \approx 1 - (1 - 4e^{-2\beta\mu h - 2\beta J}) = 4e^{-2\beta\mu h - 2\beta J},$$

$$\ln(1 - (m^{(1)})^2) \approx \ln 4 - 2\beta\mu h - 2\beta J = 2(\ln 2 - \beta\mu h - \beta J).$$

Eingesetzt ergibt sich

$$a(T, h) \approx \frac{1}{\beta}(\ln 2 - \beta\mu h - \beta J) + \frac{1}{2}J + \psi(T) = \frac{\ln 2}{\beta} + \psi(T) - \frac{1}{2}J - \mu h. \quad (10.16)$$

Dabei genügt für den linearen Term in m die nullte Ordnung. Für starke Magnetfelder ist also $a(T, h) = -\mu h + \text{const}$. Diese Konstante gilt es im nächsten Schritt zu bestimmen. Denn kennen wir sie, so können wir mit Hilfe von Gleichung (10.16) auch $\psi(T)$ ausrechnen. Zu diesem Zwecke berechnen wir $a(T, h)$ für starke Magnetfelder erneut auf einem anderen Weg, nämlich über

$$a = -\frac{1}{\beta N_0} \ln \mathcal{Z} \quad \text{mit } \mathcal{Z} = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp\left(\frac{1}{2}\beta \sum_{i \neq j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j + \beta\mu h \sum_i \sigma_i\right).$$

Ohne sie zu kennen, schränken wir die Zustandssumme so ein, daß im Grenzfall $h \rightarrow \infty$, der uns interessiert, nur ein Ergebnis in Frage kommt. \mathcal{Z} ist als Summe von positiven Termen sicherlich größer als jeder einzelne von ihnen, insbesondere also derjenige, bei dem alle Spins „nach oben“ ausgerichtet sind ($\sigma_i = \sigma_j = 1$),

$$\mathcal{Z} > \exp\left(\frac{1}{2}\beta \sum_{i \neq j} J_{ij} \cdot 1 \cdot 1 + \beta\mu h \sum_i 1\right) = \exp\left(\frac{1}{2}\beta J N_0 + \beta\mu h N_0\right).$$

Dies ist zugleich der größte der Summanden, wie klar ersichtlich ist. Daher ist \mathcal{Z} kleiner oder gleich der Zustandssumme für parallel ausgerichtete Spins ($\sigma_i \sigma_j = 1, \sigma_i = \pm 1$),

$$\mathcal{Z} \leq \sum_{\{\sigma_i\}} \exp\left(\frac{1}{2}\beta \sum_{i \neq j} J_{ij} + \beta\mu h \sum_i \sigma_i\right) = \exp\left(\frac{1}{2}\beta J N_0\right) (2 \cosh(\beta\mu h))^{N_0}$$

wobei wir den ersten Faktor aus der Spinsumme herausziehen konnten. Auf die Helmholtzsche freie Energie $a(T, h)$ umgeschrieben, lauten die Ungleichungen

$$-\frac{1}{2}J - \frac{1}{\beta} \ln(2 \cosh(\beta\mu h)) \leq a < -\frac{1}{2}J - \mu h.$$

Im Grenzfall $h \rightarrow \infty$ können wir entwickeln,

$$\ln(2 \cosh(\beta\mu h)) = \ln e^{\beta\mu h} + \ln(1 + e^{-2\beta\mu h}) \approx \beta\mu h + e^{-2\beta\mu h},$$

womit beide Seiten der Ungleichungskette identisch werden und den Wert

$$a(T, h = \infty) = -\frac{1}{2}J - \mu h$$

liefern. Vergleichen wir dies mit Gleichung (10.16), so stellen wir mit Freuden fest, daß sich eine ganze Reihe von Termen heraushebt. Es bleibt

$$\psi(T) = -\ln 2/\beta = -k_B T \ln 2$$

und damit schließlich, wiederum in Gleichung (10.15) eingesetzt,

$$a(T, h) = \frac{1}{2}Jm^2(T, h) + \frac{1}{2}k_B T \ln(1 - m^2(T, h)) - k_B T \ln 2. \quad (10.17)$$

10.2.3 Das Gibbs'sche Potential des Ising-Modells

Es ist noch immer unschön, daß wir die Magnetisierung m als Funktion des Magnetfeldes h ausdrücken müssen. Nichts liegt da näher, als eine Legendre-Transformation zu einer Funktion $g(T, m)$ durchzuführen (vgl. Abschnitt 4.4),

$$g(T, m) = a(T, h(T, m)) - h(T, m) \left. \frac{\partial a}{\partial h} \right|_{h(T, m)} = \tilde{a}(T, m) + \mu h(T, m)m.$$

$\tilde{a}(T, m)$ kennen wir nach Gleichung (10.17), und schließlich läßt sich auch h durch T und m ausdrücken,

$$h(T, m) = \frac{1}{\beta\mu} \operatorname{artanh} m - \frac{Jm}{\mu} = \frac{1}{2\beta\mu} \ln \left(\frac{1+m}{1-m} \right) - \frac{Jm}{\mu}.$$

Folglich ist

$$\begin{aligned} g(T, m) &= \frac{1}{2}Jm^2 + \frac{1}{2\beta} \ln((1-m)(1+m)) - \frac{1}{\beta} \ln 2 + \\ &\quad + \frac{m}{2\beta} \ln \left(\frac{1-m}{1+m} \right) - Jm^2 = \\ &= -\frac{1}{2}Jm^2 + \frac{1}{2}k_B T ((1+m) \ln(1+m) + (1-m) \ln(1-m)) - k_B T \ln 2. \end{aligned} \quad (10.18)$$

Eine Bemerkung muß hier angefügt werden. Wir haben die Helmholtzsche freie Energie pro Gitterzelle genauso aus der Zustandssumme entwickelt wie die freie Energie selbst (vgl. (6.8)). Die Gibbs'sche freie Energie ergab sich dann durch eine Laplace-Transformation. In einigen Literaturstellen sind diese beiden Energien jedoch gerade vertauscht. Die Begründung ist, daß die Helmholtzsche freie Energie in der Phänomenologie das Volumen, also eine extensive Größe enthält. Die totale Magnetisierung $M = mN_0$ ist ebenfalls eine extensive Größe, daher sollte die Helmholtzsche freie Energie pro Gitterzelle eine Funktion dieser Größe sein. Wir werden dieser Maxime nicht folgen.

10.2.4 Die spezifische Wärme des Ising-Modells

Die Entropie läßt sich sowohl aus der Helmholtzschen wie der Gibbs'schen freien Energie berechnen,

$$s = \frac{S}{N_0} = -\left.\frac{\partial a}{\partial T}\right|_h, \quad s = -\left.\frac{\partial g}{\partial T}\right|_m.$$

Wir wählen die zweite Variante und erhalten

$$s = -\frac{1}{2}k_B ((1+m)\ln(1+m) + (1-m)\ln(1-m)) + k_B \ln 2. \quad (10.18)$$

Eine sinnvolle physikalische Größe ist nur die spezifische Wärme bei konstantem Magnetfeld, da sich die Magnetisierung mit der Temperatur ändert. Wir erhalten

$$\frac{c_h}{T} = \frac{C_h}{N_0 T} = \left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_h = -\frac{1}{2}k_B (\ln(1+m) - \ln(1-m)) \left.\frac{\partial m}{\partial T}\right|_h. \quad (10.19)$$

Bevor wir uns der Aufgabe zuwenden, die sich anscheinend nicht umgehen läßt, nämlich die Ableitung der Magnetisierung nach der Temperatur bei konstantem Magnetfeld zu berechnen, versuchen wir das Ergebnis für $h = 0$ in den verschiedenen Temperaturbereichen zu diskutieren. Für $T > T_C$ ist $m = 0$ und folglich auch $c_h = 0$. Da dies in Wirklichkeit nicht so ist, erkennen wir hier die Grenzen der Molekularfeldnäherung. Für $T < T_C$ ist m die spontane Magnetisierung, die stark temperaturabhängig ist. Damit verschwindet c_h nicht. Für $T \rightarrow T_C$ schließlich divergiert die Ableitung der Magnetisierung nach der Temperatur. Der Ausdruck in Klammern wird zwar gegen Null laufen, der Gesamtausdruck aber bleibt endlich.

Um die Ableitung in der Nähe von T_C bestimmen zu können, beachten wir, daß nahe der Curietemperatur T_C für verschwindendes Magnetfeld auch die Magnetisierung klein ist. Damit können wir Gleichung (10.13) entwickeln und erhalten für $h = 0$

$$\operatorname{artanh} m \approx m + \frac{1}{3}m^3 = \frac{T_C m}{T}.$$

Diese Gleichung besitzt drei Lösungen, von denen die triviale Lösung $m = 0$ unphysikalisch ist. Es bleibt

$$\frac{1}{3}m^2 = \frac{T_C}{T} - 1 \approx \frac{T_C - T}{T_C} \quad \Leftrightarrow \quad m = \pm \sqrt{3 \frac{T_C - T}{T_C}} \sim \left(\frac{T_C - T}{T_C}\right)^{1/2}. \quad (10.20)$$

Diese Näherung für die Magnetisierung kann man nun bei konstantem Magnetfeld $h = 0$ nach der Temperatur ableiten und erhält

$$\left.\frac{\partial m}{\partial T}\right|_{h=0} = \frac{\partial}{\partial T} \sqrt{3 \frac{T_C - T}{T_C}} = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{T_C}} \frac{1}{\sqrt{T_C - T}} \sim \left(\frac{T_C - T}{T_C}\right)^{-1/2}.$$

Dieser Term divergiert tatsächlich für $T \rightarrow T_C$. Schließlich müssen wir noch den Klammerausdruck in Gleichung (10.19) für verschwindende Magnetisierung bestimmen,

$$-\frac{1}{2}k_B (\ln(1+m) - \ln(1-m)) \approx -k_B m.$$

Zusammen ergibt sich dann schließlich

$$c_h \approx -k_B T \cdot m \frac{\partial m}{\partial T} \Big|_{h=0} = k_B T \sqrt{3 \frac{T_C - T}{T_C}} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{T_C}} \frac{1}{\sqrt{T_C - T}} = \frac{3}{2} k_B \frac{T}{T_C}. \quad (10.21)$$

Wie in der nebenstehenden Abbildung 10.2 gezeigt, ergibt sich für Werte unterhalb von $T = T_C$ ein linearer Anstieg, der an der Curietemperatur spontan auf Null abfällt. Für das zweidimensionale Ising-Modell erhält man an dieser Stelle eine logarithmische Singularität. Die Unstetigkeit für c_h , welche die Molekularfeldnäherung aufweist, ist in einem Supraleiter sogar experimentell festzustellen. Die Molekularfeldnäherung ist also eine gute Näherung für Supraleiter.

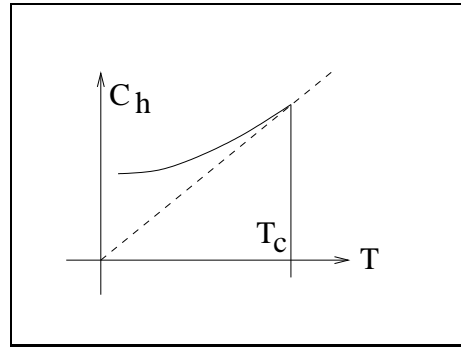


Abb. 10.2 Unstetigkeit der Wärmekapazität

10.2.5 Die Suszeptibilität des Ising-Modells

Die Suszeptibilität $\chi(T, h)$ für die Molekularfeldnäherung des Ising-Modells erhalten wir, indem wir Gleichung (10.13) nach dem Magnetfeld h ableiten,

$$\frac{1}{1-m^2} \frac{\partial m}{\partial h} \Big|_T = \beta \mu + \beta J \frac{\partial m}{\partial h} \Big|_T \quad \Leftrightarrow$$

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial h} \Big|_T = \frac{\beta \mu}{\frac{1}{1-m^2} - \beta J} = \frac{\mu(1-m^2)}{k_B(T - (1-m^2)T_C)}, \quad (10.22)$$

wobei wir $J = k_B T_C$ eingesetzt haben. Wir interessieren uns für die *Nullfeldsuszeptibilität* $\chi(T, h = 0)$ und unterscheiden wie üblich zwei Fälle. Für $T > T_C$ ist $m(T, h = 0) = 0$, also

$$\chi(T > T_C, h = 0) = \frac{\mu}{k_B(T - T_C)}. \quad (10.23)$$

Diese Gleichung stellt das *Curie-Weißsche Gesetz* dar. Für $T < T_C$ ist dagegen $m(T, h = 0) \neq 0$. Wir können aber nahe der Curietemperatur T_C das Magnetfeld gemäß Gleichung (10.20) entwickeln, es ergibt sich in nullter Näherung $1 - m^2 \approx 1$ und in erster Näherung

$$T - (1 - m^2)T_C = m^2 T_C - T_C + T \approx 3(T_C - T) - T_C + T = 2(T_C - T),$$

also

$$\chi(T \lesssim T_C, h = 0) = \frac{\mu}{2k_B(T_C - T)}. \quad (10.24)$$

10.2.6 Das Phasenverhalten des Ising-Modells

In diesem Unterabschnitt werden wir Ising-Modell und Gittergasmodell gleichzeitig benutzen – eine etwas ungewöhnliche Variante, aber geradezu geeignet für so etwas wie das Phasenverhalten des Ising-Modells. Zur Erinnerung daher hier noch einmal die Identitäten zwischen beiden Modellen:

$$\begin{aligned}
 2\rho - 1 &\hat{=} m & \mu_G &\hat{=} 2\mu h - 2J & \rho &= \frac{\langle N \rangle}{N_0} \\
 v_{ij} &\hat{=} -4J_{ij} & -pv_0 &\hat{=} a_I - \mu h + \frac{1}{2}J & v_0 &= \frac{V}{N_0}
 \end{aligned}
 \tag{10.25}$$

Wir wollen nun $-pv_0$ berechnen, indem wir die Helmholtzsche freie Energie aus Gleichung (10.17) nach ρ umschreiben und dazu

$$\mu h = -Jm + k_B T \operatorname{artanh} m = -Jm + \frac{1}{2}k_B T (\ln(1+m) - \ln(1-m))$$

beachten,

$$\begin{aligned}
 -pv_0 &= \frac{1}{2}Jm^2 \frac{1}{2}k_B \ln(1-m^2) - k_B T \ln 2 - \mu h + \frac{1}{2}J = \\
 &= \frac{1}{2}J(1+m)^2 + k_B T \ln(1-m) - k_B T \ln 2 = \\
 &= \frac{1}{2}J(2\rho)^2 + k_B T \ln(2-2\rho) - k_B T \ln 2 = 2J\rho^2 + k_B T \ln(1-\rho).
 \end{aligned}
 \tag{10.26}$$

Bei Entwicklung in $(v_0/v) = (V/N_0)/(V/\langle N \rangle) = \rho$ ergibt sich eine Virialentwicklung ähnlich derjenigen in Gleichung (10.9).

