





---

---

**Manuskript zur Vorlesung  
Theoretische Physik IV:**

**Thermodynamik und Statistische  
Physik**

---

---

Prof. Dr. Reinhard Schlickeiser  
Institut für Theoretische Physik  
Lehrstuhl IV: Weltraum- und Astrophysik

LaTeX-Satz: Robert Temme, Martin Wienemann

31. Juli 2014



---

---

# Vorwort

---

---

Dieses Skript basiert auf der Vorlesung „Statistische Physik“ aus dem Sommersemester 2011, dem Wintersemester 2011/12 und dem Sommersemester 2014 an der Ruhr-Universität Bochum, gehalten von Prof. Dr. Reinhard Schlickeiser. Die vorliegende L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X-Version wurde von Robert Temme und Martin Wienemann erstellt und 2014 von R. Schlickeiser korrigiert.

## Motivation

Die Zahl  $N$  der *elementaren* Teilchen in einem sog. *makroskopischen* System ist so gross, ( $N = \frac{1}{m_p} = 6 \cdot 10^{23}$  [Protonenmasse  $m_p = 1,6 \cdot 10^{-24}$ g] für 1 Mol eines Gases bestehend aus Wasserstoff), dass eine exakte mikroskopische Beschreibung der Bewegung eines jeden Teilchens weder machbar noch sinnvoll ist. Relevant sind nur wenige *makroskopische* Grössen. Die Behandlung von makroskopischen Systemen erfolgt daher *statistisch*, auf der Grundlage von Annahmen über die Wahrscheinlichkeit verschiedener Teilchenbahnen und Zustände.

**Die experimentelle Erfahrung zeigt:** 1) ein makroskopisches System relaxiert i.a. schnell zu stationärem Zustand =! *thermisches Gleichgewicht* 2) die Eigenschaften des makroskopischen Systems hängen meist weniger von den Eigenschaften jedes einzelnen Teilchens, sondern vielmehr von den Eigenschaften der Gesamtheit dieser Teilchen ab. ◀

Die theoretische Analyse wird unterteilt in *Thermodynamik* und *statistische Physik* mit unterschiedlichen Aufgaben:

---

## A) Aufgabe der Thermodynamik (TD)

phänomenologische Theorie der Gleichgewichtszustände und der Übergänge zwischen ihnen. Diese phänomenologische Theorie bezieht ihre Begriffe direkt aus Experimenten wie z.B. Temperatur und Wärme. Diese Grössen findet man nicht in der Klassischen Mechanik und Quantenmechanik.

## B) Aufgabe der statistischen Physik

1. Herleitung der thermodynamischen Eigenschaften eines *makroskopischen Systems* aus der *mikroskopischen* Struktur unter Verwendung statistischer Methoden (Häufigkeitsverteilungen, Mittelwerte, Wahrscheinlichkeiten)
2. Begründung von Grössen wie *Temperatur* und *Wärme*, die in der Thermodynamik verwandt werden, und die direkt mit der grossen Teilchenzahl korreliert sind.

TD ist älteres Gebiet: entwickelt beim Bau von Wärmekraft- und Dampfmaschinen während der Industrialisierung im 19. Jahrhundert

**Hauptidee:** *makroskopischer* Zustand durch *viele makroskopische* Zustände realisiert.

⇒ makroskopische Variable = Mittelung über Ensemble aller zugelassenen Realisierungen.

$$\overbrace{\bar{A}}^{1.} = \underbrace{\frac{1}{N_E}}_{2.} \sum_{i=1}^{N_E} \overbrace{A_i}^{3.} \quad (0.1)$$

1. makroskop. Grösse
2. Zahl der mikroskopischen Realisierungen (Elemente des Ensembles)
3. Grösse für makroskop. Zustand  $i$

**Vorbemerkung:** Das vorliegende Skript kann (und soll) kein Lehrbuch ersetzen. Insbesondere ist es (immer noch) nicht so gründlich Korrektur gelesen wie manches Buch. Daher sind wir (weiterhin) dankbar für jeden Hinweis auf (wahrscheinlich noch existierende) Fehler!

Bei der Erstellung des Vorlesungsskriptes werde folgende Literatur mitunter häufig benutzt:

---

**Bücher:**

- ▶ G. Adam, D. Hittmair, *Wärmelehre*, 1978, Vieweg
- ▶ W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker, *Thermodynamik und statistische Mechanik*, 1993, Verlag Harri Deutsch
- ▶ W. Nölting, *Grundkurs theoretische Physik Band 4 u. 6*, Vieweg
- ▶ F. Reif, *Fundamentals of statistical and thermal Physics*, 1965, Waveland Pr Inc
- ▶ G. Schwabl, *Statistische Mechanik*, 2006, Springer
- ▶ T. Fließbach, *Statistische Physik*, 2010, Spektrum

**Skripte:**

- ▶ Prof. J. König, Universität Duisburg-Essen, *Theoretische Physik IV*
- ▶ W. Cassing, Universität Giessen, *Thermodynamik und Statistik*
- ▶ G. Soff, TU Dresden, *Thermodynamik und statistische Physik*
- ▶ M. A. Kastrup, RWTH Aachen, *Thermodynamik*
- ▶ F. Wagner, Universität Kiel, *Wärmelehre und Statistik*
- ▶ H. G. Schuster, Universität Kiel, *Statistische Mechanik, Thermodynamik*



---

---

# Inhaltsverzeichnis

---

---

<b>1</b>	<b>Thermodynamik kompakt</b>	<b>1</b>
1.1	Mathematische Vorbemerkung	1
1.2	Vereinfachung auf 2 Variablen	2
1.2.1	Beispiel	2
1.2.2	Rechnen mit Differentialen	3
	Satz 1	3
	Satz 2	3
1.3	Begriffe und Definitionen	4
1.3.1	Ideales Gas	5
1.4	Die Hauptsätze der Thermodynamik	7
1.4.1	Konzept der Temperatur (0. Hauptsatz)	7
1.4.2	Energiesatz (1. HS)	9
1.4.3	Entropiesatz (2. HS)	12
1.4.4	Nernst-Theorem (3. HS)	13
1.5	Der Carnotsche Kreisprozess	13
1.5.1	Definition der Wärmekraftmaschine	13
1.5.2	Äquivalenz der Formulierung des 2. Hauptsatzes	14
1.5.3	Carnot-Kreisprozess	15
1.5.4	Carnot-Theorem	17
1.5.5	Absolute, thermodynamische Temperaturskala	20
1.5.6	Zustandsgröße Entropie	22
1.6	Fundamentalbeziehung	26
1.7	Hauptsätze, quantitativ	27
1.8	Potentiale	28
1.8.1	Innere Energie $U(S,V,N)$	28
1.8.2	Legendre-Transformation	29
1.8.3	(Helmholtz) Freie Energie $F(T,V,N)$	30
1.8.4	Enthalpie $H(S,p,N)$	31

1.8.5	Gibbsche Freie Enthalpie $G(T,p,N)$ . . . . .	31
1.8.6	Grosskanonisches Potential $\Omega(T,V,\mu)$ . . . . .	32
1.8.7	Guggenheim-Schema . . . . .	32
1.9	Thermodynamische Response-Funktionen, Wärmekapazitäten . . . . .	34
1.10	Entropie des idealen Gases . . . . .	36
<b>2</b>	<b>Wahrscheinlichkeitstheorie</b>	<b>37</b>
2.1	Elementare Begriffe . . . . .	37
2.2	Binomialverteilung . . . . .	37
2.2.1	Mittelwert . . . . .	39
2.2.2	Varianz . . . . .	39
2.3	Die Gauß-Verteilung . . . . .	40
2.3.1	Stirling Formel . . . . .	40
2.3.2	Beweis der Stirling Formel . . . . .	40
2.3.3	Gauss-Verteilung . . . . .	41
2.3.4	Charakteristische Funktion . . . . .	43
2.3.5	Beweis . . . . .	45
2.4	Substitutionsregel . . . . .	46
2.4.1	Beispiel - Lognormal-Verteilung aus Gauß-Verteilung . . . . .	47
2.5	Mehrere stochastische Variable . . . . .	47
2.5.1	Beispiel . . . . .	47
2.6	Funktionen stochastischer Variablen $Z = g(X,Y)$ . . . . .	48
2.6.1	Verteilungsfunktion . . . . .	48
2.6.2	Charakteristische Funktion . . . . .	48
2.6.3	Beispiele . . . . .	49
2.7	Zentraler Grenzwertsatz . . . . .	49
2.8	Anwendung: Selbstmittelung . . . . .	51
<b>3</b>	<b>Grundlagen der statistischen Physik</b>	<b>53</b>
3.1	Mikro- und Makrozustände . . . . .	55
3.1.1	Mikrozustand . . . . .	55
3.1.2	Makrozustand . . . . .	57
3.2	Quantenmechanische Beschreibung von Mikrozuständen . . . . .	58
3.2.1	Eigenschaften des statistischen Operators . . . . .	59
3.2.2	von-Neumann-Gleichung . . . . .	62
3.3	Klassische Beschreibung von Mikrozuständen . . . . .	64
3.4	Zuordnung von Quantenstatistik und klassischer statistischer Physik . . . . .	70
3.5	Fundamentale Aufgaben der statistischen Mechanik . . . . .	71

---

<b>4</b>	<b>Statistische Definition der Entropie</b>	<b>73</b>
4.1	Shannon-Entropie als Mass für fehlende Information . . . . .	73
4.2	Ein einfaches Beispiel . . . . .	75
4.3	Zeitliche Änderung der Entropie . . . . .	76
4.4	Die Postulate der statistischen Mechanik . . . . .	77
<b>5</b>	<b>Statistische Gesamtheit im Gleichgewicht</b>	<b>79</b>
5.1	Die mikrokanonische Gesamtheit . . . . .	79
5.2	Die Kanonische Gesamtheit . . . . .	81
5.3	Energiefluktuationen . . . . .	85
5.4	Gleichverteilungssatz . . . . .	87
5.5	Großkanonische Gesamtheit . . . . .	89
5.6	Teilchenzahlschwankung im großkanonischen Ensemble . . . . .	93
<b>6</b>	<b>Berechnung der Zustandssumme einatomiger idealer Gase</b>	<b>97</b>
6.1	Mikrokanonische Zustandssumme . . . . .	97
6.2	Kanonische Zustandssumme . . . . .	102
6.3	Grosskanonische Zustandssumme . . . . .	107
<b>7</b>	<b>Reale Gase</b>	<b>109</b>
7.1	Cluster-Entwicklung . . . . .	111
7.2	Van-der-Waals-Gleichung . . . . .	113
<b>8</b>	<b>Quantenstatistik</b>	<b>115</b>
8.1	Grundlagen . . . . .	115
8.2	Statistik idealer Quantengase . . . . .	118
8.3	Ideales Bose-Gas . . . . .	118
8.4	Ideales Fermi-Gas . . . . .	121
8.5	Vergleich der mittleren Besetzungszahlen . . . . .	124
<b>9</b>	<b>Die idealen einatomigen Bose- und Fermi-Gase</b>	<b>125</b>
<b>10</b>	<b>Ideales Fermigas</b>	<b>129</b>
10.1	Ideales Fermigas . . . . .	129
10.2	Eigenschaften der Fermi-Integrale . . . . .	131
10.3	Schwache Entartung . . . . .	133
10.4	Maximale Entartung . . . . .	135
10.5	Zustandsdichte . . . . .	139
10.6	Fall starker Entartung $\sigma \gg 1$ . . . . .	142

10.7 Entropie im Fall starker Entartung $\sigma \gg 1$ . . . . .	148
10.8 Numerische Kriterien für das Auftreten der Fermi-Entartung . . . . .	151
<b>11 Ideales Bosegas</b> . . . . .	<b>155</b>
11.1 Realisation von Bosonen . . . . .	155
11.2 Das ideale Bosegas . . . . .	155
11.3 Bose-Einstein-Kondensation . . . . .	158
11.4 Erklärung der Kondensation . . . . .	162
11.5 Isothermen und Entropie des idealen Bosegases . . . . .	166
11.5.1 Entropie des Bosegases . . . . .	168
<b>12 Photonengas</b> . . . . .	<b>169</b>
12.1 Photonen im Vakuum . . . . .	169
12.2 Wiensches Verschiebungsgesetz . . . . .	174
<b>13 Phononengas</b> . . . . .	<b>177</b>
13.1 Der Gleichverteilungssatz der Energie . . . . .	177
13.2 Spezifische Wärme nach dem Gleichverteilungssatz . . . . .	180
13.3 Spezifische Wärme des idealen 2-atomigen Gases . . . . .	181
13.3.1 Rotation . . . . .	183
13.3.2 Para- und Orthowasserstoff . . . . .	185
13.3.3 Vibration . . . . .	187
13.4 Spezifische Wärme der Festkörper: Einstein-Modell . . . . .	191
13.5 Debye-Modell des Festkörpers . . . . .	192
13.5.1 Gekoppeltes Fadenpendel . . . . .	192
13.5.2 Debye-Gesetz . . . . .	194
<b>14 Magnetische und elektrische Eigenschaften der Materie</b> . . . . .	<b>201</b>
14.1 Definitionen . . . . .	202
14.2 Theorem von Bohr-van Leeuwen . . . . .	202
14.3 Paramagnetismus . . . . .	203
14.3.1 Spin $\frac{1}{2}$ -Teilchen . . . . .	203
14.3.2 Beliebige Spins . . . . .	205
14.4 Ferromagnetismus . . . . .	210
14.4.1 Molekularfeld-Näherung . . . . .	211
14.4.2 Fall ohne äußeres Magnetfeld ( $B_0 = 0$ ) . . . . .	213
14.4.3 Fall mit äußerem Magnetfeld ( $B_0 \neq 0$ ) . . . . .	214

---

---

# Kapitel 1

## Thermodynamik kompakt

---

---

### 1.1 Mathematische Vorbemerkung

Notation:  $dA$  = vollständiges Differential

$\delta A$  = nicht-vollständiges Differential

$\Delta A$  = endliche (nicht infinitesimale) Änderung

Betrachten:

$$\delta A = \sum_{i=1}^n a_i dx_i \quad (1.1.1)$$

$$= a_1(x_1, \dots, x_n) dx_1 + a_2(x_1, \dots, x_n) dx_2 + \dots + a_n(x_1, \dots, x_n) dx_n \quad (1.1.2)$$

$\delta A$  ist integrabel ( $\delta A = dA$ ), oder vollständiges Integral, wenn Stammfunktion  $f(x_i)$  existiert mit

$$a_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} \quad \text{und} \quad \frac{\partial a_i}{\partial x_j} = \frac{\partial a_j}{\partial x_i} \quad (1.1.3)$$

Dann ist das Integral

$$\int_1^2 dA = A_2 - A_1 \quad (1.1.4)$$

und  $A = f(x_1, \dots, x_n)$  unabhängig vom Integrationsweg und für geschlossene Integrationswege gilt

$$\oint dA = 0 \quad (1.1.5)$$

## 1.2 Vereinfachung auf 2 Variablen

$$dA = P(x,y) dx + Q(x,y) dy \quad (1.2.1)$$

*Frage:* wann ist das Wegintegral

$$\int_B^C (P(x,y) dx + Q(x,y) dy) \quad (1.2.2)$$

nur von den Endpunkten  $B$  und  $C$  abhängig? ( $\hat{=}$  vollständiges Differential).

Die notwendige und hinreichende Bedingung ist, dass

$$\begin{aligned} dA &= \frac{\partial A}{\partial x} dx + \frac{\partial A}{\partial y} dy \quad \text{oder} \\ \frac{\partial A}{\partial x} &= P(x,y) \quad \text{und} \quad \frac{\partial A}{\partial y} = Q(x,y) \\ \Rightarrow \frac{\partial^2 A}{\partial x \partial y} &= \frac{\partial P(x,y)}{\partial y} = \frac{\partial Q(x,y)}{\partial x} \end{aligned} \quad (1.2.3)$$

Oder umgekehrt: wenn (1.2.3) erfüllt ist, lässt sich eine Stammfunktion finden mit

$$a_j = \frac{\partial A}{\partial x_j} !$$

Definition:  $x_1$  und  $c_1 = \left(\frac{\partial A}{\partial x_1}\right)_{x_2, x_3}$  sind *konjugierte* Variable

### 1.2.1 Beispiel

Ist  $\delta f = \cos x \sin y dx - \sin x \cos y dy$  ein totales Differential?  
schreibe:

$$df = A(x,y) dx + B(x,y) dy \quad (1.2.4)$$

Bedingung (1.2.3) lautet dann

$$\left(\frac{\partial A(x,y)}{\partial y}\right)_{x=\text{const.}} = \left(\frac{\partial B(x,y)}{\partial x}\right)_{y=\text{const.}} \quad (1.2.5)$$

hier:

$$A(x,y) = \cos x \sin y \Rightarrow \left( \frac{\partial A(x,y)}{\partial y} \right)_{x=\text{const.}} = \cos x \cos y \quad (1.2.6)$$

$$B(x,y) = -\sin x \cos y \Rightarrow \left( \frac{\partial B(x,y)}{\partial x} \right)_{y=\text{const.}} = -\cos x \cos y \quad (1.2.7)$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial A}{\partial y} \right)_{x=\text{const.}} \neq \left( \frac{\partial B}{\partial x} \right)_{y=\text{const.}} \quad (1.2.8)$$

d.h.  $\delta f$  ist kein totales Differential.

### 1.2.2 Rechnen mit Differentialen (Beweise als Übungsaufgaben)

#### Satz 1:

Es seien  $X, Y, Z$  Variablen mit der Relation  $F(X, Y, Z) = 0$ , d.h. nur zwei Variablen sind unabhängig, also z.B.  $Z = Z(X, Y)$  und  $W = W(X, Y)$ .