Bereits beim van der Waals'schen Gas in Abschnitt 4.2.2 hatten wir die *Koexistenzkurve* kennengelernt, die im pv -Diagramm den Bereich, in dem sowohl eine gasförmige wie eine flüssige Phase vorlagen, vom Restbereich abschnitt. Die Isothermen wurden mittels Maxwell'scher Konstruktion innerhalb des Koexistenzbereiches durch Geraden ersetzt, was der Realität sehr nahe kam.

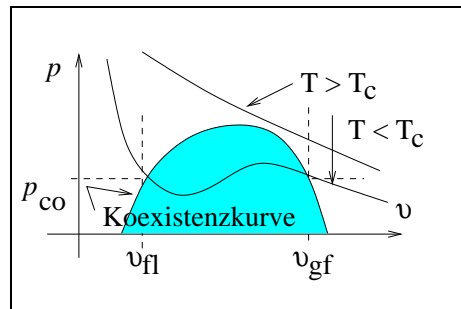


Abb. 10.3 Die Koexistenzkurve

An den Punkten (v_f, p_{co}) und (v_g, p_{co}) (der Index „co“ steht für coexistence), die in Abbildung 10.3 den Schnitt der Isotherme mit der Koexistenzkurve markieren, kam es zu Diskontinuitäten. Da auch die Magnetisierung bei verschwindendem Magnetfeld $h = 0$ eine Diskontinuität in Form der spontanen Magnetisierung aufweist, ahnen wir bereits ein ähnliches Phasenverhalten. Um es aber auch nachzuweisen, berechnen wir für $h = 0$ den Ausdruck $-p_{co}v_0$. Aus $m = \beta\mu h + \beta Jm$ folgt für $h = 0$

$$\beta = \frac{\operatorname{artanh} m}{Jm} = \frac{\ln(1+m) - \ln(1-m)}{2Jm}$$

und damit

$$\begin{aligned}
 -p_{\text{co}}v_0 &= \frac{1}{2}J(1+m^2) + Jm + 2Jm \frac{\ln(1-m) - \ln 2}{\ln(1+m) - \ln(1-m)} = \\
 &= \frac{1}{2}J(1+m^2) + Jm \frac{\ln(1+m) + \ln(1-m) - 2 \ln 2}{\ln(1+m) - \ln(1-m)} = \\
 &= \frac{1}{2}J \left(1 + m^2 + 2m \frac{\ln(1-m^2) - \ln 4}{\ln(1+m) - \ln(1-m)} \right). \quad (10.27)
 \end{aligned}$$

Diese Funktion ist symmetrisch bezüglich m . Machen wir graphisch, wie in Abbildung 10.4 gezeigt, eine Variablensubstitution $m \rightarrow \rho$ und eine Transformation $\rho \rightarrow \rho^{-1} \sim v$, so erhalten wir eine Kurve, die der Koexistenzkurve in Abbildung 10.3 sehr ähnlich sieht.

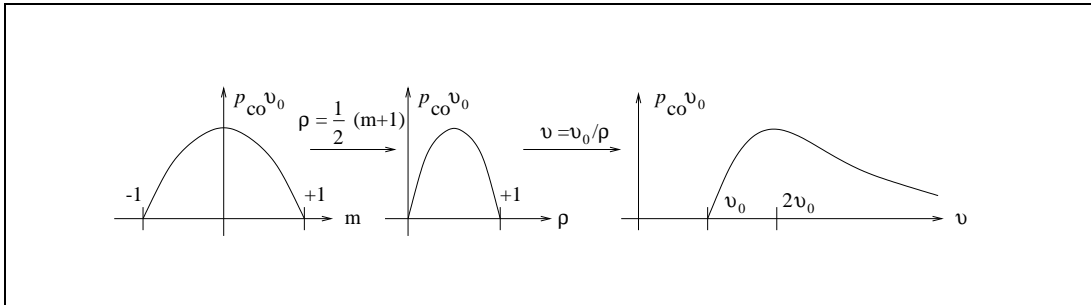


Abb. 10.4 Konstruktion der Koexistenzkurve für das Ising-Modell

10.2.7 Die Korrelationsfunktion

Zur weiteren Diskussion in den kommenden Kapiteln benötigen wir die *Korrelationsfunktion*

$$G_{ij} := \langle \hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_j \rangle - \langle \hat{\sigma}_i \rangle \langle \hat{\sigma}_j \rangle = \frac{1}{\beta \mu} \frac{\partial}{\partial h_j} \langle \hat{\sigma}_i \rangle. \quad (10.23)$$

Dabei haben wir im letzten Schritt schon eine Form gewählt, die uns im Fall der Molekularfeldnäherung zum Verschwinden der Korrelationsfunktion geführt hatte. Im allgemeinen Fall, den wir hier zum Abschluß dieses Abschnitts behandeln wollen, verschwindet diese Funktion jedoch nicht. Die Verallgemeinerung geschieht durch die Wahl einer allgemeineren Verteilung, für die im Falle eines ortabhängigen Magnetfeldes h_i (die Ortsabhängigkeit ist durch die Wahl eines Index ausgedrückt) auch der zugeordnete Erwartungswert $\langle \sigma_i \rangle$ ortabhängig ist. Mit dieser Verteilung verallgemeinern wir Gleichung (10.13) zu

$$\text{artanh}(\langle \sigma_i \rangle) = \beta \mu h_i + \beta \sum_{j(\neq i)} J_{ij} \langle \sigma_j \rangle.$$

Die Ableitung dieser Gleichung nach dem Magnetfeld,

$$\frac{1}{1 - \langle \sigma_i \rangle^2} \frac{\partial \langle \sigma_i \rangle}{\partial h_l} = \beta \mu \delta_{il} + \beta \sum_{j(\neq i)} J_{ij} \frac{\partial \langle \sigma_j \rangle}{\partial h_l}$$

führt uns zu einer Gleichung für die Korrelationsfunktion. Lassen wir nach dieser Ableitung das Magnetfeld verschwinden, so können wir $\langle \sigma_i \rangle = m$ ersetzen, es ergibt sich

$$\frac{1}{1 - m^2} G_{il} = \beta \mu \delta_{il} + \beta \sum_{j(\neq i)} J_{ij} G_{jl}.$$

Da J_{ij} und δ_{ij} Funktionen der Differenz $\vec{R}_i - \vec{R}_j$ sind, gilt dies aufgrund der Gleichung zwangsläufig auch für G_{ij} , die Korrelationsfunktion ist also translationsinvariant, und die Gleichung geht über in

$$\frac{1}{1 - m^2} G(\vec{R}_i - \vec{R}_l) - \beta \mu \delta(\vec{R}_i - \vec{R}_l) + \beta \sum_{j(\neq i)} J(\vec{R}_i - \vec{R}_j) G(\vec{R}_j - \vec{R}_l).$$

Der Einfachheit halber gehen wir an dieser Stelle auf eine eindimensionale Betrachtung über, die sich aber leicht verallgemeinern läßt. Wir können die einzelnen Funktionen durch ihre Fourierreihen ersetzen,

$$\begin{aligned} J(\Delta R_i) &= \frac{1}{N_0} \sum_q \tilde{J}(q) e^{iq\Delta R_i} \quad \text{mit} \quad \tilde{J}(q) = \sum_i J(\Delta R_i) e^{-iq\Delta R_i}, \\ G(\Delta R_i) &= \frac{1}{N_0} \sum_q \tilde{G}(q) e^{iq\Delta R_i} \quad \text{mit} \quad \tilde{G}(q) = \sum_i G(\Delta R_i) e^{-iq\Delta R_i}, \end{aligned}$$

wobei q alle Punkte der ersten Brillouinzone durchläuft. Eingesetzt in die Gleichung geht die Faltung im zweiten Term in eine Multiplikation über, eine Auflösung nach $\tilde{G}(q)$ wird möglich,

$$\frac{\tilde{G}(q)}{1 - m^2} = 1 + \beta \tilde{J}(q) \tilde{G}(q) \quad \Leftrightarrow \quad \tilde{G}(q) = \left(\frac{1}{1 - m^2} - \beta \tilde{J}(q) \right)^{-1}. \quad (10.28)$$

Um die Rechnung zu vereinfachen, betrachten wir ein eindimensionales System, in dem nur die nächsten Nachbarn miteinander wechselwirken. Dann ergibt sich

$$\tilde{J}(q) = \sum_i J(\Delta R_i) e^{-iq\Delta R_i} = J(-a) e^{iqa} + J(a) e^{-iqa} =: J_0 \cos(qa),$$

wobei a der räumliche Abstand zu den Nachbarn ist. J_0 ist der Fourierkoeffizient bei $q = 0$, und so ergibt sich weiter $J_0 = \tilde{J}(0) = \sum_i J(\Delta R_i) = J = k_B T_C$, wobei wir zum einen die Definition von J aus Unterabschnitt 10.1.1, zum anderen die Definition von T_C aus Unterabschnitt 10.2.1 verwendet haben. Damit folgt nun schließlich

$$G(q) = \frac{T}{T - T_C \cos(qa)}.$$

Dieser Ausdruck muß nun wieder in den Ortsraum zurücktransformiert werden. Betrachten wir den Idealfall eines unendlich ausgedehnten (eindimensionalen) Gitters, so geht die Summe über q in ein Integral über die erste Brillouinzone

über, die durch $-\pi/a \leq q \leq \pi/a$ gegeben ist, wobei noch ein Normierungsfaktor $V/2\pi$ hinzukommt. Mit $V = N_0 a$ ergibt sich

$$G(a \cdot x) = \frac{V}{2\pi N_0} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} G(q) e^{iqax} dq = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{T e^{itx} dt}{T - T_C \cos t},$$

Ersetzen wir $z = e^{it}$, so erhalten wir ein Integral über den Einheitskreis in der komplexen Zahlenebene,

$$\begin{aligned} G(a \cdot x) &= \frac{1}{2\pi i} \oint_{|z|=1} \frac{T z^x}{T - \frac{1}{2} T_C (z + z^{-1})} \frac{dz}{z} = \frac{1}{2\pi i} \oint_{|z|=1} \frac{2T z^x dz}{2Tz - T_C(z^2 + 1)} = \\ &= -\frac{1}{2\pi i} \oint_{|z|=1} \frac{2T z^x dz}{T_C z^2 - 2Tz + T_C}. \end{aligned}$$

Gemäß dem Residuensatz ist der Wert dieses Integrals gegeben durch die Residuen zu den eingeschlossenen Nullstellen des Nenners. Die Nullstellen des Nenners ergeben sich als

$$z_{1/2} = \frac{T}{T_C} \pm \sqrt{\left(\frac{T}{T_C}\right)^2 - 1}.$$

Beschränken wir uns auf $T > T_C$, so sind beide Nullstellen reell. Aus der speziellen Gestalt des Nenners erkennt man sofort, daß das Produkt $z_1 z_2 = 1$ ist, also liegt nur eine Nullstelle innerhalb des Einheitskreises, und diese ist die kleinere, z_2 . Es ergibt sich also

$$\begin{aligned} G(a \cdot x) &= -\text{Res} \left[\frac{2T z^x}{T_C z^2 - 2Tz + T_C}; z_2 \right] = -\frac{2T}{T_C} \text{Res} \left[\frac{z^x}{(z - z_1)(z - z_2)}; z_2 \right] = \\ &= -\frac{2T z_2^x}{T_C (z_2 - z_1)} = \frac{T z_2^x}{\sqrt{T^2 - T_C^2}} = \frac{T \exp(-ax/\xi)}{\sqrt{T^2 - T_C^2}}. \end{aligned} \tag{10.29}$$

Dabei wählten wir im letzten Schritt

$$z_2 =: \exp\left(-\frac{a}{\xi}\right) \Rightarrow \frac{a}{\xi} = \ln\left(\frac{1}{z_2}\right) = \ln z_1 = \ln\left(\frac{T}{T_C} + \sqrt{\left(\frac{T}{T_C}\right)^2 - 1}\right).$$

Die rechte Seite dieser letzten Gleichung verschwindet für $T \rightarrow T_C$, also ist bei festem Gitterabstand a die Kohärenzlänge ξ als Funktion der Temperatur in diesem Grenzfall divergent, ebenso wie auch der Vorfaktor der Korrelationsfunktion in Gleichung (10.29).