Dann gilt:

(a) Ableitung der Umkehrfunktion:  $\left( \frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z = \frac{1}{\left( \frac{\partial Y}{\partial X} \right)_Z}$

(b) Kettenregel:  $\left( \frac{\partial X}{\partial W} \right)_Z = \left( \frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z \left( \frac{\partial Y}{\partial W} \right)_Z$

(c)  $\left( \frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z \left( \frac{\partial Y}{\partial Z} \right)_X \left( \frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y = -1$

(d)  $\left( \frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z = \left( \frac{\partial X}{\partial Y} \right)_W + \left( \frac{\partial X}{\partial W} \right)_Y \left( \frac{\partial W}{\partial Y} \right)_Z$

#### Satz 2:

Sei  $\delta A = a_1 dx_1 + a_2 dx_2$  kein totales Differential. Dann gibt es immer einen integrierenden Faktor  $\mu$ , sodass  $df = \mu \delta A = (\mu a_1) dx_1 + (\mu a_2) dx_2$  totales Differential wird.

$\mu$  wird festgelegt nach 1.1.3 zu:

$$\left( \frac{\partial \mu a_1}{\partial x_2} \right)_{x_1} = \left( \frac{\partial \mu a_2}{\partial x_1} \right)_{x_2} \quad (1.2.9)$$

Die Wahl von  $\mu$  ist nicht eindeutig.

(Als Übungsaufgabe: Bestimmen Sie für die nichttotalen Differentiale von Beispiel (1.2.1) die integrierenden Faktoren.)

### 1.3 Begriffe und Definitionen

**TD System:** makroskopisch viele Freiheitsgrade (Avogadro-Zahl  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ )

**TD Limes:** Teilchenzahl  $N \rightarrow \infty$ , Volumen  $V \rightarrow \infty$  mit Dichte  $n = \frac{N}{V} = \text{const.}$

**TD Zustand:** charakterisiert durch wenige *Zustandsgrößen*

*Beispiele:*

- ▶ **Gas-Flüssigkeit:** Druck  $p$ , Volumen  $V$ , Temperatur  $T$ , Teilchenzahl  $N$ , Entropie  $S$ , innere Energie  $U$ .
- ▶ **Magnet:** Magnetfeld  $\vec{H}$ , magnetisches Moment  $\vec{m}$ , Magnetisierung  $\vec{M}(\vec{r})$ , Temperatur  $T$ .

**2 Arten von Zustandsgrößen:**

- ▶ **extensiv (mengenartig):** diese sind *mengenproportional*, verhalten sich also additiv bei der Zusammenführung von Systemen, z.B.  $V$ ,  $\vec{m}$ , Masse  $M$ , innere Energie  $U$
- ▶ **intensiv:** diese sind *mengenunabhängig*, z.B.  $T$ ,  $P$ ,  $\vec{M}$ ,  $n = \frac{N}{V}$

**TD Gleichgewicht:** stabiler, zeitunabhängiger Zustand, in dem sich der Wert der Zustandsgrößen nicht mehr ändert. Dann erfüllen die Zustandsgrößen eine *Zustandsgleichung*.

*Beispiele:*

- ▶ *ideales Gas:*

$$pV = Nk_B T \quad (1.3.1)$$

$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} = 1,38 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{K}}$  Boltzmann-Konstante oder

$$pV = nRT \quad (1.3.2)$$

mit  $\frac{N}{N_A}$  und Gaskonstante  $R = N_A k_B = 8,3 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 8,3 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

- ▶ *van-der-Waals-Gas:*

$$\left( p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (1.3.3)$$

Übernehmen einen Teil der Observablen aus der Mechanik ( $p, V, n$ ) und der Elektrodynamik ( $\vec{H}, \vec{M}$ ). Andere wie Temperatur und Wärme müssen neu eingeführt werden.

### 1.3.1 Wichtigstes Beispiel: Ideales Gas

Gas aus  $N$  Molekülen, das zwei idealisierende Annahmen erfüllt:

- (1) keine Eigenvolumina der Moleküle (Massenpunkte)
- (2) keine Wechselwirkung der Teilchen untereinander (diese Annahme ist in einem realen Gas nur bei unendlicher Verdünnung erfüllt)

Dieses Gas aus  $N$  Teilchen sei in einem Volumen  $V$  eingeschlossen und befinde sich in einem thermischen Kontakt mit einem Wärmebad einer bestimmten Temperatur.

Nach dem 0. Hauptsatz nimmt das Gas im Gleichgewicht an allen Orten innerhalb des Volumens dieselbe Temperatur an.

*Differentiale:*

- ▶ Differentiale von Zustandsgrößen sind *vollständig*, z.B. gilt für die innere Energie  $U(S, V, N)$  mit Entropie  $S$ :

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}}_T dS + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}}_{-p} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}} dN \quad (1.3.4)$$

$$\text{mit } \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \right]_{S,N} = \left[ \frac{\partial}{\partial S} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \right]_{V,N} \quad (1.3.5)$$

$\Rightarrow$  innere Energie  $U$  hängt nur von  $S, V, N$  ab, nicht vom Weg, auf dem dieser Zustand erreicht wurde  $\Leftrightarrow \oint dU = 0$

**TD Zustandsänderung:** durch Änderung der äußeren Bedingungen:

- ▶ *reversibel:* (umkehrbar in der Zeit)
- ▶ *irreversibel:* (nicht umkehrbar in der Zeit)
- ▶ *isotherm:* Temperatur  $T = \text{const.}$

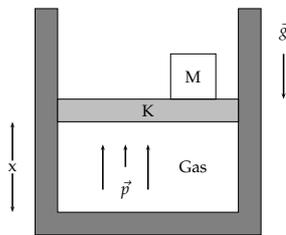
- ▶ *isochor*: Volumen  $V = \text{const.}$
- ▶ *isobar*: Druck  $p = \text{const.}$
- ▶ *adiabatisch*: kein Austausch von Wärme

**Wärmeinhalt**  $Q$  eines TD Systems:

$$\delta Q = C dT \quad (1.3.6)$$

$C$ : Wärmekapazität *Achtung*:  $Q$  ist keine Zustandsgröße, Differential ist nicht vollständig, i.a.  $\oint \delta Q \neq 0$

**TD Arbeit**  $W$  gegen äußere Kräfte oder Felder, z.B. mechanische Arbeit  $\delta W = p dV$  (auch „Volumenarbeit“) *zur Erklärung*:



zyl. Gefäß vom Querschnitt  $F$  enthält Gas mit Druck  $p$ , Gefäß nach oben durch reibungslos laufenden Kolben  $K$  begrenzt, auf dem Gewicht der Masse  $M$  sitzt. Gleichgewicht liegt vor, wenn Gasdruck das Gewicht in Schwebelage hält  $pF = Mg$ .

Infinitesimale Verschiebung des Gewichts nach oben erhöht dessen potentielle Energie um  $dE_{pot} = Mg dx = pF dx = p dV$ . Die vom Gas geleistete Arbeit ist also  $\delta W = -p dV$ .

Bei infinitesimaler Verschiebung nach unten erniedrigt sich die potentielle Energie und führt zur dem Gas zugeführten Arbeit  $\delta W = +p dV$ .

**magnetische Arbeit:**  $\delta W = \vec{M} \cdot d\vec{B}$  mit Magnetisierung  $\vec{M}$

**elektrische Arbeit:**  $\delta W = \vec{p} \cdot d\vec{E}$  mit Polarisation  $\vec{P}$

*Achtung*,  $W$  ist i.a. keine Zustandsgröße, d.h. i.a.  $\oint dW \neq 0$

## 1.4 Die Hauptsätze der Thermodynamik

### 1.4.1 Konzept der Temperatur (0. Hauptsatz)

Der Temperaturbegriff (warm und kalt) ist uns vertraut, aber unterliegt der subjektiven Empfindung (was warm und kalt ist). Es ist nicht selbstverständlich, dass die *Temperatur* auch als physikalische Messgröße aufgefasst werden kann. Wir postulieren die Existenz der Temperatur durch den **0. Hauptsatz**:

1. Jedes makroskopische System besitzt eine *Temperatur*  $T$ . Sie ist eine *intensive* Zustandsgröße, die in einem sich selbst überlassenen, isolierten System überall den gleichen Wert annimmt, d.h. einem homogenen Gleichgewichtswert zustrebt. Zwei Systeme im TD-Gleichgewicht haben die gleiche Temperatur.
2.  $T$  ist durch *eine* Zahl gekennzeichnet (skalare Messgröße).
3. Von zwei sich in ihrem Gleichgewicht befindlichen Systemen  $A$  und  $B$  kann stets gesagt werden:  $T_A > T_B$  oder  $T_B > T_A$  oder  $T_A = T_B$  (*Anordnungsaxiom*).
4.  $A, B, C$  seien TD-Systeme. Dann folgt aus  $T_A > T_B$  und  $T_B > T_C$  stets  $T_A > T_C$  (Transitivität).
5. Systeme  $A$  und  $B$  seien in thermischem Kontakt, das Gesamtsystem  $AuB$  isoliert, dann gilt im Gleichgewicht  $T_A = T_B = T_{AuB}$ .
6. Sei für zwei zunächst getrennte Systeme  $T_A^{(a)} < T_B^{(a)}$ , dann gilt nach Herstellung des thermischen Kontakts im Gleichgewicht  $T_A^{(a)} < T_{AuB} < T_B^{(a)}$ .

Zur vollständigen Messung benutzt man die Auswirkung der Temperatur auf andere Observable. Jede physikalische Eigenschaft, die sich monoton und eindeutig mit  $T$  ändert, kann zur Konstruktion eines *Thermometers* verwendet werden, z.B.:

Quecksilberthermometer (Volumenänderung)

Gasthermometer (Druckänderung)

Widerstandsthermometer (elektr. Widerstand)

Jede Temperaturmessung benutzt entscheidend Eigenschaft (6) des thermischen Gleichgewichts. Jedes Thermometer misst eigentlich seine eigene Temperatur, die erst im thermischen Gleichgewicht mit der des zu untersuchenden Systems übereinstimmt. Bei unterschiedlichen Ausgangstemperaturen tritt wegen (5) stets eine gewisse Verfälschung der Systemtemperatur ein.

Im Gas herrscht ein homogener Druck  $p$ . Bei einer Änderung des Volumens  $V$  ändert sich auch der Druck  $p$ . Experimentelle Beobachtungen zeigen:

Bei hinreichender Verdünnung  $\rho = \frac{N}{V} \rightarrow 0$  verhalten sich alle Gase gleich und befolgen das *Boyle-Mariottesche Gesetz*

$$\frac{pV}{N} = K = \text{const.} \quad (1.4.1)$$

Man kann (1.4.1) auch als Definitionsgleichung für das *ideale Gas* auffassen.

Die Konstante  $K$  nimmt für Wärmebäder unterschiedlicher Temperatur verschiedene Werte an. Sie wird deshalb verwendet, um für die Temperatur eine Messvorschrift festzulegen.

**Ansatz:**

$$K(\vartheta) = K_0(1 + \alpha\vartheta)$$

*Celsius-Skala:*  $\vartheta = 0^\circ\text{C}$ : Gefrierpunkt des Wassers;  $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ : Siedepunkt des Wassers bei  $p = 101325\text{Pa}$

Aus den Messwerten für  $K_0 = K(0^\circ)$  und  $K(100^\circ)$  folgt:

$$\begin{aligned} K(0^\circ) &= K_0 \quad \text{und} \quad K(100^\circ) = K_0(1 + 100\alpha) \\ \Rightarrow K(100^\circ) - K(0^\circ) &= K_0 + 100^\circ K_0\alpha - K_0 = 100^\circ K_0\alpha \\ \Rightarrow \alpha &= \frac{K(100^\circ) - K(0^\circ)}{100^\circ K(0^\circ)} = \frac{1}{273,2} \end{aligned}$$

Das Ergebnis ist unabhängig von der Art des Gases, solange (1.4.1) gilt.

*Kelvin-Skala (absolute Temperatur):*

$$T = \alpha^{-1} + \vartheta = 273,2^\circ + \vartheta$$

Die Konstante

$$k_B = K_0\alpha = 1,3807 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} = 1,3807 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{K}}$$

ist universell und heißt *Boltzmann-Konstante*. Wir erhalten für (1.4.1)

$$pV = NK = NK_0(1 + \alpha\vartheta) = NK_0\alpha(\alpha^{-1} + \vartheta) = Nk_B T$$

also

$$pV = Nk_B T \quad (1.4.2)$$

als „Zustandsgleichung des idealen Gases“

*Anders formuliert:* mit *Avogadro-Konstante* (früher Loschmidt-Zahl)

$$N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (1.4.3)$$

$$R = k_B N_A = 8,315 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \text{ „allgemeine Gaskonstante“} \quad (1.4.4)$$

$$\text{Zahl der Mole } n = \frac{N}{N_A} \Rightarrow pV = N_A n k_B T = nRT \quad (1.4.5)$$

Weil  $p, V, N$  positive Größen sind, ist auch die absolute Temperatur positiv. Der Nachteil dieser Temperaturdefinition ist, dass sie an Gase gebunden ist, die die ideale Gasgleichung erfüllen, d.h. Annahme (1) und (2) müssen gelten.

Sie wird ebenfalls unbrauchbar für  $T \rightarrow 0$  oder  $p \rightarrow \infty$ , wegen der einsetzenden Verflüssigung.

Diesen Nachteil werden wir aber mit dem 2. Hauptsatz durch die Einführung einer universellen TD-Temperatur beheben. Hier ist es also nur ein vorläufiger Temperaturbegriff.

**Mol:** Anzahl der Teilchen in der Masse eines Stoffes, die seiner Atommasse in g entspricht: bei Kohlenstoff (Atomzahl 12) die Anzahl in 12g also  $6,0221 \cdot 10^{23}$ .

Kurz gesagt: 1 Mol = eine Menge, die aus  $N_A$  Teilchen besteht. ◀

### 1.4.2 Energiesatz (1. Hauptsatz, Innere Energie)

**Mayer, Joule, Helmholtz (1840)**

Wir betrachten eine *beliebige* Zustandsänderung mit der vom System aufgenommenen Wärmemenge  $\delta Q$ , geleisteter Arbeit  $\delta W$  und Teilchenzahländerung  $dN$ .

Dann gilt:

$$dU = \delta Q + \delta W + \mu dN \quad (1.4.6)$$

( $\mu$ : chemisches Potential)

Alle mikroskopischen Gleichungen (Newton, Maxwell, Quantenmechanik) genügen der Energieerhaltung. Also muss auch die Volumenarbeit  $\delta W = -p dV$  durch die Energie des Systems gedeckt werden.

Das ist Inhalt des **1. Hauptsatzes**:

Es existiert eine (extensive) Zustandsgröße  $U$  („Innere Energie“), deren Änderung mögliche Änderungen der Energie beschreibt.

**Änderung von  $U$  für geschlossene Systeme ( $dN = 0$ , konst. Teilchenzahl)**

nach (1.4.6) auf 2 Arten: durch Arbeitsleistung ( $\delta W \neq 0$ ) oder durch Zufuhr von mechanischer (elektrischer) Energie ( $\delta Q \neq 0$ ), die zur Temperaturerhöhung benutzt wird (diese 2. Form nennen wir Wärme  $\delta Q$ ). Der 1. Hauptsatz postuliert Wärme also als Energieform

$$\Rightarrow dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - p dV \quad (1.4.7)$$

Die reversible Änderung ( $dU$ ) der Zustandsgröße  $U$  setzt sich also aus den nicht-reversiblen Änderung  $\delta Q$  und  $\delta W$  der Nicht-Zustandsgrößen  $Q$  und  $W$  zusammen.

**Im einzelnen: 1. Hauptsatz:**

1. isolierte Systeme:

$$dU = 0 \quad (1.4.8)$$

2. geschlossene Systeme:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1.4.9)$$

mit Wärmeaustauschkontakt  $\delta Q$ , Arbeitsaustauschkontakt  $\delta W = \delta A$

3. offene Systeme:

$$dU = \delta Q + \delta W + \sum_{i=1}^{\alpha} \mu_i dN_i \quad (1.4.10)$$

mit Teilchenaustauschkontakt

$$\sum_{i=1}^{\alpha} \mu_i dN_i \quad (1.4.11)$$

wobei  $N_i = 1, \dots, \alpha$  die Zahl der Teilchen der Sorte  $i$  ist.

$\mu_i$ : chemisches Potential: das ist die Energie, die bei  $\delta W = \delta Q = 0$  benötigt wird, um dem System ein zusätzliches Teilchen der Sorte  $i$  hinzuzufügen.

Wir fassen also die Zustandsgröße  $U$  als unabhängige Variable auf oder als Zustandsfunktion anderer unabhängiger Variablen, z.B. *kalorische* Zustandsgleichung  $U = U(T, V, N)$  zusätzlich zur *thermischen* Zustandsgleichung  $p = p(T, N, V)$  auf.

*Weitere äquivalente Formulierung des 1. Hauptsatzes:*

Es gibt kein „perpetuum mobile“ der 1. Art.

Ein „perpetuum mobile“ 1. Art ist eine Maschine, die nur Arbeit leistet, ohne dabei Energie in Form von innerer Energie oder Wärmemenge zu verbrauchen.

### 1.4.3 Entropiesatz (2. Hauptsatz) Clausius (1865)

Der 1. Hauptsatz ist nicht ausreichend zur Beschreibung TD-Systeme. Es werden in der Natur manche physikalische Vorgänge nicht beobachtet, die nach dem Energiesatz durchaus erlaubt wären: z.B. beobachtet man nie, dass ein am Erdboden liegender Stein unter Abkühlung auf das Hausdach springt.

Die Erfahrung lehrt: eine Reihe von Energieumwandlungen, bei denen Wärme beteiligt ist, sind nicht umkehrbar.

Zum Beispiel ist Arbeit durch Reibung in Wärme umwandelbar (makroskopische Körper gleiten auf rauher, ebener Unterlage und kommen nach endlicher Zeit zur Ruhe). Umkehrung (ruhender Körper setzt sich unter Abkühlung wieder in Bewegung) ist nach dem 1. Hauptsatz denkbar, findet aber nicht statt. Gäbe es diesen inversen Prozess, so hätten wir ein *perpetuum mobile 2. Art*:

das ist eine periodisch (zyklisch) arbeitende thermodynamische Maschine (d.h. ein Kreisprozess), welche Wärmeenergie *vollständig* in Arbeit umwandelt.

2. Hauptsatz (Kelvin-Formulierung):

Ein perpetuum mobile 2. Art gibt es nicht!

Aussage: es gibt keine Zustandsänderung, deren *einzig* Wirkung darin besteht, eine Wärmemenge zu entziehen und vollständig in Arbeit umzuwandeln.

Äquivalente Formulierung nach Clausius: Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine, die lediglich einem kälteren Wärmebad Wärme entzieht und diese einem heißeren Wärmebad zuführt.

Schlüsselworte streng beobachten: periodisch  $\Leftrightarrow$  Kreis-Prozess; lediglich  $\Leftrightarrow$  sonst passiert nichts, auch nicht in der Umgebung

Mathematische Formulierung:

Für jedes TD System existiert eine extensive Zustandsgröße Entropie  $S$ :

für reversible Prozesse  $\delta S \equiv \frac{\delta Q_{res}}{T}$  oder  $S(2) - S(1) = \int_1^2 \frac{\delta Q_{res}}{T}$

für irreversible Prozesse gilt  $dS > \frac{\delta Q}{T}$

$\frac{1}{T}$  ist der integrierende Faktor, der aus dem nichtvollständigen Differential  $\delta Q$  das

vollständige Differential  $dS = \delta Q/T$  generiert.

*Damit folgt für den 2. Hauptsatz:*

Für ein abgeschlossenes System gilt  $dS \geq 0$ , bei reversiblen Prozessen  $dS = 0$   
abgeschlossenes System heißt:  $U, V, N$  sind fest.

*Äquivalente Formulierungen:*

- ▶ für ein abgeschlossenes System nimmt die Entropie im Gleichgewicht ihr Maximum an
- ▶ Wärme fließt spontan nur vom wärmeren zum kälteren System (Clausius)
- ▶ Es gibt kein perpetuum mobile 2. Art [Kelvin]

#### 1.4.4 Nernst-Theorem (1906, 3. Hauptsatz)

$S(T = 0) = 0$  für ein abgeschlossenes, homogenes TD-System mit nichtentartetem quantenmechanischem Grundzustand.

Die Entropie eines TD-Systems im Gleichgewicht strebt gegen Null, wenn sich die Temperatur dem absoluten Nullpunkt nähert.

Genauer  $S(T = 0) = S_0$  mit  $S_0$  universelle Konstante pro Mol,  $S_0$  kann = 0 gewählt werden.

*Äquivalente Formulierung*

Entropieänderung zwischen durch reversible Prozesse verbundene Zustände verschwindet für  $T = 0$ .

## 1.5 Der Carnotsche Kreisprozess

### 1.5.1 Definition der Wärmekraftmaschine

*Definition: Wärmekraftmaschine*

Das ist ein thermodynamisches System, das einen Kreisprozess zwischen zwei Wärmebädern  $WB(T_1)$  und  $WB(T_2)$  mit  $T_1 > T_2$  durchläuft, wobei genau das Folgende passiert:

1.  $\Delta Q_1 > 0$  durch Kontakt mit  $WB(T_1)$  (Wärme aufnehmen)
2.  $\Delta W < 0$
3.  $\Delta Q_2 < 0$  durch Kontakt mit  $WB(T_2)$  (Wärme abgeben)

Solche Maschinen verletzen *nicht* den 2. Hauptsatz, da sie in Kontakt mit 2 Wärmebädern stehen, wobei die dem ersten Wärmebad entzogene Wärme  $\Delta Q_1$  nicht vollständig in Arbeit ( $-\Delta W$ ) verwandelt wird. Es ist  $|\Delta Q_2| < |\Delta Q_1|$  nach dem 1. Hauptsatz.

Ordnet man einer solchen Maschine einen Wirkungsgrad zu, so wird dieser wie folgt definiert:

$$\text{Wirkungsgrad } \eta = \frac{\text{vom System geleistete Arbeit}}{\text{zugeführte Wärmemenge}} = \frac{-\Delta W}{\Delta Q_1} \quad (1.5.1)$$

### 1.5.2 Äquivalenz der Formulierung des 2. Hauptsatzes

Mit dem Konzept der Wärmekraftmaschine beweisen wir zunächst die Äquivalenz der Clausius- und Kelvin-Formulierungen des 2. Hauptsatzes.

**1. Behauptung:** Wenn die Clausius-Aussage falsch ist, ist auch die Kelvin-Aussage falsch.

- a) mit einer periodisch arbeitenden Maschine entnehmen wir  $\Delta Q_1 > 0$  auf dem Wärmebad  $WB(T_2)$  und führen es dem Wärmebad  $WB(T_1)$  zu, wobei  $T_1 > T_2$  ist. Das geht, da die Clausius-Aussage ja falsch sein soll.
- b) wir betreiben die Wärmekraftmaschine so, dass  $\Delta Q_1$  dem Bad  $WB(T_1)$  entnommen und  $\Delta Q_2$  (mit  $|\Delta Q_2| < |\Delta Q_1|$ ) bei Arbeitsleistung  $\Delta W < 0$  an Bad  $WB(T_2)$  zurückgegeben wird.

Insgesamt wurde also  $\Delta Q = \Delta Q_1 + \Delta Q_2 > 0$  aus  $WB(T_2)$  vollständig in Arbeit verwandelt. Sonst ist nichts passiert, weil sowohl a) also auch b) Kreisprozesse sind. Damit ist auch die Kelvin-Aussage falsch.

**2. Behauptung:** Wenn die Kelvin-Aussage falsch ist, ist auch die Clausius-Aussage falsch.

- a) wir entnehmen  $\Delta Q > 0$  dem Wärmebad  $WB(T_2)$  und verwandeln es vollständig mit einer periodisch arbeitenden Maschine in Arbeit. Das geht, weil die Kelvin-Aussage falsch sein soll.
- b) wir verwandeln die Arbeit aus a) vollständig in Wärme. Das geht immer, nur die umgekehrte Richtung geht nicht. Die so gewonnene Wärme übertragen wir auf  $WB(T_1)$  mit  $T_1 > T_2$ .

Insgesamt wurde lediglich  $\Delta Q > 0$  von  $WB(T_2)$  auf  $WB(T_1)$  übertragen, trotz  $T_1 > T_2$ .  
Damit ist die Clausius-Aussage falsch.

Somit wurde die Äquivalenz der beiden Aussagen bewiesen. QED

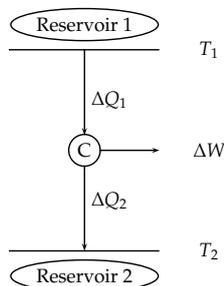
### 1.5.3 Carnot-Kreisprozess

Bei einem *Kreisprozess* durchläuft das TD-System verschiedene (Wärme-, Arbeits-, und Teilchen-) Austauschkontakte und kehrt schließlich in seinen Ausgangszustand zurück. Nur TD-System kehrt in seinen Ausgangszustand zurück, die Umgebung kann sich durchaus verändert haben, da z.B. Energie in Form von Arbeit und Wärme zwischen verschiedenen Reservoiren ausgetauscht sein kann.

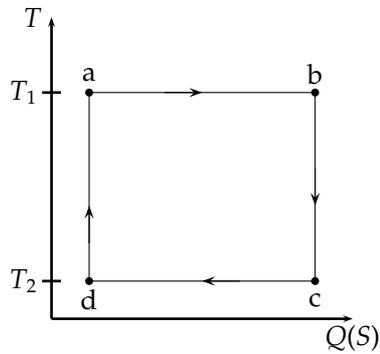
Zwar gilt nach dem 1. Hauptsatz

$$0 = \oint dU = \oint \delta Q + \oint \delta W$$

Die beiden Terme auf der rechten Seite können jedoch von Null verschieden sein!  
Wir diskutieren nun einen ganz speziellen Kreisprozess, eine ganz spezielle Wärmekraftmaschine, den *Carnot-Prozess*.



*Carnot-Maschine*: reversibler Kreisprozess mit vier Stufen, bestehend aus zwei Adiabaten ( $\delta Q = 0$ ) und zwei Isothermen ( $dT = 0$ ), bei dem Wärmemenge ( $Q_1$ ) aus heißerem Reservoir 1 ( $T_1 > T_2$ ) aufgenommen und Wärmemenge ( $-Q_2$ ) an Reservoir 2 abgegeben wird, unter Gewinn von Arbeit  $\Delta W$ .



a→b isotherme Expansion bei  $T_1$ , dabei Wärmeaufnahme  $\Delta Q_1 > 0$  aus  $WB(T_1)$

b→c adiabatische Expansion mit  $\Delta T = T_2 - T_1 < 0$

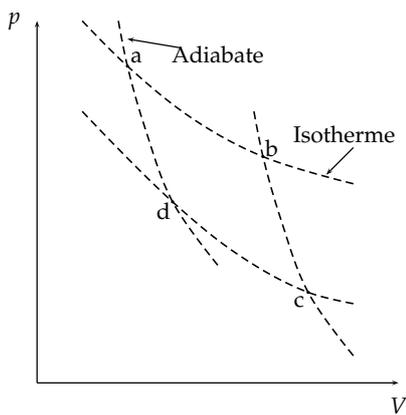
c→d isotherme Kompression bei  $T_2$  unter Wärmeabgabe  $\Delta Q_2 < 0$  an  $WB(T_2)$

d→a adiabatische Kompression mit  $\Delta T = T_1 - T_2 > 0$

**Übungsaufgabe:** Carnot-Prozess im  $p$ - $V$ -Diagramm für ein ideales Gas als Arbeitssubstanz

1. Hauptsatz fordert:

$$0 = \oint dU = \Delta Q_1 + \Delta Q_2 + \Delta W$$



Wirkungsgrad

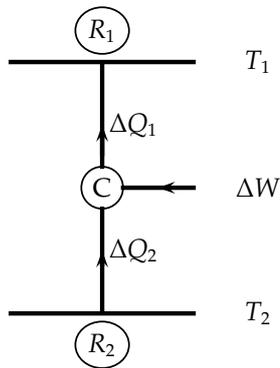
$$\eta = \frac{\text{erbrachte (geleistete) Arbeit}}{\text{absorbierte Energie}} = \frac{-\Delta W}{\Delta Q_1}$$

$$= \frac{\Delta Q_1 + \Delta Q_2}{\Delta Q_1} = 1 + \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} < 1$$

wegen  $\Delta Q_2 < 0$  oder auch

$$\eta = 1 - \frac{|\Delta Q_2|}{\Delta Q_1} \quad (1.5.2)$$

Weil Carnot-Prozess reversibel ist, lässt sich der Durchlaufsin umkehren:



→ Wärmepumpe  $a \rightarrow d \rightarrow c \rightarrow b \rightarrow a$ , bei Zufuhr von Arbeit  $\Delta W$ :  
 hier  $\Delta Q_2 > 0$ ,  $\Delta Q_1 < 0$ ,  $\Delta W > 0$  mit  $|\Delta Q_1| > \Delta Q_2$

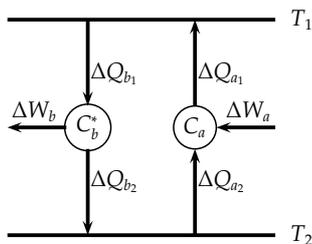
### 1.5.4 Carnot-Theorem

Als direkte Folge des 2. Hauptsatzes beweisen wir die beiden Behauptungen:

1. Der Carnot-Prozess hat den *höchsten* Wirkungsgrad von allen zwischen zwei Wärmebädern arbeitenden Maschinen
2.  $\eta_C$  wird von allen *reversibel* arbeitenden Maschinen erreicht

*Beweis:* Betrachte 2 Maschinen: Carnot-Maschine  $C_A$  als Wärmepumpe geschaltet und Wärmekraftmaschine  $C_B^*$ , die nicht notwendig reversibel sein muss.

Die Maschinen seien so dimensioniert, dass



$$\Delta Q_{b_2} = -\Delta Q_{a_2} < 0$$

ist, d.h. Wärmebad  $WB(T_2)$  bleibt unbeeinflusst.

Dagegen tauscht  $WB(T_1)$  mit dem Gesamtsystem  $C_A + C_B^*$  die Wärme  $\Delta Q = \Delta Q_{b_1} + \Delta Q_{a_1}$  aus.

Nach dem 2. Hauptsatz muss  $\Delta Q \leq 0$  sein, da sonst vom System  $C_A + C_B^*$  nicht anderes bewirkt würde, als Wärme aus Bad  $WB(T_1)$  zu entnehmen und vollständig in Arbeit umzuwandeln.

Wirkungsgrad der einzelnen Maschinen:

$$\eta_C = 1 + \frac{-\Delta Q_{a_2}}{-\Delta Q_{a_1}} \Leftrightarrow \frac{\Delta Q_{a_2}}{\Delta Q_{a_1}} = \eta_C - 1 \Rightarrow \Delta Q_{a_1} = \frac{\Delta Q_{a_2}}{\eta_C - 1}$$

$$\eta_{C_b^*} = 1 + \frac{\Delta Q_{b_2}}{\Delta Q_{b_1}} = 1 - \frac{\Delta Q_{a_2}}{\Delta Q_{b_1}} \Leftrightarrow -\frac{\Delta Q_{a_2}}{\Delta Q_{b_1}} = \eta_{C_b^*} - 1 \Rightarrow \Delta Q_{b_1} = \frac{-\Delta Q_{a_2}}{\eta_{C_b^*} - 1}$$

mit  $\Delta Q_{b_1} + \Delta Q_{a_1} \leq 0$  folgt

$$0 \geq \Delta Q_{a_2} \left( \frac{1}{\eta_C - 1} - \frac{1}{\eta_{C_b^*} - 1} \right) = -\Delta Q_{a_2} \left( \frac{1}{\eta_{C_b^*} - 1} - \frac{1}{1 - \eta_C} \right) \quad (1.5.3)$$

weil  $\Delta Q_{a_2} > 0$  folgt Behauptung 1!

$$\frac{1}{\eta_{C_b^*} - 1} \geq \frac{1}{\eta_C - 1} \Rightarrow \eta_C - 1 \geq \eta_{C_b^*} - 1$$

$$\Rightarrow \eta_{C_b^*} \leq \eta_C \quad (1.5.4)$$

Handelt es sich bei  $C_b^*$  um eine reversible Maschine, so lässt sich der Umlaufsinn in der Skizze auch umdrehen:  $C_b^*$  arbeitet dann als Wärmepumpe. Alle Ausdrücke sind gleich, bis auf  $\Delta Q_{a_2} < 0$ .

Nach (1.5.3) gilt für reversible Maschinen auch  $\eta_{C_b^*} \geq \eta_C$ , sodass nur

$$\eta_C = \eta_{C_b^*} \quad (1.5.5)$$

richtig ist. Hieraus folgt die 2. Behauptung!