Zum Abschluß leiten wir noch eine Beziehung zwischen Korrelationsfunktion und Suszeptibilität her, die sich aus

$$\sum_j G_{ij} = \tilde{G}(0) = \frac{T_C}{T_C - T}$$

und dem Curie-Weißschen Gesetz in Gleichung (10.23) ergibt,

$$\sum_j G_{ij} = \frac{\chi}{\beta\mu}. \tag{10.30}$$

11. Landaus Theorie der Phasenübergänge

Die Landausche Theorie der Phasenübergänge stellt im gewissen Sinne eine Erweiterung der Erkenntnisse dar, die wir in den vorangegangenen Abschnitten gewonnen haben. Sie ist in den Parametern Temperatur T , Magnetfeld h und Magnetisierung m formuliert. Dies bedeutet aber nicht, daß sie nur für magnetische Systeme Gültigkeit besitzt. Allgemeiner kann man von m als *Ordnungsparameter* und von h als dem *angelegenen Feld* sprechen, einem Feld also, bei dem der Ordnungsparameter gerade das Minimum eines der thermodynamischen Potentiale (a, g, \dots) anzeigt. m und h können dabei in beliebiger Dimension auftreten.

11.1 Die Minimalitätsbedingung

Ein magnetisches System ohne äußeres Magnetfeld besitzt die Eigenschaft, daß das Gibbs'sche Potential als Funktion der Temperatur und der Magnetisierung ein Minimum annimmt. Um jedoch im Folgenden von Absolutwerten unabhängig zu werden, wollen wir durch eine geeignet abgeänderte Legendretransformation ein Gibbs'sches Potential \tilde{g} definieren, das nicht von der Temperatur T selbst, sondern von der *reduzierten Temperatur* $\varepsilon := (T - T_C)/T_C$ abhängt,

$$\begin{aligned} \tilde{g}(\varepsilon, m) &= a(T, h(m)) - h(m) \frac{\partial a(T, h)}{\partial h} \Big|_{h=h(m)} = \\ &= a(T, h(m)) + \mu m h(m) \quad \text{mit} \quad \frac{\partial \tilde{g}}{\partial m} \Big|_{\varepsilon} = \mu h. \end{aligned}$$

Wir haben die reduzierte Temperatur aus praktischen Gründen so gewählt, daß Temperaturen unterhalb der Curietemperatur einem negativen Wert von ε entsprechen. Eine weitere (unvollständige) Legendretransformation führt zurück zum Helmholtz'schen Potential, das nun zusätzlich von einem weiteren Parameter \tilde{h} abhängt,

$$\tilde{a}(\varepsilon, m, \tilde{h}) = \tilde{g}(\varepsilon, m) - \mu m \tilde{h}.$$

Wie bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel angekündigt, wird das Magnetfeld für das minimierte Potential tatsächlich durch diesen Parameter eingestellt, denn wir erhalten aus der Minimalitätsforderung

$$\frac{\partial \tilde{a}}{\partial m} \Big|_{\varepsilon} = \frac{\partial \tilde{g}}{\partial m} \Big|_{\varepsilon} - \mu \tilde{h} = \mu h - \mu \tilde{h} \stackrel{!}{=} 0 \quad \Rightarrow \quad h = \tilde{h}$$

und ferner

$$\frac{\partial^2 \tilde{a}}{\partial m^2} \Big|_{\varepsilon} = \frac{\partial^2 \tilde{g}}{\partial m^2} \Big|_{\varepsilon} = \mu \frac{\partial h}{\partial m} \Big|_{\varepsilon} = \mu \left(\frac{\partial m}{\partial h} \Big|_{\varepsilon} \right)^{-1} = \frac{\mu}{\chi}.$$

Die Suszeptibilität χ ist aber

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial h} = \frac{\partial}{\partial h} \langle \sigma \rangle = \beta \mu (\langle \sigma^2 \rangle - \langle \sigma \rangle^2) \geq 0,$$

es handelt sich also wirklich um eine Minimalstelle. *Landaus Idee* war nun die folgende: Haben wir einen kontinuierlichen Phasenübergang vorliegen, so ändert sich bei Unterschreiten der Curietemperatur T_C die Magnetisierung $m(\tilde{h})$, die wir aus der Minimalitätsbedingung $\tilde{a} \stackrel{!}{=} 0$ erhalten können, stetig. Wir können daher $\tilde{a}(\varepsilon, m, \tilde{h})$ in eine Potenzreihe in m entwickeln,

$$\tilde{a}(\varepsilon, m, \tilde{h}) = \tilde{g}(\varepsilon, m) - \mu m \tilde{h} \approx \tilde{a}_0(\varepsilon) + \tilde{a}_1(\varepsilon)m^2 + \tilde{a}_2(\varepsilon)m^4 - \mu m \tilde{h} + O(m^6).$$

Dabei haben wir uns mit dieser Reihe schon auf den Fall eines verschwindenden Magnetfeldes beschränkt, in dem es aufgrund der Symmetrie des Systems bezüglich der Magnetisierungsrichtung keine Terme mit ungeraden Potenzen von m geben kann. Der Term $\tilde{a}_2(\varepsilon)$ muß positiv sein, da sich sonst kein absolutes Minimum für das Potential finden ließe. $\tilde{a}_1(\varepsilon)$ unterliegt dagegen keinerlei Beschränkungen. Damit entspricht das System einem phänomenologischen Modell mit Symmetriebrechung, wie es in der nebenstehenden Abbildung 11.1 gezeigt ist, wenn wir $\tilde{a}_1(\varepsilon) > 0$ mit $T > T_C$, also $\varepsilon > 0$, und $\tilde{a}_1(\varepsilon) < 0$ mit $T < T_C$ ($\varepsilon < 0$) identifizieren. $\tilde{a}_1(\varepsilon)$ muß also eine ungerade Funktion in der reduzierten Temperatur ε sein, und wir wählen die einfachste Möglichkeit, indem wir die Potenzreihe nach der zweiten Ordnung abbrechen,

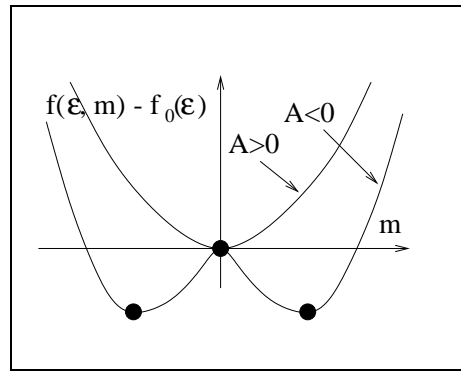


Abb. 11.1 spontane Symmetriebrechung

$$\tilde{a}_1(\varepsilon) = \tilde{\alpha}\varepsilon, \quad \tilde{\alpha} > 0.$$

Die Größe \tilde{a} , die wir bezüglich der Magnetisierung m zu minimieren haben, ist also

$$\tilde{a} = \tilde{a}_0 + \tilde{\alpha}\varepsilon m^2 + \tilde{a}_2 m^4 - \mu m \tilde{h} \stackrel{!}{=} \min, \tag{11.1}$$

und diese Minimierungsbedingung lautet

$$\frac{\partial \tilde{a}}{\partial m} = 2\tilde{\alpha}\varepsilon m + 4\tilde{a}_2 m^3 - \mu \tilde{h} \stackrel{!}{=} 0, \quad \tilde{h} = h, \tag{11.2}$$

was wegen der letzten Gleichheit auch in der Form

$$2\tilde{\alpha}\varepsilon m + 4\tilde{a}_2 m^3 - \mu h = 0 \tag{11.3}$$

geschrieben werden kann.

11.2 Kritische Exponenten

Die verschiedenen thermodynamischen Größen sollen in diesem Abschnitt in ihrer Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur und dem Magnetfeld beschrieben werden. Allerdings interessiert uns dabei nur die Potenzordnung, also die Exponenten bezüglich dieser beiden Parameter. Diese Exponenten werden als *kritische Exponenten* bezeichnet. Sie lassen sich experimentell bestimmen, und der Vergleich mit dem errechneten liefert ein Maß für die Güte des gewählten Modells.

11.2.1 Die kritische Isotherme

Die kritische Isotherme beschreibt an der Curietemperatur ($\varepsilon = 0$) die Abhängigkeit der Magnetisierung vom Magnetfeld. Aus Gleichung (11.2) erhalten wir

$$m^3 = \frac{\mu \tilde{h}}{4\tilde{a}_2} \Rightarrow m \sim \tilde{h}^{1/3}, \quad \text{allgemein } m \sim \tilde{h}^{1/\delta}.$$

11.2.2 Die spontane Magnetisierung

Für $\varepsilon > 0$ ist $m = 0$. Für $\varepsilon < 0$ dagegen entnehmen wir aus Gleichung (11.2)

$$m^2 = -\frac{\tilde{\alpha}\varepsilon}{2\tilde{a}_2} \Rightarrow m \sim |\varepsilon|^{1/2}, \quad \text{allgemein } m \sim |\varepsilon|^\beta.$$

11.2.3 Die Suszeptibilität

Zur Bestimmung der Suszeptibilität χ leiten wir Gleichung (11.3) nach dem Magnetfeld h ab,

$$2\tilde{\alpha}\varepsilon \frac{\partial m}{\partial h} + 12\tilde{a}_2 m^2 \frac{\partial m}{\partial h} - \mu = 0 \Leftrightarrow \chi = \frac{\partial m}{\partial h} = \frac{\mu}{2\tilde{\alpha}\varepsilon + 12\tilde{a}_2 m^2}.$$

Wie üblich soll uns nur die feldfreie Suszeptibilität interessieren. Für $\varepsilon > 0$ ist $m = 0$ und damit

$$\chi = \frac{\mu}{2\tilde{\alpha}\varepsilon} \sim \varepsilon^{-1}, \quad \text{allgemein } \chi \sim e^{-\gamma}.$$

Für $\varepsilon < 0$ ist zwar $m \neq 0$. Aus den Berechnungen des folgenden Unterabschnitts ergibt sich aber

$$\chi \sim |\varepsilon|^{-1}, \quad \text{allgemein } \chi \sim |\varepsilon|^{-\gamma'},$$

wobei im allgemeinen außerdem $\gamma' \neq \gamma$ ist.

11.2.4 Die spezifische Wärme

Um die spezifische Wärme c_h bei konstantem Magnetfeld zu bestimmen, müssen wir zunächst die Entropie pro Teilchen berechnen,

$$\begin{aligned} s &= -\frac{\partial a}{\partial T} \sim \frac{\partial \tilde{a}(\varepsilon, m(\varepsilon), \tilde{h})}{\partial \varepsilon} \Big|_{\tilde{h}} = \\ &= \frac{\partial \tilde{a}(\varepsilon, m, \tilde{h})}{\partial \varepsilon} \Big|_{m, \tilde{h}} + \frac{\partial \tilde{a}(\varepsilon, m, \tilde{h})}{\partial m} \Big|_{m, \tilde{h}} \frac{\partial m(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} = \\ &= \frac{\partial \tilde{a}(\varepsilon, m, \tilde{h})}{\partial \varepsilon} \Big|_{m, \tilde{h}} = \tilde{\alpha} m^2 + s_0(T), \end{aligned}$$

wobei der letzte Term im vorletzten Schritt aufgrund der Minimalitätsbedingung verschwand. Es ergibt sich für die spezifische Wärme

$$\frac{c_h}{T} = \frac{\partial}{\partial T}(s - s_0) \sim \tilde{\alpha} \frac{\partial m^2}{\partial \varepsilon}.$$

Für $\varepsilon > 0$ ist $m = 0$ und damit auch $c_h = 0$. Für $\varepsilon < 0$ wissen wir aus Unterabschnitt 11.2.2, daß $m^2 \sim \varepsilon$ ist, die spezifische Wärme wird also konstant. Die Stelle $\varepsilon = 0$ ist also eine Unstetigkeitsstelle, die im allgemeinen sogar als Singularität angenommen wird,

$$c_h \sim \varepsilon^{-\alpha} \text{ für } \varepsilon > 0, \quad c_h \sim |\varepsilon|^{-\alpha'} \text{ für } \varepsilon < 0.$$

Im Falle des Landauschen Modells ist, wie wir gesehen haben, $\alpha = \alpha' = 0$.

11.2.5 Einige Bemerkungen

Die Schreibweise $y \sim x^\rho$ bedeutet stets

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\ln |y|}{\ln |x|} = \rho,$$

meint also das Potenzverhalten im Grenzfall. Es ist ferner mittlerweile gelungen, aus Stabilitätsüberlegungen der Thermodynamik heraus Beziehungen in Form von Ungleichungen zwischen den kritischen Exponenten zu erhalten,

$$\begin{aligned} \alpha' + \beta(\delta + 1) &\geq 2, & \gamma' &\geq \beta(\delta - 1), \\ \gamma(\delta + 1) &\geq (2\alpha)(\delta - 1) \quad (\text{Griffith}) & \alpha' + 2\beta + \gamma' &\geq 2 \quad (\text{Rushbrooke}) \end{aligned}$$

Interessant ist nun Folgendes: Falls γ' existiert, so sind diese Ungleichungen als *Gleichungen* erfüllt, d.h. α , α' , γ , γ' und δ sind nicht mehr unabhängig voneinander. Wir können das ganze System der kritischen Exponenten dann durch *zwei unabhängige* Exponenten beschreiben, welche uns die im nächsten Abschnitt beschriebene Skalenhypothese liefert.

11.3 Die Skalenhypothese

Die *Skalenhypothese* lautet: reduziert man die relative Temperatur ε um einen beliebigen Faktor z , so kann das Magnetfeld durch einen entsprechenden Faktor $f(z)$ so verändert werden, daß sich dieselbe Thermodynamik ergibt. Da die Thermodynamik durch eines der Potentiale, in diesen Variablen speziell durch die Helmholtzsche freie Energie $a(\varepsilon, h)$ beschrieben wird, lautet die Hypothese in Formeln geschrieben

$$a(z\varepsilon, f(z)h) = g(z)a(\varepsilon, h).$$

Dabei haben wir die freie Energie zugleich so umgeiecht, daß sie für $\varepsilon = 0$ und $h = 0$ verschwindet. Es ist verhältnismäßig leicht zu erkennen, daß $f(0) = g(0) = 0$ ist. Läßt man auf der linken Seite der Gleichung z gegen Null laufen, so hängt diese Seite nicht mehr von ε ab. Das muß auch für die rechte Seite gelten, und die einzige Möglichkeit, dies zu erreichen, ist, $g(0) = 0$ zu setzen. Damit ist aber die rechte Seite auch nicht mehr abhängig vom Magnetfeld, was wiederum auch die linke Seite erfüllen muß. Dies kann aber nur durch die Wahl $f(0) = 0$ erreicht werden. Damit sind aber $f(x)$ und $g(x)$ für kleine

Werte von x einfache Potenzen von x , und die freie Energie besitzt die Gestalt einer *verallgemeinerten homogenen Funktion* mit der Eigenschaft

$$a(\lambda^{\alpha_\varepsilon} \varepsilon, \lambda^{\alpha_h} h) = \lambda a(\varepsilon, h) \quad (11.4)$$

Leiten wir diese Gleichung nach dem Magnetfeld h ab, so ergibt sich auch für die Magnetisierung eine entsprechende Beziehung

$$\lambda^{\alpha_h} m(\lambda^{\alpha_\varepsilon} \varepsilon, \lambda^{\alpha_h} h) = \lambda m(\varepsilon, h). \quad (11.5)$$

Wir wollen in den folgenden Unterabschnitten mit Hilfe dieser Gleichung die kritischen Exponenten noch einmal berechnen und durch die charakteristischen Zahlen α_ε und α_h ausdrücken.

11.3.1 Die kritische Isotherme

Setzen wir in Gleichung (11.5) zunächst $\varepsilon = 0$, so erhalten wir

$$\lambda^{\alpha_h} m(0, \lambda^{\alpha_h} h) = \lambda m(0, h).$$

Wählen wir nun speziell $\lambda^{\alpha_h} = h^{-1}$, so ergibt sich

$$h^{-1} m(0, 1) = h^{-1/\alpha_h} m(0, h) \quad \Leftrightarrow \quad m(0, h) = m(0, 1) h^{(1-\alpha_h)/\alpha_h}$$

was die Abhängigkeit der Magnetisierung vom Magnetfeld für die Curietemperatur, also die kritische Isotherme liefert. Der Vergleich mit Unterabschnitt 11.2.1 liefert $\delta = \alpha_h / (1 - \alpha_h)$.

11.3.2 Die spontane Magnetisierung

Wählen wir in Gleichung (11.5) $h = 0$ und $\varepsilon < 0$, so ergibt sich

$$\lambda^{\alpha_h} m(\lambda^{\alpha_\varepsilon} \varepsilon, 0) = \lambda m(\varepsilon, 0)$$

und speziell für $\lambda^{\alpha_\varepsilon} = |\varepsilon|^{-1}$

$$|\varepsilon|^{-\alpha_h/\alpha_\varepsilon} m(-1, 0) = |\varepsilon|^{-1/\alpha_\varepsilon} m(\varepsilon, 0) \quad \Leftrightarrow \quad m(\varepsilon, 0) = m(-1, 0) |\varepsilon|^{-(\alpha_h-1)/\alpha_\varepsilon}$$

und damit aus dem Vergleich mit Unterabschnitt 11.2.2 $\beta = (1 - \alpha_h) / \alpha_\varepsilon$.

11.3.3 Die Suszeptibilität

Hierzu differenzieren wir Gleichung (11.5) noch einmal nach h und setzen dann $h = 0$,

$$\lambda^{2\alpha_h} \chi(\lambda^{\alpha_\varepsilon} \varepsilon, 0) = \lambda \chi(\varepsilon, 0).$$

Für $\lambda^{\alpha_\varepsilon} = |\varepsilon|^{-1}$ ergibt sich

$$|\varepsilon|^{-2\alpha_h/\alpha_\varepsilon} \chi(\pm 1, 0) = |\varepsilon|^{-1/\alpha_\varepsilon} \chi(\varepsilon, 0) \quad \Leftrightarrow \quad \chi(\varepsilon, 0) = \chi(\pm 1, 0) |\varepsilon|^{-(2\alpha_h-1)/\alpha_\varepsilon}.$$

Diese Beziehung gilt für beliebiges Vorzeichen von ε . Der Vergleich mit Unterabschnitt 11.2.3 liefert aus diesem Grunde $\gamma = \gamma' = (2\alpha_h - 1) / \alpha_\varepsilon$.

11.3.4 Die spezifische Wärme

Wegen $c_h \sim \partial^2 a / \partial \varepsilon^2$ erhalten wir aus Gleichung (11.4) durch zweimaliges Ableiten nach ε und anschließende Wahl $h = 0$

$$\lambda^{2\alpha_\varepsilon} c_h(\lambda^{\alpha_\varepsilon} \varepsilon, 0) = \lambda c_h(\varepsilon, 0).$$

Für $\lambda^{\alpha_\varepsilon} = |\varepsilon|^{-1}$ erhalten wir

$$|\varepsilon|^{-2} c_h(\pm 1, 0) = |\varepsilon|^{-1/\alpha_\varepsilon} c_h(\varepsilon, 0) \quad \Leftrightarrow \quad c_h(\varepsilon, 0) = c_h(\pm 1, 0) |\varepsilon|^{-2(2\alpha_\varepsilon - 1)/\alpha_\varepsilon}$$

und damit aus dem Vergleich mit Unterabschnitt 11.2.4 erneut für beliebiges Vorzeichen von ε das Ergebnis $\alpha = \alpha' = (2\alpha_\varepsilon - 1)/\alpha_\varepsilon$.

11.3.5 Das Skalenverhalten der Landauschen Theorie

Natürlich muß uns interessieren, ob die Landausche Theorie überhaupt die Skalenhypothese erfüllt. Demnach müßte

$$a(\varepsilon, h) = \min_m (\tilde{\alpha} m^2 + \tilde{a}_2 m^4 - \mu m h)$$

Gleichung (11.4) erfüllen. Dies scheint zunächst einmal nicht gegeben. Doch wir haben in diesem Ausdruck noch einen weiteren Freiheitsgrad, den wir umskalieren können, nämlich die Magnetisierung, bezüglich derer wir das Minimum bestimmen. Wählen wir statt m für die Magnetisierung den Ansatz $m' = \lambda^{-x} m$, so ergibt sich die Forderung

$$\begin{aligned} \min_{m'} (\lambda^{\alpha_\varepsilon + 2x} \tilde{\alpha} \varepsilon m'^2 + \lambda^{4x} \tilde{a}_2 m'^4 - \lambda^{\alpha_h + x} \mu m' h) = \\ \stackrel{!}{=} \lambda \min_{m'} (\tilde{\alpha} \varepsilon m'^2 + \tilde{a}_2 m'^4 - \mu m' h). \end{aligned}$$

Diese ist erfüllt für

$$\alpha_\varepsilon + 2x = 4x = \alpha_h + x = 1 \quad \Leftrightarrow \quad x = \frac{1}{4}, \quad \alpha_\varepsilon = \frac{1}{2}, \quad \alpha_h = \frac{3}{4}.$$

Damit erhalten wir die kritischen Exponenten

$$\alpha = \alpha' = 0, \quad \beta = \frac{1}{2}, \quad \gamma = \gamma' = 1 \quad \text{und} \quad \delta = 3,$$

die genau den Werten entsprechen, die sich zuvor auf anderem Wege ergaben.

11.3.6 Experimenteller Nachweis der Skalenhypothese

Die Skalenhypothese liefert uns für die Magnetisierung die Beziehung

$$\lambda^{\alpha_h} m(\lambda^{\alpha_\epsilon} \epsilon, \lambda^{\alpha_h} h) = \lambda m(\epsilon, h). \quad (11.6)$$

Durch die Wahl $\lambda^{\alpha_\epsilon} = |\epsilon|^{-1}$, in diesem Fall jedoch nicht für verschwindendes Magnetfeld h , erhalten wir

$$m(\pm 1, |\epsilon|^{-\alpha_h/\alpha_\epsilon} h) = |\epsilon|^{(\alpha_h-1)/\alpha_\epsilon} m(\epsilon, h).$$

Mit der Umbenennung $\tilde{h}(\epsilon, h) := |\epsilon|^{-\alpha_h/\alpha_\epsilon} h$, $\tilde{m}(\epsilon, h) = |\epsilon|^{(\alpha_h-1)/\alpha_\epsilon} m(\epsilon, h)$ ergibt sich

$$\tilde{m}(\epsilon, h) = m(\pm 1, \tilde{h}(\epsilon, h)).$$

Die umskalierte Magnetisierung \tilde{m} ist also nun nur noch Funktion *einer* Veränderlichen \tilde{h} . Dies läßt sich experimentell nachweisen. So zeigt Abbildung 11.2 links die Abhängigkeit für CrBr_2 , rechts in einer anderen Darstellung für einen Ferromagneten.

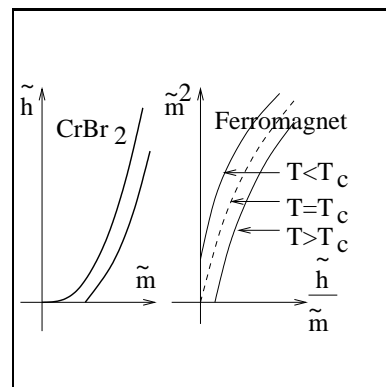


Abb. 11.2 Skalverhalten

11.4 Die Ginzburg-Landausche Theorie

Den Schlüssel zu einem etwas allgemeineren Verständnis der Phänomene an der Curietemperatur bildet die Kohärenzlänge ξ , die wir in Gleichung (10.29) zum Ende des vorangegangenen Kapitels einführten. Diese Kohärenzlänge divergierte für $\epsilon \rightarrow 0$. Wir werden sehen, daß wir auch für sie einen kritischen Exponenten definieren können.

11.4.1 Eine Theorie inhomogener Felder

In einem ersten Schritt wollen wir uns von der stillschweigenden Grundannahme lösen, daß das Magnetfeld homogen ist, und eine Theorie für inhomogene Felder formulieren. Dazu müssen wir erneut das Gibbs'sche Potential nach Potenzen der Magnetisierung entwickeln. Dabei kann nun aber m an jedem Ort verschieden sein,

$$G(\epsilon, \{m_i\}) = \sum_{i,j} A_{ij} m_i m_j + \sum_{i,j,k,l} B_{ijkl} m_i m_j m_k m_l.$$

Ungerade Potenzen können aufgrund der Symmetrie nicht auftreten, der Nullterm ist in F hineingezogen worden. Wir definieren weiter eine freie Energie

$$A = F - \mu \sum_i h_i m_i.$$

Diese Ausdrücke sind aufgrund der vielen Indizes schwierig zu berechnen. Wir machen daher die Annahme, daß die Magnetisierung nur schwach ortsabhängig ist, und können dann den Übergang zum Kontinuum durchführen,

$$\begin{aligned} \sum_{i,j} A_{ij} m_i m_j &\rightarrow \int d^3 r d^3 r' A(\vec{r}, \vec{r}') m(\vec{r}) m(\vec{r}'), \\ \sum_{i,j,k,l} B_{ijkl} m_i m_j m_k m_l &\rightarrow \\ &\int d^3 r d^3 r' d^3 r'' d^3 r''' B(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}'', \vec{r}''') m(\vec{r}) m(\vec{r}') m(\vec{r}'') m(\vec{r}'''). \end{aligned}$$

Zur weiteren Vereinfachung nehmen wir an, daß die Wechselwirkung nur kurze Reichweite besitzt. Dann liefert $B(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}'', \vec{r}''')$ nur für $\vec{r} = \vec{r}' = \vec{r}'' = \vec{r}'''$ einen wesentlichen Beitrag. Wir können dann schreiben

$$\begin{aligned} \int d^3 r d^3 r' d^3 r'' d^3 r''' B(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}'', \vec{r}''') m(\vec{r}) m(\vec{r}') m(\vec{r}'') m(\vec{r}''') \\ \approx \tilde{B} \int d^3 r (m(\vec{r}))^4. \end{aligned}$$

Für den anderen Anteil wollen wir etwas vorsichtiger entwickeln. Wir halten zunächst fest, daß $A(\vec{r}, \vec{r}')$ nur vom Betrag des Abstandes abhängen kann, da wir nur die relative Lage der Spins zueinander mit einbeziehen. Wir schreiben daher $A(\vec{r}, \vec{r}') = A^*(|\vec{r} - \vec{r}'|)$. Gerade aufgrund dieser Eigenschaft ist es sinnvoll, neue Koordinaten einzuführen,

$$\vec{\rho} := \frac{1}{2}(\vec{r} + \vec{r}'), \quad \vec{\rho}' := \frac{1}{2}(\vec{r} - \vec{r}').$$

Mit diesen ergibt sich

$$\begin{aligned} A^*(|\vec{r} - \vec{r}'|) &= A^*(2|\vec{\rho}'|) = A^*(2\rho'), \\ m(\vec{r}) &= m(\vec{\rho} + \vec{\rho}') = m(\vec{\rho}) + \vec{\rho}' \cdot \vec{\nabla}_{\rho} m(\vec{\rho}) + \dots \\ m(\vec{r}') &= m(\vec{\rho} - \vec{\rho}') = m(\vec{\rho}) - \vec{\rho}' \cdot \vec{\nabla}_{\rho} m(\vec{\rho}) + \dots \end{aligned}$$