**Anmerkungen:**

1. Aus Carnot-Theorem:

Wirkungsgrad der Carnot-Maschine ist universelle Funktion der Temperaturen

$$\eta_C = f(T_1, T_2)$$

$\Rightarrow$  Definition der Temperatur über Carnot-Prozess möglich (*Kelvin-Skala*)

$$\frac{T_2}{T_1} = 1 - \eta_C = \frac{|\Delta Q_2|}{Q_1} \quad (1.5.6)$$

und diese Skala stimmt mit  $T = \frac{pV}{Rn}$  aus der Zustandsgleichung des idealen Gases überein (Übungsaufgabe)  $\Rightarrow$  für Carnot-Prozess gilt:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (1.5.7)$$

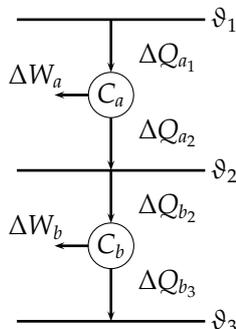
2. Real existierende Automotoren verlaufen nicht immer zwischen Adiabaten und Isothermen, sondern benutzen vielfach Isobaren ( $p = \text{const.}$ ) und Isochronen ( $V = \text{const.}$ ).  $T_1$  entspricht der Verbrennungstemperatur des Motors,  $T_2$  der Ausentemperatur
3.  $\eta_C$  wird nur für Carnotmaschinen erreicht, die unendlich langsam arbeiten. *Als Motoren für die freie Fahrt von freien Bürgern nur begrenzt geeignet.* Enthält der Prozess irreversible Anteile, ist der Wirkungsgrad nach dem 2. Hauptsatz nur schlechter. Faustregel: 30-40% von  $\eta_C$  sind gute Wirkungsgrade!
4. Für Optimum muss  $\frac{T_2}{T_1}$  möglichst klein sein. Verbrennungsmotoren mit  $T_1 \approx 1800\text{K}$  und  $T_2 = 300\text{K} \Rightarrow \eta_C \approx 0,89$ . Mit größeren  $T_2$  wird  $\eta_C$  schlechter. *Kochendes Wasser als Energiequelle* zu nutzen, weil dieses als Abfallprodukt von Kühlanlagen in großen Mengen vorkommt, ist wenig hilfreich, da  $\eta_C$  auf 0,19 absinkt:  $\eta = 1 - \frac{300}{370} = 0,19$ . Real bekommt man bestenfalls 10% Wirkungsgrad. Somit scheidet diese Möglichkeit aus. Diese Maschine würde hauptsächlich Wärme von  $WB(T_1)$  nach  $WB(T_2)$  transportieren.
5. Prozess reversibel  $\Rightarrow$  Wärmepumpe:  
Arbeit  $A$  wird geleistet, um Wärme von dem kälteren Wärmereservoir in das wärmere Reservoir zu transportieren (Kühlschrank, Heizung). Der Wirkungsgrad bleibt dabei gleich.  
Aber für Wärmepumpe ist Verhältnis  $\frac{\text{transportierte Wärme}}{\text{geleistete Arbeit}}$   
 $\frac{1}{\eta_C} = \eta_w = -\frac{\Delta Q_1}{\Delta W} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{T_1}{\Delta T}$   
interessanter. Natürlich ist dabei  $\eta_w \geq 1$ . Für  $\Delta T = 40^\circ$  und  $T_1 = 300\text{K}$  folgt  $\eta_w \approx 7$   
Bei endlicher Geschwindigkeit laufende Wärmepumpe bestenfalls die Hälfte  $(\eta_w)_{\text{real}} \approx 3$ : Nicht Gut!
6. Wärmepumpe braucht elektrische Energie. Wird diese mit Wirkungsgrad  $\frac{1}{3}$  aus fossilen Quellen gewonnen, beträgt der Systemwirkungsgrad etwa 1. Somit könnte man die fossilen Energieträger auch direkt verbrennen, ohne die erheblichen technischen Investitionen für eine Wärmepumpe zu tätigen

### 1.5.5 Absolute, thermodynamische Temperaturskala

Wir benutzen jetzt den universellen Wirkungsgrad  $\eta_C$  der Carnot-Maschine, um die Temperaturen  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$  der beteiligten Wärmebäder erst zu definieren. Das geht, weil der obige Beweis der Universalität des Wirkungsgrads reversibler Kreisprozesse, die Voraussetzung des idealen Gases nicht benötigt, sondern nur auf dem 2. Hauptsatz beruht. Andererseits ist  $\eta_C$  als Verhältnis zweier Energiebeträge direkt und bequem messbar. Führen also über  $\eta_C$  eine *universelle, substanzunabhängige, thermodynamische Temperaturskala* ein. Sei  $\vartheta$  willkürliche Temperaturskala so eingerichtet, dass wärmer  $\Leftrightarrow$  größeres  $\vartheta$ .

Wir betrachten drei Wärmebäder  $WB(\vartheta_1)$ ,  $WB(\vartheta_2)$ ,  $WB(\vartheta_3)$  mit  $\vartheta_1 > \vartheta_2 > \vartheta_3$ .

$C_a$  und  $C_b$  seien irgendwelche, zwischen  $WB(\vartheta_1)$  und  $WB(\vartheta_2)$  bzw. zwischen  $WB(\vartheta_2)$  und  $WB(\vartheta_3)$  reversibel arbeitende Wärmekraftmaschinen.



Maschine  $C_b$  ist so dimensioniert, dass  $\Delta Q_{b2} = -\Delta Q_{a2}$  gilt. Mit  $WB(\vartheta_2)$  geschieht also insgesamt nichts.

Die Wirkungsgrade der beiden Maschinen sind also:

$$\eta_{C_a} = 1 + \frac{\Delta Q_{a2}}{\Delta Q_{a1}}, \quad \eta_{C_b} = 1 + \frac{\Delta Q_{b3}}{\Delta Q_{b2}}$$

Sie sind universell, d.h. jede andere reversible Maschine würde denselben Wirkungsgrad liefern. Die Wirkungsgrade sind ferner unabhängig von der Arbeitssubstanz. Wenn aber die Art der Maschine keine Rolle spielt, so können die Wirkungsgrade nur von den Temperaturen  $\vartheta_i$  der Wärmebäder abhängen. Andere unterscheidende Merkmale gibt es in diesem System nicht.

$\Rightarrow$  Ansätze sinnvoll:

$$\eta_{C_a} = 1 - f(\vartheta_1, \vartheta_2), \quad \eta_{C_b} = 1 - f(\vartheta_2, \vartheta_3)$$

Maschinen sind so dimensioniert, dass  $WB(\vartheta_2)$  letztlich inaktiv bleibt. Fassen das Gesamtsystem als eine einzige zwischen  $WB(\vartheta_1)$  und  $WB(\vartheta_3)$  reversibel laufende Maschine auf:

$$\eta_{C_{ab}} = 1 - f(\vartheta_1, \vartheta_3) \tag{1.5.8}$$

Für die Arbeitsleistungen der einzelnen Maschinen gilt damit nach

$$\eta = -\frac{\Delta W}{\Delta Q_1} \quad (1.5.9)$$

$$-\Delta W_a = \eta_{C_a} \Delta Q_{a_1} = \Delta Q_{a_1} [1 - f(\vartheta_1, \vartheta_2)]$$

$$-\Delta W_b = \eta_{C_b} \Delta Q_{b_2} = \Delta Q_{b_2} [1 - f(\vartheta_2, \vartheta_3)]$$

$$-\Delta W_{ab} = \eta_{C_{ab}} \Delta Q_{a_1} = \Delta Q_{a_1} [1 - f(\vartheta_1, \vartheta_3)]$$

weiterhin gilt:  $\Delta Q_{b_2} = -\Delta Q_{a_2} \stackrel{(1.5.9)}{=} -\Delta Q_{a_1} (\eta_{C_a} - 1) = \Delta Q_{a_1} f(\vartheta_1, \vartheta_2)$

Mit  $\Delta W_{ab} = \Delta W_a + \Delta W_b$  folgt so

$$\Delta Q_{a_1} [1 - f(\vartheta_1, \vartheta_3)] = \underbrace{\Delta Q_{b_2}}_{\Delta Q_{a_1} f(\vartheta_1, \vartheta_2)} [1 - f(\vartheta_2, \vartheta_3)] + \Delta Q_{a_1} [1 - f(\vartheta_1, \vartheta_2)]$$

$$\Rightarrow 1 - f(\vartheta_1, \vartheta_3) = f(\vartheta_1, \vartheta_2) [1 - f(\vartheta_2, \vartheta_3)] + 1 - f(\vartheta_1, \vartheta_2) = -f(\vartheta_1, \vartheta_2) f(\vartheta_2, \vartheta_3)$$

also

$$f(\vartheta_1, \vartheta_3) = f(\vartheta_1, \vartheta_2) f(\vartheta_2, \vartheta_3) \quad (1.5.10)$$

logarithmieren  $\Rightarrow \ln f(\vartheta_1, \vartheta_3) = \ln f(\vartheta_1, \vartheta_2) + \ln f(\vartheta_2, \vartheta_3)$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial \vartheta_1} \ln f(\vartheta_1, \vartheta_3) = \frac{\partial}{\partial \vartheta_1} \ln f(\vartheta_1, \vartheta_2) \quad \text{nur richtig, wenn}$$

$$f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \alpha(\vartheta_1) \beta(\vartheta_2)$$

Einsetzen in (1.5.10)  $\Rightarrow \alpha(\vartheta_1) \beta(\vartheta_3) = \alpha(\vartheta_1) \beta(\vartheta_2) \alpha(\vartheta_2) \beta(\vartheta_3)$

$$\Rightarrow 1 = \alpha(\vartheta_2) \beta(\vartheta_2) \quad \text{oder} \quad \alpha(\vartheta) = \beta^{-1}(\vartheta)$$

d.h. für  $f$ :  $f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \frac{\beta(\vartheta_2)}{\beta(\vartheta_1)}$

$$\text{Wirkungsgrad } \eta_{C_a} = 1 - \frac{\beta(\vartheta_2)}{\beta(\vartheta_1)} \quad (1.5.11)$$

$\beta(\vartheta)$  zunächst völlig willkürliche Funktion.  $\beta(\vartheta)$  ist bestimmt, falls wir einem einzigen Wärmebad einen Wert  $T^* = \beta(\vartheta^*)$  zuordnen.

Dann liefert jede reversible Maschine eindeutig die Temperaturverhältnisse  $\frac{T}{T^*}$ . Man vereinbart

$$T^* = 273,16\text{K Tripelpunkt des Wassers} \quad (1.5.12)$$

Damit definiert  $T = \beta(\vartheta)$  eine absolute, substanzunabhängige Temperatur

$$T = T^*[1 - \eta_C(T, T^*)] \quad , \quad (1.5.13)$$

die mit der bisher verwendeten idealen Gastemperatur identisch ist.

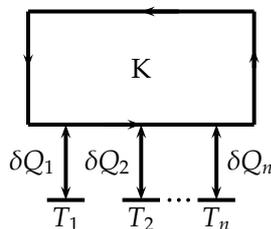
### 1.5.6 Zustandsgröße Entropie

Bisherige Betrachtungen, die sämtlich auf dem 2. Hauptsatz basierten, erlauben jetzt die Einführung der *Entropie*, der wichtigsten Größe der Thermodynamik.

Für den Wirkungsgrad der Carnot-Maschine gilt (auch nach Einführung der absoluten Temperaturskala)

$$\begin{aligned} \eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 + \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} \quad \text{also} \quad \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} + \frac{T_2}{T_1} = 0 \\ \text{oder} \quad \frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0 \end{aligned} \quad (1.5.14)$$

Verallgemeinerung dieses Ergebnisses:



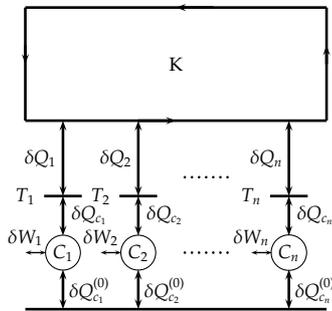
Ein thermodynamisches System durchlaufe quasistatisch einen (nicht notwendig reversiblen) Kreisprozess  $K$ . Zur Beschreibung der Temperaturänderung zerlegen wir den Zyklus in  $n$  Schritte, während derer die Temperatur des Systems durch dessen Kontakt mit den Wärmebädern  $WB(T_i); i = 1, 2, \dots, n$  konstant ist.

Dabei findet jeweils ein Wärmeaustausch  $\delta Q_i$  statt, der positiv oder negativ sein kann. Nach dem 1. Hauptsatz gilt für die gesamte Arbeitsleistung auf  $K$ :

$$\Delta W_K = - \sum_{i=1}^n \delta Q_i$$

Wir koppeln nun an jedes  $WB(T_i)$  eine Carnot-Maschine  $C_i$ , die zwischen diesem  $WB(T_i)$  und einem Wärmebad  $WB(T_0)$  arbeitet, wobei  $T_0 > T_i, \forall i$ . Jedes  $C_i$  kann sowohl als

Wärmekraftmaschine als auch als Wärmepumpe arbeiten.



Wir dimensionieren die  $C_i$  so, dass  $\delta Q_{C_i} = -\delta Q_i \quad \forall i$  gilt, d.h. sie nehmen gerade die Wärmemenge von  $WB(T_i)$  auf, die vom System an  $WB(T_i)$  abgegeben wurde (bzw. umgekehrt).

Für jede Carnot-Maschine gilt:

$$\delta Q_{C_i}^{(0)} = -\frac{T_0}{T_i} \delta Q_{C_i} = \frac{T_0}{T_i} \delta Q_i$$

Das System der Carnot-Maschinen leistet damit insgesamt die Arbeit

$$\Delta W_C = \sum_{i=1}^n \delta W_i = -\sum_{i=1}^n \eta_{C_i} \delta Q_{C_i}^{(0)} = -\sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{T_i}{T_0}\right) \frac{T_0}{T_i} \delta Q_i = \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \delta Q_i$$

Beim *gesamten Zyklus*  $K + [C_1 + C_2 + \dots + C_n]$  (Kreisprozess) wird die Wärmemenge

$$\Delta Q^{(0)} = \sum_{i=1}^n \delta Q_{C_i}^{(0)} = T_0 \sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} \tag{1.5.15}$$

mit  $WB(T_0)$  ausgetauscht. Dabei wird die Arbeit

$$\begin{aligned} \Delta W &= \Delta W_K + \Delta W_C = -\sum_{i=1}^n \delta Q_i + \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \delta Q_i \\ \Rightarrow \Delta W &= -T_0 \sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} \end{aligned} \tag{1.5.16}$$

geleistet. Sonst ist nichts passiert. Der Erste Hauptsatz ist erfüllt:  $\Delta W + \Delta Q^{(0)} = 0$ .

Der 2. Hauptsatz fordert nun aber

$$\Delta W \geq 0 \tag{1.5.17}$$

Im umgekehrten Fall wäre nämlich nichts anderes passiert, als dass das thermodynamische Gesamtsystem Wärm  $\Delta Q^{(0)}$  aus  $WB(T_0)$  aufgenommen und vollständig in Arbeit  $\Delta W \leq 0$  verwandelt hätte. Das ist aber unmöglich nach dem 2. Hauptsatz. Nach (1.5.16) und (1.5.17) folgt dann

$$-T_0 \sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} \geq 0$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (1.5.18)$$

das nur noch Daten des ursprünglichen Zyklus  $K$  entfällt. Ist  $K$  reversibel, lässt sich der Durchlaufsinne von  $K$  umkehren. Alle Überlegungen bleiben unverändert, nur die  $\delta Q_i$  in (1.5.18) ändern ihre Vorzeichen.

Für  $K$  reversibel gilt dann das Gleichheitszeichen:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i}{T_i} = 0 \Leftrightarrow K \text{ reversibel} \quad (1.5.19)$$

Die Verallgemeinerung auf  $n \rightarrow \infty$  Teilschritte ergibt dann die fundamentale *Clausius'sche Ungleichung*:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (1.5.20)$$

Für reversible Prozesse gilt:

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0 \quad (1.5.21)$$

Letzte Beziehung definiert eine Zustandsgröße. Ist  $A_0$  fester Punkt des Zustandsraums, dann ist das Integral  $\int_{A_0}^A \frac{\delta Q_{rev}}{T}$  unabhängig vom Weg, auf dem wir im Zustandsraum von Zustand  $A_0$  zu Zustand  $A$  kommen und bei festem  $A_0$  eine eindeutige Funktion des Zustands  $A$ . Die *Entropie*

$$S(A) = \int_{A_0}^A \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (1.5.22)$$

ist eine *bis auf eine additive Konstante* festgelegte Zustandsgröße mit dem *totalen Differential*

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (1.5.23)$$

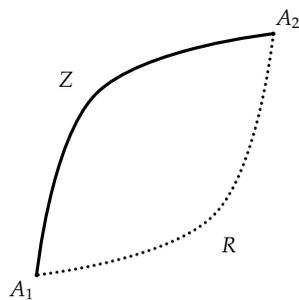
$\frac{1}{T}$  ist der integrierende Faktor, der aus der nicht-integrablen Differentialform  $\delta Q$  ein totales Differential macht.

**Man beachte:** Die Entropie ist stets über einen reversiblen Weg von  $A_0$  nach  $A$  zu berechnen. Dabei ist es unerheblich, wie das System den Zustand  $A$  *tatsächlich erreicht*, ob reversibel oder irreversibel. Man benötigt zur Bestimmung von  $S(A)$  also stets einen reversiblen Ersatzprozess.

Für eine beliebige Zustandsänderung  $Z$  gilt

$$S(A_2) - S(A_1) \geq \int_{A_1}^{A_2} \frac{\delta Q}{T} \quad (1.5.24)$$

**Beweis:**



R: reversibler Ersatzprozess

Für diesen gilt:  $S(A_2) - S(A_1) \geq \int_{A_1}^{A_2} \frac{\delta Q}{T}$

Weil Weg  $R$  reversibel ist, lässt er sich umkehren und mit  $Z$  zu einem Kreisprozess kombinieren, für den die Clausiussche Ungleichung (1.5.20) gelten muss:

$$\begin{aligned} \int_{A_1}^{A_2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{A_1}^{A_2} \frac{\delta Q}{T} &\leq 0 \\ \Rightarrow - \int_{A_1}^{A_2} \frac{\delta Q}{T} &\geq \int_{A_1}^{A_2} \frac{\delta Q}{T} \\ \Rightarrow -[S(A_1) - S(A_2)] &\geq \int_{A_1}^{A_2} \frac{\delta Q}{T} \\ \Rightarrow S(A_2) - S(A_1) &\geq \int_{A_1}^{A_2} \frac{\delta Q}{T} \quad \text{Q.E.D.} \end{aligned}$$

Ergebnisse (1.5.21) - (1.5.24) folgen allein aus dem 2. Hauptsatz.  $\Rightarrow$  *mathematische Formulierung des 2. Hauptsatzes*

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (1.5.25)$$

(Gleichheitszeichen für reversible Prozesse)

## 1.6 Fundamentalbeziehung

Kombiniert man den 2. Hauptsatz  $\delta Q \leq T dS$  mit dem 1. Hauptsatz für offene Systeme (1.4.10)  $dU = \delta Q + \delta W + \sum_{i=1}^{\alpha} \mu_i dN_i$ , so folgt

$$\delta Q = dU - \delta W - \sum_{i=1}^{\alpha} \mu_i dN_i \leq T dS \quad (1.6.1)$$

also die Grundrelation der Thermodynamik:

$$T dS \geq dU - \delta W - \sum_{i=1}^{\alpha} \mu_i dN_i \quad (1.6.2)$$

Diese Grundrelation, die Entropie  $S = \int_{A_0}^A \frac{\delta Q_{rev}}{T}$  und die TD-Temperatur  $T = T^*[1 - \eta_C(T^*, T)]$  sind zentrale Gesetze der Thermodynamik. Alle folgenden Überlegungen sind Schlussfolgerungen aus diesem Grundkonzept.