Damit ist dann insgesamt

$$A(\vec{r}, \vec{r}') m(\vec{r}) m(\vec{r}') \approx A^*(\rho') \left((m(\vec{\rho}))^2 - (\vec{\rho}' \cdot \vec{\nabla}_{\rho} m(\vec{\rho}))^2 \right),$$

das Integral über diesen Ausdruck geht über in

$$\begin{aligned} \int d^3 \rho d^3 \rho' A^*(2\rho') (m(\vec{\rho}))^2 - \int d^3 \rho d^3 \rho' (\vec{\rho}' \cdot \vec{\nabla}_{\rho} m(\vec{\rho}))^2 A^*(2\rho') = \\ = \tilde{A} \int d^3 \rho (m(\vec{\rho}))^2 - \int d^3 \rho \left(\int d^3 \rho' (\vec{\rho}' \cdot \vec{\nabla}_{\rho} m(\vec{\rho}))^2 A^*(2\rho') \right) \end{aligned}$$

mit $\tilde{A} := \int d^3 \rho' A^*(2\rho')$. Zur Auswertung des rechten inneren Integrals wählen wir die z' -Achse in Richtung des Gradienten $\vec{\nabla}_\rho m(\vec{\rho})$, es ergibt sich

$$\begin{aligned} - \int d^3 \rho' A^*(2\rho') (\vec{\rho}' \cdot \nabla_\rho m(\vec{\rho}))^2 &= \\ &= \int A^*(2\rho') \rho'^2 (\vec{\nabla}_\rho m(\vec{\rho}))^2 \cos^2 \theta' \rho'^2 d\rho' d\varphi' d(\cos \theta') = \\ &= -(\vec{\nabla}_\rho m(\vec{\rho}))^2 \int_0^\infty A^*(2\rho') \rho'^4 d\rho' \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_{-1}^1 u^2 du = \\ &=: \tilde{K} (\vec{\nabla}_\rho m(\vec{\rho}))^2. \end{aligned}$$

Nennen wir $\vec{\rho}$ wieder in \vec{r} um, so ergibt sich für den quadratischen Term also

$$\int d^3 r d^3 r' A(\vec{r}, \vec{r}') m(\vec{r}) m(\vec{r}') \approx \tilde{A} \int d^3 r (m(\vec{r}))^2 + \tilde{K} \int d^3 r (\vec{\nabla}_r m(\vec{r}))^2.$$

Wir können schließlich auch noch \tilde{A} selbst bestimmen, indem wir berücksichtigen, daß für ein homogenes Magnetfeld auch die Magnetisierung homogen wird und damit der zweite Term in der eben angegebenen Formel verschwindet. Der erste Term ist dann aber gerade der in der Landauschen Theorie verwendete. Man kann also $\tilde{A} = \tilde{\alpha} \varepsilon$ setzen und erhält als Gesamtergebnis

$$\begin{aligned} A &= \tilde{\alpha} \varepsilon \int d^3 r (m(\vec{r}))^2 + \tilde{K} \int d^3 r (\vec{\nabla}_r m(\vec{r}))^2 + \\ &\quad + \tilde{B} \int d^3 r (m(\vec{r}))^4 - \mu \int d^3 r h(\vec{r}) m(\vec{r}). \end{aligned} \tag{11.7}$$

11.4.2 Minimierung bezüglich der Magnetisierung

Die freie Energie A muß bezüglich der Magnetisierung m minimiert werden. die Magnetisierung ist aber eine Funktion, A folglich ein *Funktional* der Magnetisierung. Das Extremum für A als Funktional ergibt sich in diesem Fall durch Variation der Funktion m und der Forderung, daß die sich ergebende Variation des Funktionals $A[m]$ verschwindet. Variieren wir die Magnetisierung gemäß $m(\vec{r}) \rightarrow m(\vec{r}) + \delta m(\vec{r})$, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \delta A[m] &= 2\tilde{\alpha} \varepsilon \int d^3 r m(\vec{r}) (\delta m(\vec{r})) + 2\tilde{K} \int d^3 r \vec{\nabla}_r m(\vec{r}) \vec{\nabla}_r \Delta m(\vec{r}) + \\ &\quad 4\tilde{B} \int d^3 r (m(\vec{r}))^3 \delta m(\vec{r}) - \mu \int d^3 r h(\vec{r}) \delta m(\vec{r}) \stackrel{!}{=} 0. \end{aligned}$$

Um fortfahren zu können, integrieren wir den zweiten Term partiell. Dabei nehmen wir an, daß es keine Randterme gibt, daß also am Rand entweder $m(\vec{r})$ oder $\vec{\nabla}_r m(\vec{r})$ verschwindet. Man spricht hier von einer *Dirichletschen* bzw. *Neumannschen Randbedingung*. In diesem Fall ergibt sich dann

$$2\tilde{K} \int d^3 r \vec{\nabla}_r m(\vec{r}) \vec{\nabla}_r \delta m(\vec{r}) = -2\tilde{K} \int d^3 r \Delta m(\vec{r}) \delta m(\vec{r})$$

mit dem *Laplaceschen Operator* $\Delta := \vec{\nabla}^2$. Das Ergebnis dieser partiellen Integration ist, daß wir nun beide Integrale zu einem Integral zusammenfassen können, das dann verschwindet, wenn der Integrand verschwindet. Da die Variation aber beliebig angenommen wird, ist diese notwendige Bedingung auch hinreichend,

$$2\tilde{\alpha}m(\vec{r}) + 2\tilde{K}\Delta m(\vec{r}) + 4\tilde{B}(m(\vec{r}))^3 - \mu h(\vec{r}) \stackrel{!}{=} 0. \quad (11.8)$$

Um die nächsten Schritte etwas einfacher zu gestalten, führen wir eine Funktionalableitung ein. Diese Funktionalableitung läßt eine Funktion, die von einer bestimmten Anzahl von Ortsvektoren abhängt, auch von den Ortsvektoren abhängen, in deren Abhängigkeit die Funktion steht, nach der abgeleitet wird. Dabei braucht diese Funktionalableitung nicht wieder eine Funktion zu sein, sondern kann auch eine Distribution darstellen. Die Funktionalableitung einer Funktion nach eben dieser Funktion an einem anderen Ort liefert beispielsweise die Diracsche Deltafunktion,

$$\frac{\delta h(\vec{r})}{\delta h(\vec{r}')} = \delta(\vec{r} - \vec{r}'),$$

welche strenggenommen eine Distribution darstellt, da sie nur über eine Testfunktion, also die integrale Wirkung auf eine „echte“ Funktion erklärt ist. Die Funktionalableitung der Magnetisierung nach dem Magnetfeld ergibt

$$\frac{\delta m(\vec{r})}{\delta h(\vec{r}')} =: G(\vec{r}, \vec{r}'). \quad (11.9)$$

Damit ist die funktionale Abhängigkeit der Magnetisierung vom Magnetfeld gegeben als

$$m[h](\vec{r}) = m(\vec{r}, h(\vec{r})) + \int G(\vec{r}, \vec{r}')h(\vec{r}')d^3r' + \dots$$

Differenziert man daher Gleichung (11.8) funktional nach $h(\vec{r}')$, so ergibt sich

$$2\tilde{\alpha}\varepsilon G(\vec{r} - \vec{r}') - 2\tilde{K}\Delta_r G(\vec{r} - \vec{r}') + 12\tilde{B}m^2 G(\vec{r} - \vec{r}') = \mu\delta^3(\vec{r} - \vec{r}') \quad (11.10)$$

für $h = 0$. Zur Herleitung dieser Gleichung war Folgendes zu beachten:

- Wir können die Wirkung des Laplaceoperators von der Magnetisierung auf die Funktion G „abwälzen“, indem wir $m(\vec{r}) = \int \delta^3(\vec{r} - \vec{r}'')m(\vec{r}'')d^3r''$ schreiben. Dann ist $\Delta_r m(\vec{r}) = \int (\Delta_r \delta^3(\vec{r} - \vec{r}''))m(\vec{r}'')d^3r''$ und folglich

$$\begin{aligned} \frac{\delta(\Delta_r m(\vec{r}))}{\delta h(\vec{r}')} &= \int \Delta_r \delta^3(\vec{r} - \vec{r}'')G(\vec{r}'', \vec{r}')d^3r'' = \\ &= \int (\Delta_{r''} \delta^3(\vec{r} - \vec{r}''))G(\vec{r}'', \vec{r}')d^3r'' = \\ &= \int \delta(\vec{r} - \vec{r}'')\Delta_{r''} G(\vec{r}'', \vec{r}')d^3r'' = \Delta_r G(\vec{r}, \vec{r}'), \end{aligned}$$

wobei wir im vorletzten Schritt zweimal partiell integrierten.

- Die Deltadistribution auf der rechten Seite kommt entsprechend durch die funktionale Ableitung von

$$h(\vec{r}) = \int \delta(\vec{r} - \vec{r}'') h(\vec{r}'') d^3 r''$$

nach $h(\vec{r}')$ zustande.

- Da $m = m(\vec{r})$ für verschwindendes Magnetfeld konstant ist und ansonsten keine weiteren Ortsabhängigkeiten auftauchen, kann $G(\vec{r}, \vec{r}')$ nur von der Differenz $\vec{r} - \vec{r}'$ abhängen.

Erinnern wir uns noch, daß wir die entsprechende Gleichung in der Molekularfeldnäherung durch Fouriertransformation gelöst haben, so ist es naheliegend, dies auch hier zu versuchen,

$$\tilde{G}(\vec{q}) = \int G(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3 r, \quad G(\vec{r}) = \int \tilde{G}(\vec{q}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} \frac{d^3 q}{(2\pi)^3}.$$

Die Transformation liefert

$$\begin{aligned} 2\tilde{\alpha}\tilde{G}(\vec{q}) - 2\tilde{K}(-\vec{q}^2)G(\vec{q}) + 12\tilde{B}m^2\tilde{G}(\vec{q}) &= \mu \\ \Leftrightarrow \tilde{G}(\vec{q}) &= \frac{\mu}{2\tilde{K}q^2 + 12\tilde{B}m^2 + 2\tilde{\alpha}\varepsilon}. \end{aligned} \quad (11.11)$$

Für $T > T_C$ ist $m = 0$ und daher

$$\tilde{G}(\vec{q}) = \frac{\mu}{2\tilde{K}} \frac{1}{q^2 + \tilde{\alpha}\varepsilon/\tilde{K}} =: \frac{\mu}{2\tilde{K}} \frac{1}{q^2 + \kappa^2}. \quad (11.12)$$

Wie \tilde{G} ist auch G nach der Rücktransformation nur vom Betrag des Arguments abhängig, es ergibt sich die *Yukawa-Funktion*

$$G(\vec{r}) \sim \frac{1}{r} e^{-r/\xi} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{\xi^2} = \kappa^2 = \frac{\tilde{\alpha}\varepsilon}{\tilde{K}}. \quad (11.13)$$

Damit sind wir endlich wieder bei der Kohärenzlänge ξ angelangt. Im Fall $T < T_C$ müssen wir m^2 in ε entwickeln, was aber in niedrigster Ordnung proportional zu ε ist und mit dem anderen in ε linearen Term zusammengefaßt werden kann. Damit ändert sich zwar der Wert der Korrelationslänge, der funktionale Zusammenhang bleibt jedoch derselbe,

$$\tilde{G}(\vec{q}) \sim \frac{1}{q^2 + \kappa^2} \quad \Rightarrow \quad G(\vec{r}) \sim \frac{1}{r^{d-2}} e^{-r/\xi}$$

(d ist die Dimension). Gleichung (11.13) definiert einen weiteren kritischen Exponenten, $\xi \sim |\varepsilon|^{-1/2}$, allgemein

$$\xi \sim |\varepsilon|^{-\nu}.$$

ν wird *allgemeiner kritischer Exponent* genannt. Auch für $T = T_C$ läßt sich G bestimmen, wir erhalten $\tilde{G}(\vec{q}) \sim q^{-2}$ und $G(\vec{r}) \sim r^{-(d-2)}$, allgemein

$$\tilde{G}(\vec{q}) \sim q^{-2+\eta} \quad \text{für} \quad q \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad G(\vec{r}) \sim r^{-(d-2+\eta)} \quad \text{für} \quad r \rightarrow \infty.$$

11.4.3 Bemerkung zur geschichtlichen Entwicklung

Die Skalentheorie stammt ursprünglich aus der Hochenergiephysik, die mit relativistisch bewegten Teilchen arbeitet. Die Energie-Impuls-Beziehung für ein solches Teilchen ist gegeben als

$$E^2 = \vec{p}^2 c^2 + m^2 c^4.$$

Ist diese Gleichung erfüllt, so sagen wir, daß sich das Teilchen *auf der Massenschale* befindet. Dies muß aber nicht für alle Teilchen gegeben sein, beispielsweise nicht für solche Teilchen, die nur innerhalb eines Streuprozesses ausgetauscht werden und somit nicht nach außen in Erscheinung treten. Die Klein-Gordon-Gleichung

$$(\hbar^2 \square + m^2 c^4)\psi(x) = f(x)$$

beschreibt die Wellenfunktion $\psi(x)$ eines solchen Teilchens bei Anwesenheit einer Störfunktion $f(x)$. Diese Gleichung kann durch Fouriertransformation gelöst werden,

$$\psi(x) = \int \frac{d^4 p}{(2\pi)^4} e^{-ipx/\hbar} \psi(p), \quad f(x) = \int \frac{d^4 p}{(2\pi)^4} e^{ipx/\hbar} f(p),$$

und führt dann auf

$$(-E^2 + \vec{p}^2 c^2 + m^2 c^4)\psi(p) = f(p).$$

Verschwindet die Störfunktion, so liegt das Teilchen auf der Massenschale. Ist sie nichtverschwindend, so ist das nicht der Fall, wir können dann durch diesen Faktor dividieren und erhalten

$$\psi(p) = \frac{f(p)}{\vec{p}^2 c^2 + m^2 c^4 - E^2}.$$

Dieser Ausdruck ähnelt sehr der Fouriertransformierten der funktionalen Ableitung $G(q)$ in Gleichung (11.12), die mit der Kohärenzlänge in Verbindung steht. Für die Hochenergiephysik bedeutet dies: Erhöhen wir die Energie und erzeugen keine weiteren Teilchen mit höheren Massen, so ist $\vec{p}^2 c^2$ gegenüber $m^2 c^4$ dominant, und wir erhalten eine Wellenfunktion, deren Reichweite ξ nicht von der Masse der Teilchen abhängt und für eine periodische Störfunktion, d.h. eine ebene Welle und damit für $f(p) \approx \text{const}$ die Yukawa-Funktion enthält,

$$\psi(x) \sim \int \frac{dE}{2\pi} \frac{1}{\vec{x}^2} \exp\left(\frac{iE}{\hbar c}(|\vec{x}| - ct)\right).$$

11.5 Die Renormierungstheorie

Was für Konsequenzen ergeben sich daraus, daß für $|\varepsilon| \rightarrow 0$ die Kohärenzlänge beliebig groß wird? Auch wenn der im Folgenden zu beschreibende Effekt dort nicht auftritt, betrachten wir der Anschaulichkeit halber einen eindimensionalen Kristall (Abbildung 11.3). Wird die Kohärenzlänge ξ groß gegen die typische Reichweite g der Wechselwirkung, so kommt es nicht mehr auf die Gitterstruktur im einzelnen an (man beachte jedoch, daß die Lage der Curietemperatur T_C sehr wohl von den Details der Wechselwirkung abhängt).

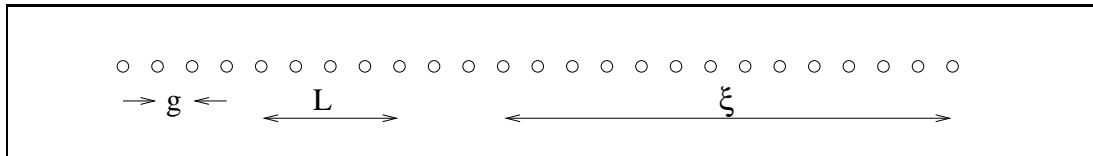


Abb. 11.3 Eindimensionales Gitter und Kohärenzlänge

Vergrößern wir also ξ , indem wir die Temperatur des Systems näher an T_C herantreiben, so müßte sich für die Spins einer Zelle L ein gemeinsamer Parameter $\tilde{\sigma}$ finden lassen, der dann allerdings kein Spin mehr ist, da er auch andere Werte als ± 1 annehmen kann. Für die Situation $g \ll L = \lambda g \ll \xi$ ergibt sich dann eine neue Hamiltonsche Funktion,

$$\mathcal{H}' = \sum_{i \neq j} \tilde{J}_{ij} \tilde{\sigma}_i \tilde{\sigma}_j - \mu \sum_i \tilde{h}_i \tilde{\sigma}_i. \tag{11.14}$$

Wir reskalieren nun alle auftretenden Größen mit dem Parameter λ und beginnen dabei mit der Kohärenzlänge, für die wir verlangen, daß sie in den neuen Einheiten ihren Wert nicht ändert,

$$\xi(\tilde{\varepsilon}) = \frac{\xi(\varepsilon)}{\lambda}. \tag{11.15}$$

Damit diese Gleichung erfüllt ist, muß sich die Temperatur natürlich entsprechend ändern. Wir setzen $\tilde{\varepsilon} = \lambda^x \varepsilon$ und wissen, daß $\xi(\varepsilon) \sim |\varepsilon|^{-\nu}$ ist, folglich erhalten wir

$$\xi(\tilde{\varepsilon}) = |\tilde{\varepsilon}|^{-\nu} = \lambda^{-x\nu} |\varepsilon|^{-\nu} \stackrel{!}{=} \lambda^{-1} |\varepsilon|^{-\nu} \sim \lambda^{-1} \xi(\varepsilon) \Rightarrow x\nu = 1.$$

Energiewerte sollen ebenfalls erhalten bleiben, daher müssen die entsprechenden Energiedichten mit einem Volumenfaktor skaliert werden (auch als Ähnlichkeitstransformation bezeichnet), so für die freie Energiedichte

$$a(\tilde{\varepsilon}, \tilde{h}) = \lambda^d a(\varepsilon, h) + \text{const.} \tag{11.16}$$

Setzt man für das Magnetfeld $\tilde{h} = \lambda^y h$ an und vergleicht mit Gleichung (11.4), so ergibt sich $\alpha_\varepsilon = x/d$ und $\alpha_h = y/d$. Wir können fortfahren und mit Hilfe dieser zwei Parameter den kritischen Exponenten α der spezifischen Wärme bestimmen, um ihn mit der Landauschen Theorie zu vergleichen. Wir erhalten

$$\alpha = \frac{2\alpha_\varepsilon - 1}{\alpha_\varepsilon} = 2 - \frac{1}{\alpha_\varepsilon} = 2 - \frac{d}{x} = 2 - d\nu \Leftrightarrow d\nu = 2 - \alpha. \tag{11.17}$$

11.5.1 Die Wilsonsche Vermutung

Hier schließt sich zunächst der Kreis, denn die Landausche Theorie ergab $\alpha = 0$ und $\nu = 1/2$. Wir können diese Theorie also nur für $d = 4$, also im vierdimensionalen Raum, für die Skalentransformation nutzen. Um auch in anderen Dimensionen arbeiten zu können, müssen wir eine geeignetere Theorie entwickeln. Eine Vorstellung davon, wie eine solche Theorie aussehen könnte, können wir uns an einem Isingmodell machen, das wir binär vergrößern,

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta \mathcal{H}(\{\sigma_i\})} = \sum_{\sigma_2, \sigma_4, \sigma_6, \dots} \sum_{\sigma_1, \sigma_3, \sigma_5, \dots} e^{-\beta \mathcal{H}(\{\sigma_i\})} = \\ &= \sum_{\sigma_2, \sigma_4, \sigma_6, \dots} e^{-\beta \mathcal{H}'(\beta, \sigma_2, \sigma_4, \sigma_6, \dots) + \text{const.}} \end{aligned}$$

Die Transformation von einem zum nächsten Hamiltonfunktion heißt *Renormierung*. Auch wenn die Definition immer neuer Hamiltonfunktionen nach diesem Prinzip möglich ist, fragt sich natürlich, ob die Folge

$$\mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}' \rightarrow \mathcal{H}'' \rightarrow \mathcal{H}''' \rightarrow \dots$$

einen Sinn macht. Diese Frage stellt sich schon deshalb, weil bereits \mathcal{H}' kein Isingmodell mehr beschreibt. Durch die Zusammenfassung von 2^d Punkten zu einem führt zu neuen effektiven Wechselwirkungen, die sich nicht mehr als Zweikörperwechselwirkungen (bzw. Zweispinwechselwirkungen) beschreiben lassen (vgl. Abbildung 11.4).

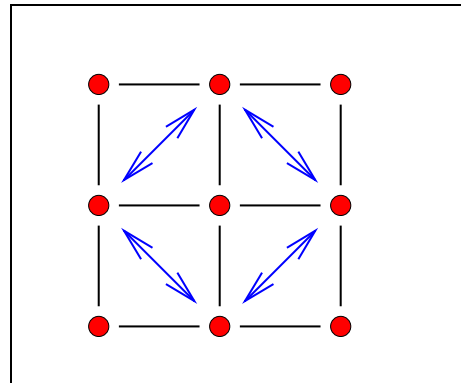


Abb. 11.4 Mehrkörperwechselwirkung

Wilson's Vermutung ist nun, daß die Folge der Hamiltonfunktionen für $T \rightarrow T_C$ und $h = 0$ gegen *einen* Grenzwert konvergiert. Die Schwierigkeiten mit der Dimension umgeht man, indem man für vier Dimensionen im Isingmodell arbeitet und für Dimensionen kleiner als vier in eine Störungsreihe entwickelt („... obwohl ich weder weiß, was eine 3.9 dimensionale Welt ist noch, ob Eins einen genügend kleinen Entwicklungsparameter abgibt“).

11.5.2 Orts- und Impulsraumrenormierung

Wir wollen den Renormierungsschritt noch einen Schritt weiter schematisieren. x_1 und x_2 seien zwei hochdimensionale Vektoren der Dimensionen N_1 und N_2 , die zusammengenommen die Orte, Impulse und Spins aller beteiligten Teilchen enthalten. Die Hamiltonfunktion ist eine Funktion dieser Vektoren, $\mathcal{H} = \mathcal{H}(x_1, x_2)$, die Zustandssumme läßt sich aufstellen und die Integration über x_2 symbolisch ausführen (wir sprechen vom „Wegspuren“ des Anteils x_2),

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(N) &= \int d^{N_1} x_1 d^{N_2} x_2 e^{-\beta \mathcal{H}(x_1, x_2)} = \int d^{N_1} x_1 e^{-\beta A - \beta \mathcal{H}'(x_1)} \\ &\text{mit } e^{-\beta A - \beta \mathcal{H}'(x_1)} = \int d^{N_2} x_2 e^{-\beta \mathcal{H}(x_1, x_2)}. \end{aligned} \quad (11.18)$$

Dieses Schema erfordert vor dem Integrationsschritt eine Aufteilung der Koordinaten auf x_1 und x_2 . Diese Aufteilung soll nach dem Prinzip erfolgen, daß man das Verhalten für große Abstände in der nächsthöheren Stufe wiederfindet, während die kurzreichweitigen Wechselwirkungen untergehen.

Bei der *Ortsraumrenormierung* kann beispielsweise so vorgegangen werden, daß über jeden zweiten Gitterpunkt integriert wird. Für die in Abbildung 11.5 dargestellte Situation ist dann die Kohärenzlänge um einen Faktor $1/\sqrt{2}$ kleiner. Zur *Impulsraumrenormierung* gelangt man über eine Fouriertransformation. Ihr Vorteil gegenüber der Ortsraumrenormierung ist das Arbeiten im Kontinuum. So können infinitesimal kleine Abschnitte „weggespurt“ werden, was es uns ermöglicht, Differentialgleichungen für das Vorgehen aufzustellen. Der Nachteil: Es gibt kein Modell dafür, kein Isingmodell für den Impulsraum.

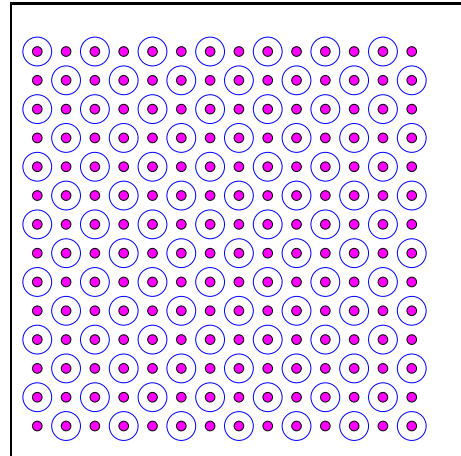


Abb. 11.5 Ortsraumrenormierung

„Weggespurt“ werden sollten im Impulsraum zunächst die großen Wellenzahlwerte, da diese für die kurzreichweitigen Fluktuationen verantwortlich sind. Wie bereits oben erwähnt, bildet der Spin eine Besonderheit. Besitzt er für das Startgitter bezüglich einer beliebig gelegten Meßrichtung zwei wohldefinierte Einstellungen ± 1 , so treten im ersten Renormierungsschritt bereits zusammengesetzte Werte hinzu, und dieser Prozeß setzt sich durch den gesamten Renormierungsvorgang hindurch fort, so daß das „Potential“, das wir im Spinraum für das Ausgangsgitter als die Kombination zweier Deltadistributionen bei ± 1 angeben konnten, immer mehr verschmiert und schließlich durch eine kontinuierliche Kurve angenähert werden kann, die so etwas wie die makroskopische Polarisationsdichte beschreibt.