**Für reversible Prozesse:**  $\delta Q = T dS$  und  $\delta W = -p dV$  lautet (1.6.2) mit  $i = 1$ :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (1.6.3)$$

mit den vollständigen Differentialen:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N=const.}, \quad \frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,V=const.}, \quad -\frac{\mu}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V=const.} \quad (1.6.4)$$

Weil  $S = S(U, V, N)$  mit extensiven Zustandsgrößen  $U, V, N \Rightarrow S$  ist ebenfalls extensiv, so dass

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N) \quad (1.6.5)$$

Ableitung nach  $\lambda$  mit Kettenregel:

$$S = \frac{d}{d\lambda} S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \frac{\partial(\lambda U)}{\partial \lambda} \frac{\partial S}{\partial(\lambda U)} + \frac{\partial(\lambda V)}{\partial \lambda} \frac{\partial S}{\partial(\lambda V)} + \frac{\partial(\lambda N)}{\partial \lambda} \frac{\partial S}{\partial(\lambda N)}$$

$$S = U \frac{\partial S}{\partial(\lambda U)} + V \frac{\partial S}{\partial(\lambda V)} + N \frac{\partial S}{\partial(\lambda N)} \quad (1.6.6)$$

gilt für alle  $\lambda$

speziell  $\lambda = 1 \Rightarrow$

$$S = U \frac{\partial S}{\partial U} + V \frac{\partial S}{\partial V} + N \frac{\partial S}{\partial N} \quad (1.6.7)$$

(vgl. mit *Euler*-Theorem (4.12.1) Mechanik-Skript,  $S$  ist homogene Funktion 1. Grades!)

Einsetzen von (1.6.4) liefert die TD Fundamentalbeziehung (*EULER-Gleichung*)

$$TS = U + pV - \mu N \quad (1.6.8)$$

Bilden wir das Differential von (1.6.8):

$$\underbrace{T dS}_{(1.6.3) \text{ für reversible Prozesse einsetzen}} + S dT = dU + p dV + V dp - \mu dN - N d\mu$$

(1.6.3) für reversible Prozesse einsetzen

$$(dU + p dV - \mu dN) + S dT = dU + p dV + V dp - \mu dN - N d\mu$$

$$S dT = V dp - N d\mu$$

$$d\mu = -\frac{S}{N} dT + \frac{V}{N} dp \quad (1.6.9)$$

ergibt die sog. „Gibbs-Duhem“-Relation, die die intensiven Variablen  $\mu, T$  und  $p$  verknüpft.

## 1.7 Hauptsätze, quantitativ

Die Hauptsätze lassen sich jetzt nicht nur verbal, sondern auch quantitativ formulieren:

0. *Hauptsatz* Das Gleichgewicht thermodynamischer Systeme ist durch Temperaturgleichheit definiert:

$$T_1 = T_2 = \dots = T_n \Leftrightarrow \frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2} = \dots = \frac{\partial S_n}{\partial U_n} \quad (1.7.1)$$

1. *Hauptsatz* Die Änderung der inneren Energie eines geschlossenen thermodynamischen Systems ist gegeben durch

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - p dV \leq T dS - p dV \quad (1.7.2)$$

$dU$  ist ein vollständiges Differential, d.h. es gilt  $\oint dU = 0$  für jeden Kreisprozess (unabhängig vom Weg), der einen Zustand in sich selbst überführt, also *reversibel* ist, denn dann gilt  $dU = T dS - p dV$

2. *Hauptsatz* Die Entropie eines thermodynamischen Systems ist durch

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} > \frac{\delta Q_{irr}}{T} \quad (1.7.3)$$

definiert. Für abgeschlossene Systeme im Gleichgewicht gilt

$$dS = 0 \text{ sowie } S = S_{max} \quad (1.7.4)$$

und für irreversible Prozesse (während der das System zu einem neuen Gleichgewicht strebt) gilt  $dS > 0$

3. *Hauptsatz* Am absoluten Temperaturnullpunkt gilt  $S(T = 0) = 0$

## 1.8 Potentiale

*Thermodynamische Potentiale* sind extensive Zustandsgrößen, welche als Funktion ihrer natürlichen Variablen (unabhängige Variable) definiert sind, so dass durch Differentiation alle thermodynamischen Größen gewonnen werden können.

### 1.8.1 Innere Energie $U(S, V, N)$

$$dU = T dS - p dV + \mu dN \quad (1.8.1)$$

Weil  $dU$  totales Differential ist, kann man die innere Energie als *Erzeugende* der abhängigen Variablen  $T, p$  und  $\mu$  auffassen (vgl. Hamilton-Jakobi-Theorie Mechanik):

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{N,V} \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \quad \mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \quad (1.8.2)$$

haben also als konjugierte Variable:

$$\begin{aligned} S \text{ und } T &= \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{N,V} \\ V \text{ und } p &= - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \\ N \text{ und } \mu &= \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \end{aligned}$$

Weil  $dU$  vollständiges Differential ist, gelten für die zweiten Ableitungen (vgl. (1.1.3) und (1.2.3))  $\Rightarrow$  „Maxwell-Relationen“

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad \left( \frac{\partial T}{\partial N} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad \left( \frac{\partial p}{\partial N} \right)_{S,V} = - \left( \frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{S,N} \quad (1.8.3)$$

Die natürlichen Variablen von  $U$  sind also  $(S, V, N)$ . Alle anderen aus (1.8.2) bestimmen  $(T, p, \mu)$

### 1.8.2 Legendre-Transformation

Der Nachteil beim Gebrauch der inneren Energie  $U$  als TD-Potential ist offensichtlich: die natürlichen Variablen sind sehr unbequem, da z.B. die Entropie  $S$  experimentell nicht leicht zu kontrollieren ist.

Man führt deshalb, je nach experimentellen Randbedingungen, andere TD-Potentiale ein, die die Größen als natürliche Variablen verwenden, die dem Experiment direkter zugänglich sind. Dabei benutzt man formal die Methode der *Legendre-Transformation* (Erinnerung an Mechanik  $(q, \dot{q}) \rightarrow (q, p)$  mit  $p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}$  kan. Impuls)

Betrachten Übergang von einer Funktion  $f(x, y)$  zur Funktion  $g(x, u) = g(x, \frac{\partial f}{\partial y})$  mit

$$g(x, u) = f(x, y) - uy \text{ mit } u = \frac{\partial f}{\partial y} \quad (1.8.4)$$

Diese so gebildete Funktion  $g$  enthält  $y$  nicht mehr als unabhängige Variable, wie man am totalen Differential erkennt:

$$dg = df - u dy - y du = -u dy - y du + \left( \frac{\partial f}{\partial x} dx + \underbrace{\frac{\partial f}{\partial y}}_{u = \frac{\partial f}{\partial y}} dy \right)$$

$$dg = \frac{\partial f}{\partial x} dx - y du \quad (1.8.5)$$

und es gilt  $\frac{\partial g}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial x}$

### 1.8.3 (Helmholtz) Freie Energie $F(T,V,N)$

Man benutzt statt  $S$  die dazu konjugierte Größe  $T = \frac{\partial U}{\partial S}$  als natürliche Variable  
*Freie Energie:*

$$F(T,V,N) = U - TS \quad \text{Euler-Gl. 1.6.8} \quad \left( \quad = -pV + \mu N \right) \quad (1.8.6)$$

$$\Rightarrow dF = \underbrace{dU}_{1.6.3=T dS - p dV + \mu dN} - T dS - S dT = -S dT - p dV + \mu dV \quad (1.8.7)$$

also

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN \quad (1.8.8)$$

Hier also

natürliche Variablen	konjugierte Variablen	
$T$	$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}$	(1.8.9)
$V$	$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$	
$N$	$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T}$	

und Maxwell-Relationen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (1.8.10)$$

**1.8.4 Enthalpie**  $H(S,p,N)$ 

$$H(S,p,N) = U + pV \stackrel{\text{EULER-Gl. (1.6.8)}}{=} (TS - pV + \mu dN) + pV = TS + \mu N \quad (1.8.11)$$

und

$$dH = \underbrace{dU}_{(1.6.3)T dS - p dV + \mu dN} + p dV + V dp = T dS + V dp + \mu dN \quad (1.8.12)$$

natürliche Variablen	konjugierte Variablen
$S$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,N}$
$p$	$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N}$
$N$	$\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,p}$

⇒ mit entsprechenden Maxwell-Relationen

**1.8.5 Gibbsche Freie Enthalpie**  $G(T,p,N)$ ausgehend von  $U$  werden 2 Legendre Transformationen von  $(S, V) \rightarrow (T, p)$  gemacht ⇒

$$G(T,p,N) = U - TS + pV \stackrel{(1.6.8)}{=} (TS - pV + \mu N) - TS + pV = \mu N \quad (1.8.13)$$

$$dG = (T dS - p dV + \mu dN) - T dS - S dT + p dV + V dp \Rightarrow \quad (1.8.14)$$

$$dG = -S dT + V dp + \mu dN \quad (1.8.15)$$

hier

natürliche Variablen	konjugierte Variablen
$T$	$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N}$
$p$	$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N}$
$N$	$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p}$

und entsprechenden Maxwell-Relationen, wie z.B.:  $-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}$

### 1.8.6 Grosskanonisches Potential $\Omega(T, V, \mu)$

Zwei Legendre-Transformationen von  $(S, N) \rightarrow (T, \mu)$

$$\Omega(T, V, \mu) = U - TS - \mu N \quad (1.8.16)$$

und

$$d\Omega = -S dT - p dV - N d\mu \quad (1.8.17)$$

natürliche Variablen	konjugierte Variablen
$T$	$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu}$
$V$	$p = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T, \mu}$
$\mu$	$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T, V}$

⇒ Maxwell-Relationen

Im Gleichgewicht nehmen alle diese Potentiale ihren Extremwert an, wenn die jeweiligen Variablen festgehalten werden.

### 1.8.7 Guggenheim-Schema (Magisches Viereck der TD)

Als Merkschema der Maxwell-Relationen (ohne  $N$  und  $\mu$ )

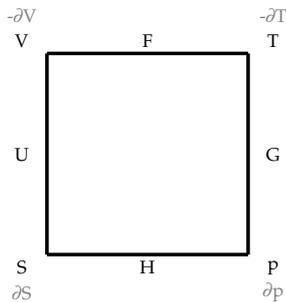
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (M1)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (M2)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (M3)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (M4)$$

Die Maxwell-Relationen können mit Hilfe eines Schemas gemerkt werden.



Unser Vater Fand Tausend Gulden  
Papier Hinterm Schrank.

alternativ:

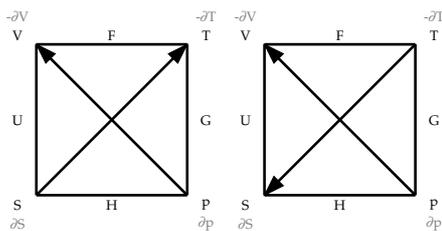
Unheimlich Viele Forscher Trinken  
Gerne Pils Hinterm Schreibtisch?!

Auf den Seiten des Quadrats stehen die thermodynamischen Potentiale  $U$ ,  $F$ ,  $G$  und  $H$ . Die Bezeichnung „Potential“ ist bewusst so gewählt, da man durch Ableiten des Potentials die gewünschte Größe erhält.

Um die Größen zu bilden nimmt man die jeweils gegenüber der Seite liegenden Ecken. Diese multipliziert man nun diagonal mit dem Differential der dortigen Größe und summiert beide Produkte.

*Wichtig:* Die Differentiale von  $V$  und  $T$  sind jeweils negativ! Also gilt:  $-\partial V$ ,  $-\partial T$ ,  $\partial S$  und  $\partial p$

Als Beispiel:



$$dF = p(-dV) + S(-dT)$$

$$= -p dV - S dT$$

ebenso

$$dU = p(-dV) + T(dS)$$

$$= -p dV + T dS$$

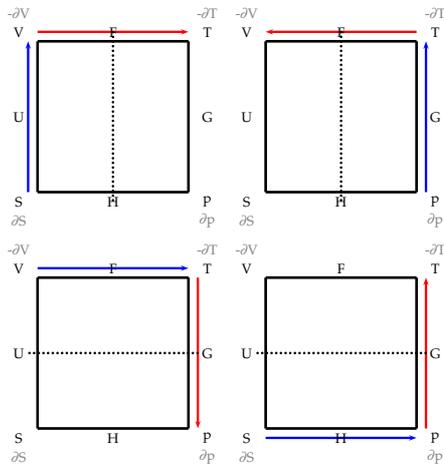
usw.

Aber das Guggenheim-Schema leistet noch mehr: die vier Ecken des Diagramms, mit jeweils drei ausgewählt, ergeben die Maxwell-Relationen.

Hierzu beginnt man in einer Ecke, leitet diese Größe nach der zweiten ab (**blauer Pfeil**) wobei man die Größe konstant hält, welche folgt, wenn man den Weg des blauen Pfeils fortsetzt (**roter Pfeil**).

Dieses ist nun gleich dem Ergebnis, welches man erhält, wenn man dieselbe Vorgehensweise mit der gegenüberliegenden Ecke, gesehen von der Parallelen des **blauen Pfeils**, nimmt.

Auch hier zwei Beispiele:



$$-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Rightarrow \text{M2}$$

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \Rightarrow \text{M4}$$

## 1.9 Thermodynamische Response-Funktionen, Wärmekapazitäten

Wärmekapazitäten geben an, mit welcher Temperaturänderung  $dT$  das System auf eine differentielle Wärmezufuhr  $\delta Q$  reagiert. Da es neben  $T$  noch andere Zustandsvariable gibt, muss zusätzlich angegeben werden, wie diese sich bei der Zustandsänderung verhalten sollen.

⇒ Definition von Wärmekapazität:

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x \quad (1.9.1)$$

$x$ : eine oder mehrere Zustandsgrößen (z.B.  $p, V$ ), die bei der Wärmezufuhr konstant gehalten werden.

$$\Rightarrow C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} \quad \text{und}$$

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{p,N}$$

**Bemerkung:** mit  $U = F + TS$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} &= \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}}_{-S} + S + T \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}}_{C_V} = C_V \\ \Rightarrow C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} \quad \text{aber} \quad C_p \neq \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{p,N} \end{aligned}$$

**Kompressibilität:**  $\kappa_y \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_y$  mit  $y = T$  oder  $S$ ,

d.h.  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_{T,N}$  und  $\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_{S,N}$

**thermische Ausdehnung**  $\alpha_p \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T\right)_p$

**Relation zwischen Response-Funktionen**

$$\begin{aligned} C_p &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \stackrel{S(T,V(p,T))}{=} T \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right\} \\ &= C_V + T \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}_{\text{Maxwell } \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ \Rightarrow C_p - C_V &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{aligned}$$

verwenden  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V &= -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} \\ \Rightarrow C_p - C_V &= -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = -T \frac{V^2 \alpha_p^2}{-V \kappa_T} = TV \frac{\alpha_p^2}{\kappa_T} \end{aligned}$$

$$\boxed{C_p - C_V = TV \frac{\alpha_p^2}{\kappa_T}} \quad (1.9.2)$$

Beispiel (Übungsaufgabe): Für ideales Gas gilt  $\alpha_p = \frac{1}{T}$ ,  $\alpha_T = \frac{1}{p} \Rightarrow C_p - C_V = NK_B$

## 1.10 Entropie des idealen Gases

$$\begin{aligned} S(U,V,N) &= NS_0 + NK_B \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{U}{N} \right)^{\frac{f}{2}} \right] \\ &= NS_0 + Nk_B \left[ \ln V + \frac{f}{2} \ln U - \frac{f+2}{2} \ln N \right] \end{aligned} \quad (1.10.1)$$

$$\text{denn } \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = \frac{p}{T} = \frac{Nk_B}{V} \text{ erfüllt } pV = Nk_B T \quad (1.10.2)$$

$$\text{und } \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{T} = \frac{f}{2} \frac{Nk_B}{U} \text{ erfüllt } U = \frac{f}{2} Nk_B T \text{ mit } f = \text{Zahl der Freiheitsgrade} \quad (1.10.3)$$

Ausserdem ist  $S$  extensiv, d.h. homogen in den Variablen  $V$  und  $N$ :  
es ist

$$S(U,V,N) = NS_0 + Nk_B \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{f}{2} k_B T \right)^{\frac{f}{2}} \right]$$

Es muss gelten:  $S(T, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(T, V, N)$

$$\begin{aligned} S(T, \lambda V, \lambda N) &= \lambda NS_0 + \lambda Nk_B \ln \left[ \frac{\lambda V}{\lambda N} \left( \frac{f}{2} k_B T \right)^{\frac{f}{2}} \right] \\ &= \lambda \left[ NS_0 + Nk_B \ln \left\{ \frac{V}{N} \left( \frac{f}{2} k_B T \right)^{\frac{f}{2}} \right\} \right] = \lambda S(T, V, N) \quad \text{Q.E.D} \end{aligned}$$

---

---

## Kapitel 2

# Wahrscheinlichkeitstheorie

---

---

### 2.1 Elementare Begriffe

Wir betrachten eine (oder mehrere) *stochastische Variable*  $x$

Werte für  $x$ :  $x$  *diskret* (z.B. Punktzahl beim Würfeln) oder

$x$  *kontinuierlich* (z.B. Koordinate eines Teilchens)

Statistische Eigenschaften beschreiben durch *Wahrscheinlichkeitsverteilung*

Eigenschaften	$x$ diskret	$x$ kontinuierlich
Positivität	$\rho_i = \rho(x_i) \geq 0$	$\rho(x) \geq 0$
Norm	$\sum_i \rho_i = 1$	$\int dx \rho(x) = 1$
Mittelwert (Erwartungswert)	$\langle x \rangle = \sum_i x_i \rho_i$	$\langle x \rangle = \int dx x \rho(x)$
$n$ -tes Moment	$\langle x^n \rangle = \sum_i x_i^n \rho_i$	$\langle x^n \rangle = \int dx x^n \rho(x)$
Standardabweichung	$\sigma = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$	
Varianz	$\sigma^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$	

### 2.2 Binomialverteilung

Beim Wurf einer verbogenen Münze: bei  $N$  Würfeln tritt  $N_+$ -mal (Kopf) und  $N_-$ -mal (Zahl) auf.