11.5.3 Beispiel des eindimensionalen Isingmodells

Wir wollen die Transformation an einem eindimensionalen Isingmodell veranschaulichen. Ausgangshamiltonfunktion ist

$$\mathcal{H} = - \sum_j J \sigma_j \sigma_{j+1} - \sum_j \mu h \sigma_j.$$

Wir teilen die Summen in Summanden mit geradem und ungeradem j auf und bereiten damit die spätere Auftrennung vor,

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= - \sum_i J \sigma_{2i} \sigma_{2i+1} - \sum_i J \sigma_{2i+1} \sigma_{2i+2} + \\ &\quad - \sum_i \mu h \sigma_{2i+1} - \frac{1}{2} \sum_i \mu h (\sigma_{2i} + \sigma_{2i+2}) = \\ &= - \sum_i \left\{ J (\sigma_{2i} \sigma_{2i+1} + \sigma_{2i+1} \sigma_{2i+2}) + \mu h \left(\sigma_{2i+1} + \frac{1}{2} (\sigma_{2i} + \sigma_{2i+2}) \right) \right\}. \end{aligned}$$

Die Zustandssumme ist entsprechend

$$\mathcal{Z}(N, J, h) = \sum_{\{\sigma_{2i}\}} \sum_{\{\sigma_{2i+1}\}} \prod_i \exp \left(\beta J (\sigma_{2i} \sigma_{2i+1} + \sigma_{2i+1} \sigma_{2i+2}) + \beta \mu h \left(\sigma_{2i+1} + \frac{1}{2} (\sigma_{2i} + \sigma_{2i+2}) \right) \right).$$

Als nächstes soll die Summe über σ_{2i+1} ausgeführt werden. Dazu benutzen wir eine Methodik für die Behandlung der Summen, die bereits in Abschnitt 7.5 benutzt wurde und hier allgemein aufgeschrieben werden soll,

$$\begin{aligned} \sum_{\{n_i\}} \prod_{i=1}^N f(n_i) &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \sum_{n_N} f(n_1) f(n_2) \cdots f(n_N) = \\ &= \sum_{n_1} f(n_1) \sum_{n_2} f(n_2) \cdots \sum_{n_N} f(n_N) = \prod_{i=1}^N \sum_n f(n). \end{aligned}$$

In unserem Fall tritt σ_{2i+1} an die Stelle von n_i bzw. σ and die Stelle von n , und dieses nimmt lediglich die beiden Werte ± 1 an. Wir erhalten damit, in den dimensionslosen Größen $I = \beta J$ und $b = \beta \mu h$ geschrieben,

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(N, I, b) &= \sum_{\{\sigma_{2i}\}} \prod_i \exp \left(\frac{1}{2} b (\sigma_{2i} + \sigma_{2i+2}) \right) \times \\ &\quad \times \left\{ \exp (I (\sigma_{2i} + \sigma_{2i+2}) + \beta \mu h) + \exp (-I (\sigma_{2i} + \sigma_{2i+2}) - b) \right\} = \\ &= \sum_{\{\sigma_{2i}\}} \prod_i 2 \cosh (I (\sigma_{2i} + \sigma_{2i+2}) + b) \exp \left(\frac{1}{2} b (\sigma_{2i} + \sigma_{2i+2}) \right). \end{aligned}$$

Nächstes Ziel ist es, den Term hinter dem Produktzeichen in eine Exponentialfunktion der Art

$$\exp \left(A + I' \sigma_{2i} \sigma_{2i+2} + \frac{1}{2} b' (\sigma_{2i} + \sigma_{2i+2}) \right)$$

umzuformen. Dies ist möglich, denn da $\sigma_{2i} + \sigma_{2i+2}$ drei Werte, nämlich ± 2 und 0 annehmen kann, können wir einen Koeffizientenvergleich anstellen, um die drei neuen und unbekanntenen, dimensionslosen Parameter A , I' und b' zu ermitteln,

$$e^{A+I'\pm b'} = 2 \cosh(\pm 2\beta J + \beta \mu h) e^{\pm \beta \mu h}, \quad e^{A-I'} = 2 \cosh b,$$

und es ergibt sich daraus

$$\begin{aligned} e^{2b'} &= \frac{\cosh(2\beta J + \beta \mu h)}{\cosh(-2\beta J + \beta \mu h)} e^{2\beta \mu h}, \\ e^{4I'} &= \frac{\cosh(2\beta J + \beta \mu h) \cosh(-2\beta J + \beta \mu h)}{\cosh^2 b}, \\ e^{4A} &= 16 \cosh(2\beta J + \beta \mu h) \cosh(-\beta J + \beta \mu h) \cosh^2 b. \end{aligned}$$

Setzt man schließlich den Ausdruck in den neuen Parametern ein, so ergibt sich

$$\mathcal{Z}(N, I, b) = e^{NA/2} \mathcal{Z}(N/2, I', b').$$

Diese Gleichung, logarithmiert und durch N dividiert, liefert die freie Energie pro Teilchen,

$$-\beta a(I, b) = \frac{A}{2} - \frac{1}{2} \beta a(I', b'). \tag{11.19}$$

11.5.4 Fixpunkt und Konvergenz

Besonders die letzte Gleichung des Beispiels ist interessant, stellt sie doch einen Zusammenhang zwischen den freien Energien der Systeme aufeinanderfolgender Renormierungsstufen her, die wir nun allgemeiner schreiben wollen als

$$a((\mathcal{H})) = a^{(0)} + \frac{1}{2} a((\mathcal{H}')). \tag{11.20}$$

Beachte dazu:

- Doppelklammern bedeuten „beschrieben durch“.
- Der Faktor $1/2$ hängt mit der Art der gewählten Transformation (in diesem Fall einer Halbierung der Punktezahl) zusammen.

Wir nennen solche Transformationen *Renormierungstransformationen*. Sie bilden eine Halbgruppe, denn es existiert ein neutrales Element (keine Reduktion des Systems, $\mathcal{H}' = \mathcal{H}$), sie gehorchen einem Assoziativgesetz und sind in sich geschlossen (d.h. zwei solcher Transformationen hintereinander lassen sich durch eine einzige Transformation ausdrücken), aber es existiert kein inverses Element, also keine Umkehrung eines Renormierungsschrittes, was klar ist, da bei der Renormierung Information über die kurzreichweitige Wechselwirkung verloren geht.

Machen wir die Annahme, daß das kritische Verhalten (also das Verhalten an der kritischen Temperatur) nur an $a((\mathcal{H}'))$, nicht aber an $a^{(0)}$ „vererbt“ wird, so können wir hoffen, daß die Folge

$$\mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}' \rightarrow \mathcal{H}'' \rightarrow \mathcal{H}''' \rightarrow \dots$$

gegen eine Hamiltonfunktion $H^{(\infty)}$ konvergiert. In welchem Sinne diese Konvergenz zu verstehen ist, ist indes mathematisch noch nicht geklärt. Es wäre eine lohnenswerte Aufgabe, diese (wie das Experiment zeigt) physikalisch sinnvolle Theorie auf solide mathematische Fundamente zu stellen. Man kann sich die Konvergenz aber in etwa vorstellen, wenn man die Hamiltonfunktion durch die in ihr enthaltenen Parameter (im Beispiel I und b) charakterisiert und wie in Abbildung 11.6 angedeutet in einem entsprechenden Parameterraum darstellt.

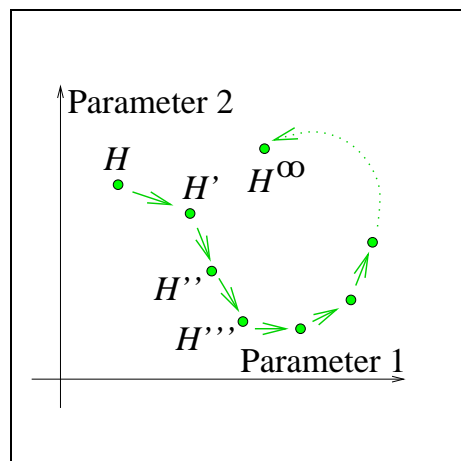


Abb. 11.6 Konvergenz der Renormierung

Wir können schließlich das *Prinzip der Universalität* aufstellen:

Alle Ausgangshamiltonfunktionen, die in denselben Fixpunkt transformiert werden, zeigen das gleiche kritische Verhalten.

Untersuchen wir nun die Umgebung des Fixpunktes, so ist nicht zu erwarten, daß alle Hamiltonfunktionen, die sich in einer solchen Umgebung befinden, auch wirklich in diesem Fixpunkt landen. Wir können aber $\mathcal{H}^{(n)} = \mathcal{H}^{(\infty)} + \Delta$ ansetzen, wobei Δ ein Operator ist, der im Sinne einer nicht definierten Norm „klein“ ist. Ist T eine Renormierungstransformation, so gilt

$$\mathcal{H}^{(n)} = \mathcal{H}^{(\infty)} + \Delta \quad \Rightarrow \quad \mathcal{H}^{(n+1)} = T(\mathcal{H}^{(n)}) = T(\mathcal{H}^{(\infty)} + \Delta). \quad (11.21)$$

Möglicherweise können wir dann in Δ entwickeln und als zweiten Term eine lineare Abbildung in Δ erhalten, während wir für den ersten Term die Fixpunkteigenschaft ausnutzen können,

$$\mathcal{H}^{(n+1)} \approx T(\mathcal{H}^{(\infty)}) + \mathcal{L}(\Delta) = \mathcal{H}^{(\infty)} + \mathcal{L}(\Delta). \quad (11.22)$$

Die Renormierungstransformation wirkt also linear auf Δ , was uns zu einem weiteren Schritt veranlassen könnte, nämlich dem, Δ in Eigenfunktionen von \mathcal{L} zu entwickeln. δ_i seien diese Eigenfunktionen, die nicht normiert sein sollen, sondern mit dem relativen Anteil an Δ gewichtet seien, während λ_i die zugehörigen Eigenwerte sind,

$$\Delta = \sum_i \delta_i, \quad \mathcal{L}(\Delta) = \sum_i \lambda_i \delta_i. \quad (11.23)$$

So erhält man

$$\mathcal{H}^{(n+1)} \approx \mathcal{H}^{(\infty)} + \sum_i \lambda_i \delta_i \quad \Rightarrow \quad \mathcal{H}^{(n+k)} \approx \mathcal{H}^{(\infty)} + \sum_i (\lambda_i)^k \delta_i. \quad (11.24)$$

Die so konstruierte Folge konvergiert nur dann gegen den Fixpunkt $\mathcal{H}^{(\infty)}$, wenn in *allen* Fällen, in denen $|\lambda_i| \geq 1$ ist, die zugehörige Eigenfunktion identisch verschwindet. Diese Eigenfunktionen heißen *relevant*, im Gegensatz zu den *irrelevanten Eigenfunktionen* δ_i mit $|\lambda_i| < 1$. Es gibt in der Tat Modelle, in denen die relevanten Eigenfunktionen nicht verschwinden. Solche Modelle konvergieren dann nicht gegen den anvisierten Fixpunkt $\mathcal{H}^{(\infty)}$.

11.5.5 Herleitung der Skalenhypothese

Stellen wir uns vor, daß wir ein nichtverschwindendes Magnetfeld gegeben haben. Dann laufen wir nicht genau auf der Konvergenzkurve und verfehlen somit den Fixpunkt. Das bedeutet nach dem Vorangesagten aber, daß es mindestens eine relevante Eigenfunktion δ_i gibt, die vom Magnetfeld h abhängt. Uns soll hier nur die Eigenfunktion mit dem betragsgrößten Eigenwert λ_h interessieren,

die wir mit δ_h bezeichnen wollen. $\mathcal{H}^{(n)}$ sei nun bereits so nahe am Fixpunkt, daß wir die Renormierungstransformation linearisieren können. Dann gilt

$$\mathcal{H}^{(n+k)} \approx \mathcal{H}^{(\infty)} + (\lambda_h)^k \delta_h + \dots$$

während weitere Terme, welche durch die Punkte angedeutet sind, für hohe Werte von k gegenüber dem führenden Term zu vernachlässigen sind. Wir dürfen k allerdings nicht so groß wählen, daß wir wieder aus dem linearen Bereich herausgeraten. Nehmen wir nun an, daß wir δ_h in h entwickeln können und beachten wir, daß die führenden Beiträge linear in h sein müssen, so ergibt sich

$$\delta_h = h \tilde{\delta}_h \Rightarrow \mathcal{H}^{(n+k)} \approx \mathcal{H}^{(\infty)} + (\lambda_h)^k h \tilde{\delta}_h.$$

Dasselbe können wir für ε vollziehen,

$$\mathcal{H}^{(n+k)} \approx \mathcal{H}^{(\infty)} + (\lambda_\varepsilon)^k \varepsilon \tilde{\delta}_\varepsilon.$$

Verwenden wir Gleichung (11.20) k -fach hintereinander, so erhalten wir eine Beziehung für die freien Energien zu $\mathcal{H}^{(n)}$ und $\mathcal{H}^{(n+k)}$,

$$a((\mathcal{H}^{(n)})) = a^{(n)} + \frac{1}{2} a^{(n+1)} + \dots + \frac{1}{a^k} a((\mathcal{H}^{(n+k)})).$$

Nur der letzte Term auf der rechten Seite ist wie die linke Seite singulär. Nur diese wollen wir vergleichen. Statt der Hamiltonfunktionen setzen wir die entsprechenden Parameter ein und erhalten

$$a_s(\varepsilon, h) = \frac{1}{a^k} a_s((\lambda_\varepsilon)^k \varepsilon, (\lambda_h)^k h) \Leftrightarrow 2^k a_s(\varepsilon, h) = a_s((\lambda_\varepsilon)^k \varepsilon, (\lambda_h)^k h)$$

(der Index s steht für „singulär“). Wir setzen nun $\lambda = 2^k$ und erhalten

$$k = \frac{\ln \lambda}{\ln 2}, \Rightarrow (\lambda_\varepsilon)^k = \lambda^{\ln \lambda_\varepsilon / \ln 2}, \quad (\lambda_h)^k = \lambda^{\ln \lambda_h / \ln 2}$$

und damit

$$\lambda a_s(\varepsilon, h) = a_s\left(\lambda^{\ln \lambda_\varepsilon / \ln 2}, \lambda^{\ln \lambda_h / \ln 2}\right).$$

Die Identifizierung

$$\alpha_\varepsilon = \frac{\ln \lambda_\varepsilon}{\ln 2}, \quad \alpha_h = \frac{\ln \lambda_h}{\ln 2}$$

führt uns schließlich auf die zentrale Gleichung (11.4) der Skalenhypothese.

11.5.6 Abschließende Bemerkungen

Mit Hilfe der Renormierungstheorie kann man also auf eine noch tiefere Ebene als die der Skalenhypothese gelangen. Der Nachteil dieser Theorie ist, daß sich für fast kein System tatsächlich der Fixpunkt bzw. seine Parameter bestimmen lassen. Während man für ein vierdimensionales System in der Regel den Fixpunkt genau kennt, gibt es für andere Systeme gewissermaßen zwei „Fixpunkte“: den „alten“ aus der vierdimensionalen Rechnung und einen „neuen“, dessen Lage i.a. unbekannt ist. Schön ist jedoch, daß man trotz dieser Unwissenheit um diesen unbekanntem Fixpunkt entwickeln kann und Rechnungen für die Umgebung dieses Fixpunktes anstellen kann, ohne wissen zu müssen, wo er nun tatsächlich liegt.