Definieren Wahrscheinlichkeit, dass Kopf auftritt als  $p_+ = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_+}{N}$ , ebenso Wahrscheinlichkeit, dass Zahl auftritt als  $p_- = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_-}{N}$

Wahrscheinlichkeiten auf 1 normiert:  $p_+ + p_- = 1$

Es gelten die Rechenregeln:

$$p_{i \text{ oder } j} = p_i + p_j \quad (2.2.1)$$

$$p_{i \text{ und } j} = p_i p_j \text{ für unabhängige Ergebnisse} \quad (2.2.2)$$

Die Binomial-Verteilung gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass bei  $N$ -maligem Wurf der Münze  $n$ -mal Kopf auftritt

$$W_N(n) = p_+^n p_-^{N-n} \quad \{\text{mal Zahl der Realisierungen}\} \quad (2.2.3)$$

Der zusätzliche Faktor berücksichtigt, dass es auf die Reihenfolge, in der die Ereignisse realisiert werden, nicht ankommt:

1. es gibt  $N!$  Möglichkeiten  $N$  Ziffern anzuordnen
2.  $(N - n)!$  zeigt, dass es nicht auf die Reihenfolge der Würfe mit Kopf ankommt
3.  $n!$ , dass es nicht auf die Reihenfolge der Würfe mit Zahl ankommt

⇒ mit  $p \equiv p_+$  und  $q \equiv p_- = 1 - p$  erhält man

$$W_N(n) = p^n (1 - p)^{N-n} \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1 - p)^{N-n} \quad (2.2.4)$$

Name und Normierung aus dem

$$\text{Binomialsatz} \quad (p + q)^N = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \quad (2.2.5)$$

$$\text{Normierung} \quad \sum_{n=0}^N W_N(n) = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = [p + q]^N = [p + (1 - p)]^N = 1 \quad (2.2.6)$$

### 2.2.1 Mittelwert

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n W_N(n) = \sum_{n=0}^N np^n (1-p)^{N-n} \binom{N}{n} \quad (2.2.7)$$

benutzen  $q = 1 - p$  und  $np^n = p \frac{\partial}{\partial p} p^n$

$$\Rightarrow \langle n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} np^n q^{N-n} \binom{N}{n} \Big|_{q=1-p} = p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n=0}^{\infty} p^n q^{N-n} \binom{N}{n} \Big|_{q=1-p} \quad (2.2.8)$$

$$\stackrel{(2.2.6)}{=} p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N \Big|_{q=1-p} = pN(p+q)^{N-1} \Big|_{q=1-p} = pN \quad (2.2.9)$$

### 2.2.2 Varianz

$$\sigma^2 = \langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle = \langle n^2 - 2n \langle n \rangle + \langle n \rangle^2 \rangle \quad (2.2.10)$$

$$= \langle n^2 \rangle - 2 \langle n \rangle^2 + \langle n \rangle^2 = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 \quad (2.2.11)$$

Dann ist

$$\langle n^2 \rangle = \sum_n n^2 W_N(n) = p \frac{\partial}{\partial p} p \frac{\partial}{\partial p} \sum_n p^n q^{N-n} \binom{N}{n} \Big|_{q=1-p} \quad (2.2.12)$$

$$= p \frac{\partial}{\partial p} p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N \Big|_{q=1-p} = p \frac{\partial}{\partial p} (Np(p+q)^{N-1}) \Big|_{q=1-p} \quad (2.2.13)$$

$$= Np [(p+q)^{N-1} + (N-1)p(p+q)^{N-2}] \Big|_{q=1-p} \quad (2.2.14)$$

$$= Np [1 + (N-1)p] = N^2 p^2 + Np(1-p) \quad (2.2.15)$$

$$\Rightarrow \sigma^2 = N^2 p^2 + Np(1-p) - p^2 N^2 = Np(1-p) = Npq \quad (2.2.16)$$

#### Bemerkenswert: Verhältnis

$$\frac{\sqrt{\langle n^2 \rangle}}{\langle n \rangle} = \frac{\sigma}{\langle n \rangle} = \frac{\sqrt{Npq}}{pN} = \sqrt{\frac{q}{pN}} \rightarrow 0 \quad (2.2.17)$$

Für große  $N$ : Spezialfall des Gesetzes der großen Zahlen = Zentraler Grenzwertsatz ◀

## 2.3 Die Gauß-Verteilung

### 2.3.1 Stirling Formel

für  $Np \gg 1$  und  $Nq \gg 1$ , d.h. häufiges Würfeln oder häufige Hintereinanderausführung einer Messung oder bei Betrachtung vieler unabhängiger Teilchen, vereinfacht sich die Binomialverteilung. Zur Berechnung braucht man die Stirling-Formel.

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N \sqrt{2\pi N} \quad (2.3.1)$$

### 2.3.2 Beweis der Stirling Formel

mit Sattelpunktmethode für Integrale der Form

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{Nf(x)} \quad (2.3.2)$$

für große  $N$  um Minimum von  $f$  entwickeln. Es gilt

$$N! = \int_0^{\infty} dx x^N e^{-x} \quad (2.3.3)$$

(Beweis durch mehrmaliges partielles Integrieren und  $\int_0^{\infty} dx e^{-x} = 1$ )

$$x^N = \exp[\ln x^N] = \exp[N \ln x] \quad (2.3.4)$$

also

$$N! = \int_0^{\infty} dx \exp[N \ln x - x] = \int_0^{\infty} dx \exp[-Nf(x)] \quad (2.3.5)$$

mit

$$f(x) = \frac{x}{N} - \ln x \quad (2.3.6)$$

$$\frac{df}{dx} = \frac{1}{N} - \frac{1}{x}, \quad \frac{d^2f}{dx^2} = \frac{1}{x^2} > 0 \quad (2.3.7)$$

$f(x)$  hat Minimum bei  $x_0 = N$ , das einem Maximum der Funktion  $e^{-Nf(x)}$  entspricht. Taylor-Entwicklung um Maximum:

$$\Rightarrow f(x) \simeq f(x_0) + \frac{1}{2}(x - x_0)^2 \frac{d^2 f}{dx^2} \quad (2.3.8)$$

$$f(x_0) = 1 - \ln N, \quad \frac{d^2 f}{dx^2} = \frac{1}{N^2} \quad (2.3.9)$$

$$f(x) \simeq 1 - \ln N + \frac{1}{2}(x - N)^2 \frac{1}{N^2} \quad (2.3.10)$$

sodass

$$N! \simeq \int_0^{\infty} dx \exp \left[ -N + N \ln N - \frac{1}{2N}(x - N)^2 \right] \quad (2.3.11)$$

$$\begin{aligned} &= N^N e^{-N} \underbrace{\int_0^{\infty} dx e^{-\frac{(x-N)^2}{2N}}}_{\simeq \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{(x-N)^2}{2N}} = \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-\frac{y^2}{2N}} = \sqrt{2\pi N}} \quad (2.3.12) \end{aligned}$$

also

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} N^N e^{-N} = \left(\frac{N}{e}\right)^N \sqrt{2\pi N} \quad (2.3.13)$$

### 2.3.3 Gauss-Verteilung

Mit Stirling-Formel folgt

$$W_N(n) = \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = \frac{N!}{n(N-n)!} p^n q^{N-n} \quad (2.3.14)$$

$$= \sqrt{\frac{N}{2\pi n(N-n)}} N^N n^{-n} (N-n)^{-n} \overbrace{e^{-N+n+(N-n)}}^{e^0} p^n q^{N-n} \quad (2.3.15)$$

$$= \sqrt{\frac{N}{2\pi n(N-n)}} N^n \left(\frac{p}{n}\right)^n \left(\frac{q}{N-n}\right)^{N-n} \quad (2.3.16)$$

Für  $n = \langle n \rangle = pN$  ist  $W_N(n)$  maximal.

Definieren

$$x \equiv \frac{n - \langle n \rangle}{N} = \frac{n}{N} - p \quad (2.3.17)$$

$$\Rightarrow n = N(p + x) = Np \left(1 + \frac{x}{p}\right) \quad (2.3.18)$$

und

$$N - n = N - Np - Nx = N(1 - p) - Nx = Nq - Nx = Nq \left(1 - \frac{x}{q}\right) \quad (2.3.19)$$

damit

$$W_N(x) = \sqrt{\frac{N}{2\pi N^2 pq \left(1 + \frac{x}{p}\right) \left(1 - \frac{x}{q}\right)}} N^N \left(\frac{1}{N \left(1 + \frac{x}{p}\right)}\right)^{Np \left(1 + \frac{x}{p}\right)} \left(\frac{1}{N \left(1 - \frac{x}{q}\right)}\right)^{Nq \left(1 - \frac{x}{q}\right)} \quad (2.3.20)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi pq N \left(1 + \frac{x}{p}\right) \left(1 - \frac{x}{q}\right)}} N^{N - Np - Nq + Nx} \left(\frac{1}{1 + \frac{x}{p}}\right)^{Np \left(1 + \frac{x}{p}\right)} \left(\frac{1}{1 - \frac{x}{q}}\right)^{Nq \left(1 - \frac{x}{q}\right)} \quad (2.3.21)$$

$$W_N(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi pq N \left(1 + \frac{x}{p}\right) \left(1 - \frac{x}{q}\right)}} \left(\frac{1}{1 + \frac{x}{p}}\right)^{pN \left(1 + \frac{x}{p}\right)} \left(\frac{1}{1 - \frac{x}{q}}\right)^{qN \left(1 - \frac{x}{q}\right)} \quad (2.3.22)$$

Bilden

$$\begin{aligned} \ln W_N(x) &= \ln \frac{1}{\sqrt{2\pi pq N}} - \frac{1}{2} \ln \left(1 + \frac{x}{p}\right) - \frac{1}{2} \ln \left(1 - \frac{x}{q}\right) - \\ &\quad pN \left(1 + \frac{x}{p}\right) \ln \left(1 + \frac{x}{p}\right) - qN \left(1 - \frac{x}{q}\right) \ln \left(1 - \frac{x}{q}\right) \end{aligned} \quad (2.3.23)$$

Benutzen Taylor-Entwicklung von ln-Funktion um 1:

$$\ln(1 + z) \approx z - \frac{z^2}{2} + \dots \quad (2.3.24)$$

Erhalten bei Vernachlässigung des 2. und 3. Summanden wegen  $pN \gg 1$  und  $qN \gg 1$ :

$$\ln W_N(x) \simeq \ln \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} - pN \left(1 + \frac{x}{p}\right) \left[\frac{x}{p} - \frac{1}{2} \left(\frac{x}{p}\right)^2\right] - qN \left[-\frac{x}{q} - \frac{1}{2} \left(\frac{x}{q}\right)^2\right] \left(1 - \frac{x}{q}\right) \quad (2.3.25)$$

$$= \ln \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} - Nx \left(1 + \frac{x}{p}\right) \left[1 - \frac{1}{2} \frac{x}{p}\right] + Nx \left(1 - \frac{x}{q}\right) \left[1 + \frac{1}{2} \frac{x}{q}\right] \quad (2.3.26)$$

$$= \ln \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} + Nx \underbrace{\left[\left(1 - \frac{x}{q}\right) \left(1 + \frac{1}{2} \frac{x}{q}\right) - \left(1 + \frac{x}{p}\right) \left(1 - \frac{1}{2} \frac{x}{p}\right)\right]} \quad (2.3.27)$$

$$\left[1 - \frac{x}{2q} - \frac{x^2}{2q^2} - \left(1 + \frac{x}{2p} - \frac{x^2}{2p^2}\right)\right] \simeq -\frac{x}{2} \left[\frac{1}{q} + \frac{1}{p}\right] = -\frac{x}{2pq} \left[p + q\right] \simeq -\frac{x}{2pq}$$

$$\Rightarrow \ln W_N(x) \simeq \ln \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} - \frac{Nx^2}{2pq} \text{ mit } \sigma^2 = pqN \quad (2.3.28)$$

$$\ln W_N(x) \simeq \ln \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} - \frac{N^2 x^2}{2\sigma^2}, \quad Nx = n - \langle n \rangle \quad (2.3.29)$$

$$W_N(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(n - \langle n \rangle)^2}{2\sigma^2}} \text{ mit } \sigma^2 = Npq \quad (2.3.30)$$

Für große  $N$  geht also Binomialverteilung in Gauß-Verteilung über. Wesentliche Eigenschaft der Gauß-Verteilung: höhere Momente lassen sich immer durch das 2. Moment darstellen.

### 2.3.4 Charakteristische Funktion

$$\Phi(k) = \langle e^{ikx} \rangle = \int dx e^{ikx} \rho(x) \quad (2.3.31)$$

ist die Fourier-Transformierte der Verteilungsfunktion  $\rho(x)$  mit der Umkehr-Transformation

$$\rho(x) = \frac{1}{2\pi} \int dk e^{-ikx} \Phi(k) \quad (2.3.32)$$

Entwicklung nach Momenten:

$$e^{ikx} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ikx)^n}{n!} \quad (2.3.33)$$

$$\Rightarrow \Phi(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} \int dx x^n \rho(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle \quad (2.3.34)$$

Bei Kenntnis von  $\Phi(k)$  ist  $\rho$  durch die Umkehr-Transformation bestimmt. Manche Verteilungen sind nur durch ihre charakteristische Funktionen gegeben, z.B. die Levy-Verteilung mit

$$\Phi_{\text{Levy}}(k) = A|k|^q \quad (2.3.35)$$

Die charakteristische Funktion  $\Phi(k)$  erfüllt die Relationen

$$\Phi(0) = 1 \quad (2.3.36)$$

$$\left. \frac{d\Phi}{dk} \right|_{k=0} = i \int dx x e^{ikx} \rho(x) \Big|_{k=0} = i \langle x \rangle \quad \text{mit } k=0 \quad (2.3.37)$$

$$\left. \frac{d^2\Phi}{dk^2} \right|_{k=0} = i^2 \int dx x^2 e^{ikx} \rho(x) \Big|_{k=0} = i^2 \langle x^2 \rangle \quad \text{mit } k=0 \quad (2.3.38)$$

allgemein gilt

$$\langle x^n \rangle = \frac{1}{i^n} \left. \frac{d^n \Phi(k)}{dk^n} \right|_{k=0} \quad (2.3.39)$$

Definieren die Kumulanten als

$$C_n(x) \equiv \left. \frac{1}{i^n} \frac{d^n \ln \Phi(k)}{dk^n} \right|_{k=0} \quad (2.3.40)$$

und die Kumulanten-erzeugende Funktion durch Entwicklung um  $k = 0$

$$\ln \Phi(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{k^n}{n!} \left. \frac{d^n \ln \Phi(k)}{dk^n} \right|_{k=0} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} C_n(x) \quad (2.3.41)$$

$$\Rightarrow \Phi(k) = \exp \left[ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} C_n(x) \right] \stackrel{!}{=} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle \quad (2.3.42)$$

entwickeln in Potenzen von  $k$  und vergleichen:

$$C_0(x) = 0, C_1(x) = \langle x \rangle, C_2(x) = \sigma^2, C_3 = \langle x^3 \rangle - 3 \langle x \rangle \langle x^2 \rangle + 2 \langle x^3 \rangle, \dots$$

i.a. konvergiert Kumulantenentwicklung schneller als Momenten-Entwicklung z.B. Gauß-Verteilung

$$\rho(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp \left[ -\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (2.3.43)$$

$$\rightarrow C_n(x) = 0 \quad \text{für } n \geq 3 \quad (2.3.44)$$

### 2.3.5 Beweis

Für Gaußverteilung

$$\Phi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp \left[ ikx - \frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (2.3.45)$$

substituieren

$$y = \frac{x - \langle x \rangle}{\sigma} - i\sigma k \quad (2.3.46)$$

$$\Rightarrow x - \langle x \rangle = \sigma(y + i\sigma k) \Rightarrow \frac{dx}{dy} = \sigma \quad (2.3.47)$$

und

$$\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2\sigma^2} = \frac{\sigma^2(y^2 + 2i\sigma ky - \sigma^2 k^2)}{2\sigma^2} = \frac{y^2}{2} - \frac{\sigma^2 k^2}{2} + i\sigma ky \quad (2.3.48)$$

$$ikx - \frac{x - \langle x \rangle^2}{2\sigma^2} = ik \langle x \rangle + i\sigma ky - \sigma^2 k^2 - \left[ \frac{y^2}{2} - \frac{\sigma^2 k^2}{2} + i\sigma ky \right] \quad (2.3.49)$$

$$= ik \langle x \rangle - \frac{y^2}{2} - \frac{\sigma^2 k^2}{2} \quad (2.3.50)$$

$$\Rightarrow \Phi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{ik \langle x \rangle - \frac{y^2}{2} - \frac{\sigma^2 k^2}{2}} \quad (2.3.51)$$

$$= e^{ik \langle x \rangle - \frac{\sigma^2 k^2}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-\frac{y^2}{2}} \quad (2.3.52)$$

$$= e^{ik \langle x \rangle - \frac{\sigma^2 k^2}{2}} \quad (2.3.53)$$

Alle *ungeraden* Momente erhalten bei Differentiation nach  $k$  den Faktor  $\sigma^2 k \rightarrow 0$  für  $k \rightarrow 0$   
 $\Rightarrow \langle x^{2m+1} \rangle = 0$  für  $m \geq 1$  und für die geraden Momente gilt

$$\langle x^{2m} \rangle = \frac{(2m)!}{2^m m!} \sigma^{2m} \quad (2.3.54)$$

Insbesondere gilt ( $m = 2$ )

$$\langle x^4 \rangle = \frac{4!}{2^2 2!} \sigma^4 = 3 (\langle x^2 \rangle)^2 \quad (2.3.55)$$

$$\ln \Phi(k) = \ln e^{ik\langle x \rangle - \frac{\sigma^2 k^2}{2}} = ik\langle x \rangle - \frac{\sigma^2 k^2}{2} \quad (2.3.56)$$

$$\frac{d \ln \Phi(k)}{dk} = i\langle x \rangle - \sigma^2 k, \text{ d.h.} \quad (2.3.57)$$

$$C_1(x) = \left. \frac{1}{i} \frac{d \ln \Phi(k)}{dk} \right|_{k=0} \quad (2.3.58)$$

$$= \langle x \rangle \quad (2.3.59)$$

$$\frac{d^2 \ln \Phi(k)}{dk^2} = -\sigma^2 \Rightarrow C_2(x) = +\sigma^2 \quad (2.3.60)$$

und

$$\frac{d^n \ln \Phi(k)}{dk^n} = 0 \text{ für } n \geq 3 \quad (2.3.61)$$

$$\Rightarrow C_n(x) = 0 \text{ für } n \geq 3 \quad (2.3.62)$$

## 2.4 Substitutionsregel

Wenn man statt der mit  $\rho(x)$  verteilten Variable  $x$  eine neue stochastische Variable  $y = f(x)$  einführt, möchte man deren Verteilung  $w(y)$  aus  $\rho(x)$  berechnen.

Dies folgt aus der Bedingung

$$\rho(x) dx = w(y) dy \quad (2.4.1)$$

Dies bedeutet, daß sich die Wahrscheinlichkeiten in einem Intervall beim Übergang zu  $y$  nicht ändern. Mit

$$dy = |f'(x)| dx \text{ [Beträge damit } dx \text{ und } dy \text{ immer positiv sind]} \quad (2.4.2)$$

$$\Rightarrow w(y) = \frac{1}{|f'(x)|} \rho(x) \quad (2.4.3)$$

Auf der rechten Seite muß man mit  $x = f^{-1}(y)$  die Variable  $y$  substituieren.

Alternativ zu 2.4.3 kann man die äquivalente Integralformel

$$w(y) = \int dx \rho(x) \delta(y - f(x)) \quad (2.4.4)$$

verwenden, wobei

$$\delta(y - f(x)) = \sum_n \frac{\delta(x - x_n)}{\left| \frac{df}{dx} \right|} \text{ und } f(x_n) = 0 \quad (2.4.5)$$

### 2.4.1 Beispiel - Lognormal-Verteilung aus Gauß-Verteilung

Mit

$$x = \ln y \quad \text{oder} \quad y = e^x \quad (2.4.6)$$

$$\Rightarrow w(y) = \int dx \rho(x) \delta(y - e^x) = \int dx \rho(x) \frac{\delta(x - \ln y)}{|e^x|} \quad (2.4.7)$$

$$w(y) = \int dx e^{-x} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2\sigma^2}} \delta(x - \ln y) \quad (2.4.8)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\ln y} e^{-\frac{(\ln y - \langle x \rangle)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.4.9)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma y}} e^{-\frac{\left(\ln \frac{y}{y_0}\right)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.4.10)$$

$$\text{mit } \ln y_0 = \langle x \rangle, \text{ oder } y_0 = e^{\langle x \rangle} \quad (2.4.11)$$

Diese verhält sich ähnlich einer Gauß-Verteilung, vermeidet aber negative Werte von  $y$ . Wichtig, wenn man Aktienindizes oder andere nicht-negative Größen beschreiben möchte.

## 2.5 Mehrere stochastische Variable

### 2.5.1 Beispiel

Wir betrachten jetzt 2 kontinuierliche Variable  $X$  und  $Y$  mit Werten  $x$  und  $y$  und gemeinsamer Verteilungsfunktion

$$\rho_{X+Y}(x,y) \geq 0 \quad (2.5.1)$$

Norm

$$\int dx \int dy \rho_{X+Y}(x,y) = 1 \quad (2.5.2)$$

Momente

$$\langle x^n y^m \rangle = \int dx \int dy x^n y^m \rho_{X+Y}(x,y) \quad (2.5.3)$$

reduzierte Verteilungsfunktion

$$\rho_X(x) = \int dy \rho_{X+Y}(x,y) \quad (2.5.4)$$

Kovarianz

$$\text{cov}(X,Y) = (x - \langle x \rangle)(y - \langle y \rangle) \quad (2.5.5)$$

Korrelation

$$\text{cor}(X,Y) = \frac{\text{cov}(X,Y)}{\sigma_x \sigma_y} \quad (2.5.6)$$

Falls X und Y unabhängige Variable

$$\Rightarrow \rho_{X+Y}(x,y) = \rho_X(x) \rho_Y(y) \quad (2.5.7)$$

## 2.6 Funktionen stochastischer Variablen $Z = g(X,Y)$

### 2.6.1 Verteilungsfunktion

$$\rho_Z(Z) = \int dx \int dy \delta(Z - g(x,y)) \rho_{X+Y}(x,y) \quad (2.6.1)$$

### 2.6.2 Charakteristische Funktion

$$\Phi_Z(k) = \int dx \int dy e^{ikg(x,y)} \rho_{X+Y}(x,y) \quad (2.6.2)$$

### 2.6.3 Beispiele

$X, Y$  unabhängig

$$\rho_{X+Y}(x, y) = \rho_X(x)\rho_Y(y) \quad (2.6.3)$$

$$\text{und } Z = x + y \quad (2.6.4)$$

$$\Rightarrow \rho_Z(Z) = \int dx \int dy \delta(Z - x - y) \rho_X(x) \rho_Y(y) \quad (2.6.5)$$

$$\delta\text{-Funktion} \Rightarrow \underbrace{= \int dx \rho_X(x) \rho_Y(Z - x)}_{\text{Faltung}} \Leftrightarrow \Phi_Z(k) = \Phi_X(k) \Phi_Y(k) \quad (2.6.6)$$

## 2.7 Zentraler Grenzwertsatz

Eine Summe von vielen unabhängigen Variablen kann wohldefinierte Werte annehmen, obwohl sich jeder einzelne Summand statistisch verhält. Dies ist der Inhalt des zentralen Grenzwertsatzes:

**Satz:**  $x_i$  seien stochastische Variablen mit gleicher symmetrischer Verteilungsfunktion  $\rho(x_i) = \rho(-x_i)$  mit dem Mittelwert  $\langle x \rangle$  und der Schwankung  $\sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$ . Bildet man den mittleren Wert

$$y_N = \frac{1}{N} \sum_{i_1}^N x_i \quad ,$$

so strebt  $\rho(y)$  für  $N \gg 1$  gegen eine Gauß-Verteilung mit  $\langle y_N \rangle = \langle x \rangle$  und  $\sigma_y = \frac{\sigma_x}{\sqrt{N}}$ .

*Beweis:* Bekannt  $\rho_x(x)$  der Einzelgrößen oder Einzelmessungen

$$\begin{aligned} \rho_y(y) &= \int dx_1 \dots \int dx_N \delta\left(y - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i\right) \rho(x_1) \dots \rho(x_N) \\ \Rightarrow \Phi_y(k) &= \int dy e^{iky} \rho_y(y) = \prod_{i=1}^N \int dx_i e^{\frac{ikx_i}{N}} \rho_x(x_i) \\ &= e^{ik\langle x \rangle} \prod_{i=1}^N \underbrace{\int dx_i e^{\frac{ik}{N}(x_i - \langle x \rangle)} \rho_x(x_i)}_{\approx 1 - \frac{1}{2} \frac{k^2}{N^2} \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle + \mathcal{O}\left(\left(\frac{k}{N}\right)^3\right) \approx 1 - \frac{1k^2}{2N^2} \sigma_x^2} \\ \Rightarrow \Phi_y(k) &= e^{ik\langle x \rangle} \left(1 - \frac{1k^2}{2N^2} \sigma_x^2\right)^N \underset{N \gg 1}{\approx} e^{ik\langle x \rangle} e^{-\frac{1k^2}{2N} \sigma_x^2} \end{aligned}$$

Damit

$$\begin{aligned} \rho_y(y) &= \frac{1}{2\pi} \int dk e^{-iky} \Phi_y(k) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ik(\langle x \rangle - y) - \frac{1}{2} \frac{\sigma_x^2 k^2}{N}} \end{aligned}$$

Wir benutzen

$$\int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-[Ak^2 + 2Bk + C]} = \sqrt{\frac{\pi}{A}} e^{\frac{B^2 - AC}{A}}$$

mit  $C = 0$ ,  $2B = -i(\langle x \rangle - y)$  und  $A = \frac{\sigma_x^2}{2N}$

$$\Rightarrow \rho_y(y) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2N\pi}{\sigma_x^2}} e^{\frac{-\langle x \rangle - y)^2 \cdot 2N}{4\sigma_x^2}}$$

$$\sigma_y(y) = \frac{\sqrt{N}}{\sqrt{2\pi}\sigma_x} \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{N}{\sigma_x^2} (y - \langle x \rangle)^2\right] \quad (2.7.1)$$

Gauß-Verteilung mit  $\langle y \rangle = \langle x \rangle$  und  $\sigma_y = \frac{\sigma_x}{\sqrt{N}}$ . Q.E.D.

## 2.8 Anwendung: Selbstmittelung

Die sogenannte Selbstmittelung ist eine wichtige Anwendung des zentralen Grenzwertsatzes. Ein System soll aus  $N$  unabhängigen Teilsystemen mit Energien  $\epsilon_n$  bestehen, die alle die gleiche Verteilungsfunktion mit Mittelwert  $\bar{\epsilon}$  und Schwankung  $(\Delta\epsilon)^2$  besitzen. In einem Wärmebad sind diese Energien exponentiell verteilt.

Nach dem zentralen Grenzwertsatz ist die Gesamtenergie pro Teilchen

$$\frac{1}{N}E = \frac{1}{N} \sum_n \epsilon_n \quad (2.8.1)$$

mit dem Mittelwert  $\bar{E} = N\bar{\epsilon}$  und der Schwankung  $(\Delta E)^2 = N(\Delta\epsilon)^2$ .

Die relative Schwankung  $\frac{(\Delta E)^2}{E^2} = \frac{1}{N} \frac{(\Delta\epsilon)^2}{\bar{\epsilon}^2} \rightarrow 0$  für  $N \gg 1$ .

Somit hat also die Energie pro Teilchen  $\frac{E}{N}$  einen definierten Wert, obwohl die Einzelenergien in (2.8.1) fluktuieren („Selbstmittelung“). In diesem Sinne kann man auch in einem Wärmebad von einer wohldefinierten inneren Energie sprechen, die man mit der thermodynamischen Funktion  $U$  identifiziert.



---

---

## Kapitel 3

# Grundlagen der statistischen Physik

---

---

Im Rahmen der klassischen Mechanik ist es prinzipiell möglich, die zeitliche Entwicklung eines Systems von  $N$  Teilchen durch Lösen der  $3N$ -Bewegungsgleichungen vollständig und eindeutig zu berechnen, wenn die  $6N$  Anfangsbedingungen bekannt sind. Für makroskopische Systeme mit Teilchenzahlen  $N \approx 10^{23}$  wird dieses Verfahren allerdings fragwürdig:

1. Lösung von  $3N$  gekoppelten DGL wird für große Werte  $N$  praktisch undurchführbar
2. Die notwendige Kenntnis der  $6N$  Anfangsbedingungen würde eine Unzahl von Messungen erfordern
3. Die Lösung der Bewegungsgleichungen liefert überflüssige Informationen.

Interessant, weil leicht messbar und/oder gezielt veränderbar, sind makroskopische Eigenschaften wie Volumen, Druck, Temperatur, elektrischer Widerstand, Polarisation, Magnetismus, etc, nicht jedoch Position und Geschwindigkeit eines jeden Teilchens.

Statistische Mechanik hat das Ziel, makroskopische Eigenschaften von Systemen mit sehr vielen Teilchen auf der Basis des mikroskopischen Aufbaus der Materie zu berechnen

Zentral dabei ist das Konzept der *statistischen Gesamtheit*: anstelle des tatsächlich vorliegenden Systems betrachtet man eine große Anzahl von Kopien dieses Systems, die sich in allen möglichen Zuständen befinden können, welche

die vorgegebenen makroskopischen Bedingungen (z.B. konstante Gesamtenergie für ein abgeschlossenes System = mikrokanonische Gesamtheit) erfüllen.

Eine statistische Gesamtheit ist dann charakterisiert durch die Angabe der Wahrscheinlichkeiten, mit der die mit den makroskopischen Bedingungen verträglichen Zustände (=Mikrozustände) in der Gesamtheit vertreten sind. Makroskopische Eigenschaften, die eine zeitliche und räumliche Mittelung über das betrachtete System implizieren, werden dann als Mittelwerte über die statistische Gesamtheit verstanden. Das Konzept der statistischen Gesamtheit setzt zusammen mit den klassischen Bewegungsgleichungen den Rahmen der klassischen statistischen Mechanik.

Grenzen der klassischen statistischen Mechanik sind dort erreicht, wo die Teilchen das zu untersuchende System nach den Gesetzen der Quantentheorie beschrieben werden müssen, denen grundsätzlich (egal ob das System aus sehr vielen oder wenigen Teilchen besteht) Wahrscheinlichkeitscharakter anhaftet. Selbst bei maximaler Information über das System, d.h. bei Kenntnis der Wellenfunktion  $\Psi$ , erhalten wir nur Wahrscheinlichkeitsaussagen über eine Gesamtheit von Systemen, welche gleichartig und in gleicher Weise vollständig präpariert sind (sog. „reine Gesamtheit“).

Häufig, insbesondere im Fall vieler Teilchen, kennen wir den Zustand des Systems nicht vollständig. Wir wissen nur, dass es sich mit gewissen Wahrscheinlichkeiten  $p_m$  in den Zuständen  $|\Psi_m\rangle$  befindet (Beispiel: Wahrscheinlichkeiten für die beiden Spin-Einstellungen in einem teilweise polarisierten Strahl freier Elektronen).

Eine solche „gemischte Gesamtheit“ wird durch den „statistischen Operator“ („Dichtematrix“)

$$\varrho = \sum_m p_m |\Psi_m\rangle \langle \Psi_m| \quad (3.0.1)$$

beschrieben. Den Erwartungswert einer Observablen  $A$  erhält man, indem man zunächst den quantenmechanischen Mittelwert  $\langle \Psi_m | \hat{A} | \Psi_m \rangle$  bildet und die erhaltenen Werte mit den Gewichten  $p_m$  aufsummiert (statistischer Mittelwert).

Die Dichtematrix  $\varrho$  korrespondiert zu der klassischen Größe der Dichtefunktion  $\varrho_{klass}$  im Phasenraum der klassischen Variablen  $q_i, p_i$ . Man kann daher auch direkt Quantenstatistik und klassische Statistik verbinden.

mit Dichtefunktion  $\varrho_{klass}$  und Dichtefunktional  $\varrho$

Statistische Mechanik wird aufgeteilt in:

statistisches Gleichgewicht:  $\frac{\partial \varrho}{\partial t} = 0$

Nichtgleichgewichtsphänomene:  $\frac{\partial \varrho}{\partial t} \neq 0$

Der Vorteil der statistischen Mechanik gegenüber der phänomenologischen Thermodynamik:

Thermodynamik liefert nur Relationen zwischen verschiedenen makroskopischen Grö-

ßen. Statistische Mechanik erlaubt die Berechnung makroskopischer Größen direkt aus den zugrunde liegenden mikroskopischen (atomaren) Eigenschaften des betrachteten Systems.

## 3.1 Mikro- und Makrozustände

### 3.1.1 Mikrozustand

Mikrozustand ist durch eine vollständig mikroskopische Beschreibung des Systems gegeben.

Beispiele für solche Systeme:

- a) eine Gruppe von  $N$  Würfeln
- b) ein ideales Gas
- c) ein Spinsystem

*Beispiel a:* Für ein System aus  $N$  Würfeln ist ein Mikrozustand  $r$  durch die Angabe der  $N$  Augenzahlen definiert

$$r = (n_1, n_2, \dots, n_n) \quad (3.1.1)$$

$$n_i \in [1, 2, \dots, 6] \quad (3.1.2)$$

Für unterscheidbare Würfel gibt es  $6^N$  verschiedene Zustände  $r$ .

**Physikalische Beispiele (b) und (c):**

Das betrachtete physikalische System hängt von  $f$  Freiheitsgraden ab, die durch die verallgemeinerten Koordinaten  $q = (q_1, \dots, q_f)$  beschrieben werden. Die *Hamiltonfunktion*  $H(q, p)$  des abgeschlossenen Systems hängt von diesen Koordinaten und den kanonischen Impulsen  $p = (p_1, \dots, p_f)$  ab. Im *Hamilton-Operator*  $\hat{H}(q, p)$  sind die entsprechenden Operatoren einzusetzen.