Stichwortverzeichnis

abgeschlossenes System	Seite 11
adiabatische Kompressibilität κ_S	Seite 16
allgemeiner kritischer Exponent	Seite 133
angeglichenes Feld	Seite 123
Äquivalenzklassen des Zustandsraumes	Seite 10
Arbeit, mechanische	Seite 7
barometrische Höhenformel	Seite 57
Besetzungszahl	Seite 104
Besetzungszahldarstellung	Seite 79
Bewegungsgleichung, Heisenbergsche	Seite 78
Bewegungsgleichungen, Hamiltonsche	Seite 37
Boltzmannabzählung, korrekte	Seite 49
Boltzmannsches Gesetz, Stephan-	Seite 93
Boltzmannverteilung	Seite 80
Bosefunktion $b(\varepsilon)$	Seite 80
Bosekondensation	Seite 98
Boson, Bosoneigenfunktion	Seite 79
Brownsche Bewegung	Seite 36
chemisches Potential μ	Seite 23
Clausius-Clapeyron-Formel	Seite 29
Cluster	Seite 68
Clusterentwicklung (Mayerentwicklung)	Seite 70
Clustersumme	Seite 69
Curiesches Gesetz	Seite 67
Curie-Temperatur T_C	Seite 113
Curie-Weißsches Gesetz	Seite 118
Dampfdruckkurve	Seite 29
de Broglie-Wellenlänge λ , thermische	Seiten 55, 88
Debyesche Energie ε_D	Seite 96
Debyesche Funktion $D(x)$	Seite 97
Debyesche Temperatur T_D	Seite 97
Debyesches Modell der Phononen	Seite 96
Dichteoperator (= Dichtematrix) $\hat{\rho}$	Seite 73
Dichteverteilung (kanonische, großkanonische)	Seite 75
Differential (vollständiges, totales)	Seite 6
Dirichletsche Randbedingung	Seite 131
Distribution	Seite 132
dritter Hauptsatz der Thermodynamik	Seite 23
Druck p	Seite 15
Druck, osmotischer	Seite 24
dyadisches Produkt	Seite 72
Eigenfunktion (relevante, irrelevante)	Seite 140
Eigensystem, Eigenvektor, Eigenwert	Seite 74
Einsoperator	Seite 72

<i>U. Brandt</i>	Seite 143
Einsteinsches Modell der Phononen	Seite 95
Einteilchenzustandsdichte	Seiten 84, 93
Elektronenspin	Seite 82
endotherme Reaktion	Seite 34
Energie A , Helmholtzsche freie	Seite 21
Energie U , innere	Seiten 7, 19
Ensemble (mikro-, klein- und großkanonisches)	Seite 31
Enthalpie H	Seiten 9, 21
Enthalpie G , freie (Gibbs'sches Potential)	Seite 22
Entropie S	Seite 11
erster Hauptsatz der Thermodynamik	Seiten 7, 10
Erwartungswert eines Operators	Seite 72
exotherme Reaktion	Seite 34
Expansionskoeffizient α , thermischer	Seite 16
Exponent, allgemeiner kritischer	Seite 133
Exponent, kritischer	Seite 124
extensive Größe	Seite 23
Feld, angeglichenes	Seite 123
Fermienergie ε_F	Seite 83
Fermifunktion $f(\varepsilon)$	Seite 80
Fermion, Fermioneigenfunktion	Seite 79
Fermitemperatur T_F	Seite 84
Fermiwellenzahl k_F	Seite 83
Fixpunkt	Seite 140
Fockraum (Produkttraum) \mathbb{H}	Seite 71
freie Energie A , Helmholtzsche	Seite 21
freie Energie des Ising-Modells	Seite 108
freie Enthalpie G (Gibbs'sches Potential)	Seite 22
Fugazität z	Seite 59
Funktional	Seiten 61, 131
Funktional, storisches	Seite 66
Gay-Lussacsches Experiment	Seite 9
Gibbs'scher Parameter	Seite 68
Gibbs'sches Paradoxon	Seite 48
Gibbs'sches Potential G (freie Enthalpie)	Seite 22
Ginzburg-Landausche Theorie	Seite 104
Gittergasmodell	Seite 104
Gleichverteilungssatz	Seite 48
großkanonische Dichteverteilung	Seite 75
großkanonische Zustandssumme \mathcal{Z}	Seiten 59, 79
großkanonisches Potential Ω	Seite 23
gyromagnetisches Verhältnis	Seite 82
Hamiltonoperator \hat{H}	Seite 74
Hamiltonsche Bewegungsgleichungen	Seite 37
harmonischer Oszillator, eindimensionaler	Seite 41

Hauptsatz der Thermodynamik, erster	Seiten 7, 10
Hauptsatz der Thermodynamik, zweiter	Seite 12
Hauptsatz der Thermodynamik, dritter	Seite 23
Heisenberg-Modell	Seite 106
Heisenbergsche Bewegungsgleichung	Seite 78
Helium-4-Gas	Seite 97
Helmholtzsche freie Energie A	Seite 21
Hilbertraum \mathbb{H}_1	Seite 71
Höhenformel, barometrische	Seite 57
Hohlraumstrahler, schwarzer	Seite 94
homogene Funktion	Seite 23
homogene Funktion, verallgemeinerte	Seite 127
identisch verteilte Phasenraumpunkte	Seite 40
Impulsraumrenormierung	Seite 137
Innenraum $\Sigma(E)$ eines Zustandsbereiches	Seite 41
innere Energie U	Seiten 7, 19
Integrabilitätsbedingung	Seite 6
integrierender Faktor	Seite 14
intensive Größe	Seite 23
irrelevante Eigenfunktion	Seite 140
irreversible Zustandsänderung	Seite 10
Ising-Modell	Seite 106
isotherme Kompressibilität κ_T	Seite 16
Jensensche Ungleichung	Seite 76
Joule-Thompson-Koeffizient	Seite 19
Joule-Thompson-Versuch	Seite 18
kanonische Dichteverteilung	Seite 75
kanonische Zustandssumme Q_N	Seite 50
kanonisches Ensemble, (klein-)	Seite 36
Kleinheitsparameter	Seite 24
(klein)kanonisches Ensemble	Seite 36
Koeistenzkurve	Seite 119
Kohärenzlänge ξ	Seite 122
Kompressibilität κ_S , adiabatische	Seite 16
Kompressibilität κ_T , isotherme	Seite 16
Kondensation von Bosonen	Seite 98
Konfigurationsintegral	Seiten 55, 68, 104
Konstituenten (Reaktionspartner)	Seite 32
Kontinuitätsgleichung	Seite 38
Konvergenz, schwache	Seite 41
korrekte Boltzmannabzählung	Seite 49
Korrelationsfunktion	Seite 120
kritische Temperatur T_c	Seite 30
kritischer Exponent	Seite 124
kritischer Exponent, allgemeiner	Seite 133

<i>U. Brandt</i>	Seite 145
Lagrangescher Multiplikator	Seite 61
Landausche Theorie der Phasenübergänge	Seite 104
Langevinsche Funktion	Seite 67
Laplace-Transformierte	Seite 52
Laplacescher Operator Δ	Seite 131
latente Wärme	Seite 29
le Chateliersches Prinzip	Seite 34
Legendre-Transformation	Seite 35
Liouvillescher Satz	Seite 38
Löslichkeitsprodukt	Seite 33
Magnetfeld h	Seiten 66, 106
magnetisches Moment	Seiten 66, 106
Magnetisierung M	Seiten 57, 66, 107
Magnetisierung, spontane	Seite 110
Magnetisierungsdichte m	Seite 103
makroskopische Systeme	Seite 71
Massenschalenbedingung	Seite 134
Massenwirkungsgesetz	Seite 33
Maxwellkonstruktion	Seite 31
Maxwellrelationen	Seite 22
Mayerentwicklung (Clusterentwicklung)	Seite 70
Meßgröße, makroskopische	Seite 36
mikrokanonisches Ensemble	Seite 36
Mittelwert einer Meßgröße	Seite 39
Molekularfeldnäherung	Seite 112
Multiplikator, Lagrangescher	Seite 61
Nebenbedingungen, Anfügen von	Seite 61
Neumannsche Randbedingung	Seite 131
Neutronenstern	Seite 92
Nullfeldsuszeptibilität	Seite 118
Operator	Seite 72
Ordnungsparameter	Seite 123
Orthogonaldarstellung eines Operators	Seite 74
Orthonormalsystem, Orthonormalität	Seite 72
Ortsraumrenormierung	Seite 137
osmotischer Druck	Seite 24
Phase, thermodynamische	Seite 27
Phasenraum	Seite 36
Phasenraumordnung	Seite 49
Phasenübergang, stetiger	Seite 31
Phasenübergang erster Ordnung	Seite 31
Phasenübergänge, Landausche Theorie der	Seite 104
Phononen	Seite 95
Photonen	Seite 93
Poissonklammern	Seite 38

Seite 146 *Thermodynamik*

polylogarithmische Funktion $\text{Li}_\nu(z)$	Seite 81
Pomerančuk-Effekt	Seite 29
Potentiale, thermodynamische	Seite 19
Prinzip des steilsten Anstiegs	Seite 51
Prinzip der Universalität	Seite 140
Produktbasis	Seite 73
Produktraum (Fockraum) \mathbb{H}	Seite 71
quadratische Schwankung einer Meßgröße	Seite 39
Randbedingung (Dirichletsche, Neumannsche)	Seite 131
Reaktionspartner (Konstituenten)	Seite 32
Reaktionszahlen	Seite 32
reduzierte Temperatur ε	Seite 123
reduzierte Verteilung	Seite 40
reiner Zustand	Seite 75
relevante Eigenfunktion	Seite 140
Renormierung	Seite 136
Renormierung (Orts-, Impulsraum-)	Seite 137
Renormierungstheorie	Seite 104
Renormierungstransformation	Seite 139
reversible Zustandsänderung	Seite 10
Riemannsche Zetafunktion $\zeta(\nu)$	Seite 81
schwache Konvergenz	Seite 41
schwarzes Loch	Seite 92
Skalarprodukt im Hilbertraum	Seite 71
Skalenhypothese	Seite 126
Slaterdeterminante	Seite 79
Spektralverteilung eines Hohlraumstrahlers	Seite 93
spezifische Wärme C	Seite 7
spezifische Wärme bei konstantem Druck C_p	Seite 8
spezifische Wärme bei konstantem Volumen C_V	Seite 8
Spin (Elektronen-)	Seiten 82, 106
Spinfrustration	Seite 107
spontane Magnetisierung	Seite 110
stationäre Verteilung	Seite 38
statistisch unabhängige Phasenraumpunkte	Seite 40
steilsten Anstiegs, Prinzip des	Seite 51
Stephan-Boltzmannsches Gesetz	Seite 93
stetiger Phasenübergang	Seite 31
storisches Funktional	Seite 66
Supraleiter	Seite 118
Suszeptibilität χ	Seiten 67, 108
Suszeptibilität, Nullfeld-	Seite 118
Symmetriebrechung, spontane	Seite 124
System, thermisch isoliertes	Seite 7
Systeme im Gleichgewicht	Seite 6

U. Brandt Seite 147

TdS-Gleichungen **Seiten 16, 17**

Teilchendichte Seite 83

Teilchenzahl N Seiten 22, 107

Teilchendichte Seite 107

Teilchenzahloperator \hat{N} Seite 74

Temperatur T Seite 11

Temperatur T_c , kritische Seite 30

Temperatur ε , reduzierte Seite 123

thermisch isoliertes System Seite 7

thermische de Broglie-Wellenlänge λ Seiten 55, 88

thermischer Expansionskoeffizient α Seite 16

thermodynamische Potentiale Seite 19

totales Differential Seite 6

Transpositionsoperator Seite 78

Übergangswahrscheinlichkeit **Seite 74**

Universalität, Prinzip der Seite 140

universelle Funktion Seite 6

van der Waals'sches Gas **Seite 29**

van der Waals'sche Zustandsgleichung Seite 29

Variation Seite 131

verallgemeinerte homogene Funktion Seite 127

Verschiebungsgesetz, Wiensches Seite 94

Verteilung, reduzierte Seite 40

Verteilungsfunktion Seite 37

Virialentwicklung Seite 109

Virialkoeffizient Seite 70

vollständiges Differential Seite 6

Vollständigkeit Seite 72

von Neumannsche Gleichung Seite 78

Wahrscheinlichkeit **Seite 72**

Wahrscheinlichkeitsstrom Seite 37

Wahrscheinlichkeitsverteilung Seite 37

Wärme, latente Seite 29

Wärme, spezifische Seiten 7, 8

Wärmekraftmaschine Seite 12

Wärmeleitung Seite 11

Wärmemenge dQ Seite 11

Wärmepumpe Seite 13

Wärmetönung Seite 33

weißer Zwergstern Seite 89

Weißsches Gesetz, Curie- Seite 118

Wellenfunktion Seite 71

Wiensches Verschiebungsgesetz Seite 94

Wirkungsgrad η Seite 13

Yukawa-Funktion **Seite 133**

Seite 148 *Thermodynamik*

Zetafunktion $\zeta(\nu)$, Riemannsche	Seite 81
zusammengesetztes System	Seite 11
Zustand eines Systems	Seite 36
Zustand, reiner	Seite 75
Zustandsdichte $\omega(E)$	Seite 41
Zustandsflächen	Seite 6
Zustandsgleichungen	Seite 6
Zustandsraum	Seite 6
Zustandssumme \mathcal{Z} , großkanonische	Seiten 59, 79
Zustandssumme Q_N , kanonische	Seite 50
Zustandsvariablen	Seite 6
Zustandsvolumen $\Gamma(E)$	Seite 41
zweiter Hauptsatz der Thermodynamik	Seite 12