In der Quantenmechanik wählen wir als Mikrozustand die Eigenzustände des Hamiltonoperators:

$$\hat{H}|r\rangle = E_r|r\rangle \quad (3.1.3)$$

Für ein System mit  $f$  Freiheitsgraden hängen diese von  $f$  Quantenzahlen  $n_k$  ab. Der Mikrozustand ist durch

$$r = (n_1, n_2, \dots, n_f) \quad (3.1.4)$$

definiert.

In Ortsdarstellung lautet (3.1.3):

$$\hat{H}(q,p)\Psi_r(q) = E_r\Psi_r(q) \quad (3.1.5)$$

Im Rahmen der QM stellt die Wellenfunktion  $\Psi_r(q,t)$  die vollständige Beschreibung des Systems dar. Wegen der Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(q,t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(q,t) \quad (3.1.6)$$

ist bei Vorgabe von  $\Psi(q,t_0)$  die Wellenfunktion  $\Psi(q,t)$  und damit die Erwartungswerte der Messgröße für alle  $t > t_0$  festgelegt.

*Beispiel b:* im idealen Gas bewegen sich  $N$  Atome in einem (kubischen) Kasten mit dem Volumen  $V = L^3$ . Vernachlässigen wir die Wechselwirkung zwischen den Atomen, bewegt sich jedes Atom unabhängig von den anderen im Kasten. Der Impuls des  $\vartheta$ -ten Teilchens sei  $\vec{p}_\vartheta$ . Es gibt insgesamt  $3N$  kartesische Impulskomponenten  $\vec{p}_\vartheta = (p_{\vartheta_x}, p_{\vartheta_y}, p_{\vartheta_z})$ .

Das Teilchen kann sich im Inneren frei bewegen, am Rand muss seine Wellenfunktion aber verschwinden (Übungsaufgabe: Teilchen im unendlich hohen Potentialtopf). Aus dieser Bedingung folgt, dass jede Impulskomponente bei  $N$  Teilchen nur die Werte

$$p_k = \frac{\pi\hbar}{L} n_k \quad (3.1.7)$$

mit  $n_k = 1, 2, \dots, 3N$  annehmen kann.

Damit ist ein Mikrozustand  $r$  durch

$$r = (n_1, n_2, \dots, n_{3N}) \quad (3.1.8)$$

mit  $n_k = 1, 2, \dots$  gegeben. Es gibt unendlich viele Mikrozustände, denn jede Quantenzahl  $n_k \in \mathbf{N}$ . Bei vorgegebener Energie ist die Anzahl der möglichen Mikrozustände aber endlich.

*Beispiel c:* Simples quantenmechanisches Beispiel ist ein System aus  $N$  unabhängigen Spin  $\frac{1}{2}$ -Teilchen, für das nur die Spinfreiheitsgrade betrachtet werden. Misst man bei Anlegen eines Magnetfeldes die Spineinstellung, so ist im Bezug auf die Messrichtung nur die parallele oder antiparallele Einstellung jedes einzelnen Spins möglich. Wir kennzeichnen

diese Einstellung durch die Quantenzahl  $s_z = \pm \frac{1}{2}$  für jeden einzelnen Spin. Ein Zustand des Gesamtsystems ist durch

$$r = (s_{z,1}, s_{z,2}, \dots, s_{z,N}) \quad (3.1.9)$$

mit  $s_{z,\nu} = \pm \frac{1}{2}$  festgelegt. Es gibt  $2^N$  solcher Zustände.

Sofern quantenmechanische Effekte keine Rolle spielen, können wir das betrachtete System klassisch betrachten. Mikrozustand ist dann durch Punkt

$$r = (q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) \quad (3.1.10)$$

im  $2f$ -dimensionalen Phasenraum bestimmt. Der  $2f$ -dimensionaler Phasenraum wird durch die  $q_i$  und  $p_i$  aufgespannt. Für  $N$  Gasatome hat er  $6N$  Dimensionen. Klassisch sind die Koordinaten und Impulse kontinuierliche Größen. Wegen der quantenmechanischen Unschärferelation können Ort und Impuls nicht genauer als

$$\Delta p \Delta q \leq \frac{\hbar}{2} \quad (3.1.11)$$

festgelegt werden. Wir können uns den Phasenraum in Zellen der Größe  $\approx 2\pi\hbar$  zerlegt denken.

*Mikrozustand* eines Systems von Teilchen kann einfach auf folgende Art beschrieben werden: man nummeriere und indiziere in einer zweckmäßigen Reihenfolge alle möglichen Quantenzustände des Systems mit  $r = 1, 2, 3, \dots$ . Der Systemzustand wird dann durch die Angabe der speziellen Zustandsnummer  $r$  des Zustandes beschrieben, in dem das System vorgefunden wird.

In der klassischen Mechanik ist das Vorgehen völlig analog. Nachdem der Phasenraum des Systems in geeignete Zellen gleicher Größe eingeteilt worden ist, kann man diese Zellen in beliebiger Weise mit den Index  $r$  nummerieren. Der Systemzustand wird dann durch die Angabe des Index  $r$  der Zelle beschrieben, in dem sich der repräsentative Punkt des Systems befindet.

Eine Zelle im Phasenraum ist das klassische Analogon zum Quantenzustand

### 3.1.2 Makrozustand

Im allgemeinen ist es kaum möglich, den Mikrozustand eines Vielteilchensystems anzugeben, wegen der großen Zahl der Atome. Wir fragen uns deshalb: welche Mikrozustände treten mit welchem statistischen Gewicht auf?

Wir beschreiben dann den Zustand des Systems durch die Angabe der Wahrscheinlichkeit  $\underline{\mathbf{p}}_r$  für die Mikrozustände  $r$ . Der so festgelegte Zustand des Systems heißt *Makrozustand*, also gegeben durch

$$\{\underline{\mathbf{p}}_r\} = (\underline{\mathbf{p}}_1, \underline{\mathbf{p}}_2, \underline{\mathbf{p}}_3, \dots) \quad (3.1.12)$$

Die Definition des Wahrscheinlichkeit setzt eine große Anzahl  $M$  gleichartiger Systeme voraus, von denen  $M_r$  im Mikrozustand  $r$  sind,

$$\underline{\mathbf{p}}_r = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{M_r}{M} \approx \frac{M_r}{M} \quad (3.1.13)$$

Die Gesamtheit der  $M$  gleichartigen Systeme, die  $P_r$  festlegen, nennt man „statistische Gesamtheit“ oder „statistisches Ensemble“. Der Makrozustand wird durch ein statistisches Ensemble repräsentiert.

*Wir halten fest:* Ein Mikrozustand ist ein bestimmter, mikroskopisch vollständig definierter Zustand. Im Makrozustand ist dagegen lediglich festgelegt, mit welcher Wahrscheinlichkeit die möglichen Mikrozustände auftreten.

### 3.2 Quantenmechanische Beschreibung von Mikrozuständen: Der statistische Operator (Dichtematrix)

$|\Psi_m\rangle$  seien die möglichen Mikrozustände und  $p_m$  die relativen Wahrscheinlichkeiten dafür, dass sich Systeme der Gesamtheit im Zustand  $|\Psi_m\rangle$  befinden:

$$0 \leq p_m \leq 1, \quad \sum p_m = 1 \quad (3.2.1)$$

Bei einem solchen gemischten Zustand liegt keine vollständige Information über das zu beschreibende System vor.

Wenn das System sich in einem reinen Zustand  $|\Psi_m\rangle$  befände, so würde für die Observable  $A$  der Erwartungswert  $\langle \Psi_m | A | \Psi_m \rangle$  gemessen. Unsere unvollständige Information über das System erzwingt nun aber eine zusätzliche statistische Mittelung, da wir nur die Wahrscheinlichkeiten  $p_m$  kennen, mit der das System tatsächlich diesen Zustand annimmt.

Im gemischten Zustand ist der Erwartungswert von  $A$ :

$$\langle A \rangle = \sum_m p_m \langle \Psi_m | A | \Psi_m \rangle \quad (3.2.2)$$

Es treten 2 unterschiedliche Mittelungstypen auf:

Die statistische Mittelung über die Gewichte  $p_m$  resultiert aus unserer unvollständigen Information. Zusätzlich gibt es prinzipiell die quantenmechanische Mittelung.

Die quantenmechanische Mittelung können wir mit dem vollständigen Orthonormalsystem  $|b_i\rangle$  (der reinen Zustände) schreiben: wegen den Entwicklungen  $\langle\Psi_m| = \sum_i \langle\Psi_m| b_i\rangle \langle b_i|$  und  $|\Psi_m\rangle = \sum_j \langle b_j| \Psi_m\rangle |b_j\rangle$  folgt:

$$\begin{aligned} \langle\Psi_m|A|\Psi_m\rangle &= \sum_{i,j} \langle\Psi_m| b_i\rangle \langle b_i|A|b_j\rangle \langle b_j| \Psi_m\rangle \\ &= \sum_{i,j} \langle\Psi_m| b_i\rangle A_{ij} \langle b_j| \Psi_m\rangle \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

$$\text{mit } A_{ij} = \langle b_i|A|b_j\rangle \quad (3.2.4)$$

Die statistische Mittelung betrifft die Erwartungswerte und führt nicht zu Interferenzerscheinungen der reinen Zustände. Der gemischte Zustand resultiert also aus einer inkohärenten Superposition von reinen Zuständen. Eine einheitliche Bearbeitung der beiden unterschiedlichen Mittelungsprozesse gelingt mit Hilfe des statistischen Operators

$$\rho = \sum_m p_m |\Psi_m\rangle \langle\Psi_m| \quad (3.2.5)$$

### 3.2.1 Eigenschaften des statistischen Operators

Es sei  $|\varphi_n\rangle$  ein VONS (vollständiges Orthonormalsystem) im Zustandsraum. Dann gilt durch zweimaliges Dazwischenschieben der  $1 = \sum_i |\varphi_i\rangle \langle\varphi_i|$ :

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_m p_m \langle\Psi_m| \cdot \underbrace{1}_{\sum_i |\varphi_i\rangle \langle\varphi_i|} |A| \underbrace{1}_{\sum_j |\varphi_j\rangle \langle\varphi_j|} \cdot \Psi_m\rangle \\ &= \sum_m \sum_{i,j} p_m \langle\Psi_m| \varphi_i\rangle \langle\varphi_i|A|\varphi_j\rangle \langle\varphi_j| \Psi_m\rangle \\ &= \sum_{i,j} \underbrace{\langle\varphi_i|A|\varphi_j\rangle}_{A_{ij}} \sum_m p_m \langle\varphi_j| \Psi_m\rangle \langle\Psi_m| \varphi_i\rangle \end{aligned}$$

$$= \sum_{i,j} A_{ij} \rho_{ji} = \sum_i (A\rho)_{ii} = \sum_i \langle i|A\rho|i\rangle \quad (3.2.6)$$

$$\text{mit } \rho_{ji} = \sum_m p_m \langle \varphi_j | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | \varphi_i \rangle \quad (3.2.7)$$

Gemäß (3.2.6) lassen sich mit  $\rho$  die Erwartungswerte von Observablen durch Spurbildung von Matrizen berechnen:

$$\langle A \rangle = Sp(\rho A) = Sp(A\rho) \quad (3.2.8)$$

mit Definition der Spur:

$$Sp(X) = \sum_n \langle n|X|n\rangle \quad (3.2.9)$$

Aufgrund der Definition (3.2.5) gilt  $\rho = \rho^+$ , d.h.  $\rho$  ist hermitsch

Die Spur ist unabhängig von der verwendeten Orthonormalbasis. Wegen Symmetrie  $Sp(AB) = Sp(BA)$  folgt, dass  $Sp(A)$  unabhängig von der Darstellung ist. Es gilt mit  $A' = SAS^{-1}$ .

$$Sp(A') = Sp(SAS^{-1}) = Sp(AS^{-1}S) = Sp(A) \quad (3.2.10)$$

Weiterhin ist  $\rho$  positiv definit, denn für jeden beliebigen Zustand  $|\varphi\rangle$  gilt:

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \rho | \varphi \rangle &= \sum_m p_m \langle \varphi | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | \varphi \rangle \\ &= \sum_m p_m |\langle \varphi | \Psi_m \rangle|^2 \geq 0 \end{aligned} \quad (3.2.11)$$

Der Erwartungswert von  $\rho$  im normierten Zustand  $|\varphi\rangle$  stellt die Wahrscheinlichkeit dafür dar, das System in diesem Zustand anzutreffen.

In der Quantenmechanik wurde der Projektor-Operator

$$P = |\underline{\Psi}\rangle \langle \underline{\Psi}| \quad (3.2.12)$$

eingeführt. Der Erwartungswert  $\langle \varphi | P | \varphi \rangle$  in einem reinen Zustand entspricht der Wahrscheinlichkeit, mit der  $|\varphi\rangle$  in  $|\underline{\Psi}\rangle$  enthalten ist.

Für Erwartungswert in einem gemischten Zustand bekommen wir mit (3.2.8) und (3.2.9)

$$\begin{aligned}
 \langle P \rangle &= Sp(P\rho) = Sp(|\underline{\Psi}\rangle\langle\underline{\Psi}| \rho) \\
 &= Sp\left(\sum_m p_m |\underline{\Psi}\rangle\langle\underline{\Psi}| \Psi_m\rangle\langle\Psi_m|\right) \\
 &= \sum_n \sum_m p_m \langle\varphi_n|\underline{\Psi}\rangle\langle\underline{\Psi}|\Psi_m\rangle\langle\Psi_m|\varphi_n\rangle \\
 &= \underbrace{\sum_m p_m \langle\underline{\Psi}|\Psi_m\rangle \sum_n \langle\Psi_m|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\underline{\Psi}\rangle}_{\sum_n \langle\underline{\Psi}|\rho|\varphi_n\rangle} \\
 &= \sum_n \langle\underline{\Psi}|\rho|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\underline{\Psi}\rangle = \langle\underline{\Psi}|\rho|\underline{\Psi}\rangle
 \end{aligned}$$

also

$$\langle P \rangle = \langle\underline{\Psi}|\rho|\underline{\Psi}\rangle \quad (3.2.13)$$

mit VONS folgt

$$\begin{aligned}
 Sp(\rho) &= \sum_n \langle\varphi_n|\rho|\varphi_n\rangle = \sum_n \sum_m \langle\varphi_n|\Psi_m\rangle\langle\Psi_m|\varphi_n\rangle p_m \\
 &= \sum_m p_m \langle\Psi_m|\left(\underbrace{\sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|}_{=1}\right)|\Psi_m\rangle = \sum_m p_m \langle\Psi_m|\Psi_m\rangle \\
 &= \sum_m p_m = 1
 \end{aligned}$$

weil  $\Psi_m$  reine Zustände nach Voraussetzung.

Es folgt also

$$Sp(\rho) = 1 \quad (3.2.14)$$

Dies folgt ebenso aus (3.2.8):  $\langle A \rangle = Sp(\rho A)$  mit  $A = 1$ .

Auch *reine* Zustände lassen sich als Spezialfall behandeln. Hierbei ist  $p_n = 1$  und  $p_m = 0 \forall m \neq n$ . In diesem Fall ist nach (3.2.5)

$$\rho_\Psi = |\underline{\Psi}\rangle\langle\underline{\Psi}| = \underline{P} \quad (3.2.15)$$

gleich dem Projektor (3.2.12).

Über  $\varrho^2$  lassen sich reine und gemischte Zustände voneinander unterscheiden. Es ist

$$\begin{aligned} \varrho^2 &= \sum_n p_n |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n| \sum_m p_m |\Psi_m\rangle \langle \Psi_m| \\ &= \sum_n \sum_m p_n p_m |\Psi_n\rangle \underbrace{\langle \Psi_n | \Psi_m \rangle}_{\delta_{nm}} |\Psi_m\rangle \\ &= \sum_n p_n^2 |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n| \end{aligned} \quad (3.2.16)$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} Sp(\varrho^2) &= \sum_n p_n^2 Sp(|\Psi_n\rangle \langle \Psi_n|) \stackrel{(3.2.15)}{=} \sum_n p_n^2 \underbrace{Sp(\varrho_{\Psi_n})}_{=1 \text{ nach (3.2.14)}} \\ \Rightarrow Sp(\varrho^2) &= \sum_n p_n^2 \end{aligned} \quad (3.2.17)$$

Es gilt aber wegen  $0 \leq p_n \leq 1$ :

$$\sum_n p_n^2 \leq \sum_n p_n = 1 \quad (3.2.18)$$

$$\Rightarrow Sp(\varrho^2) = \sum_n p_n^2 \begin{cases} = 1 & \text{für einen reinen Zustand} \\ < 1 & \text{für einen gemischten Zustand} \end{cases} \quad (3.2.19)$$

Da sich über den statistischen Operator  $\varrho$  alle experimentell überprüfbaren Aussagen für ein gegebenes physikalisches System berechnen lassen, gilt:

Zwei gemischte Zustände sind identisch, wenn sie durch denselben statistischen Operator beschrieben werden.

### 3.2.2 von-Neumann-Gleichung

Im Schrödinger-Bild gilt für die Zeitableitung der Wellenfunktion

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle \quad (3.2.20)$$

Wegen Hermitizität des Hamilton-Operators folgt

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi(t) | = \langle \Psi(t) | \hat{H} \quad (3.2.21)$$

Wir erhalten also für den statistischen Operatoren

$$\begin{aligned} \dot{\rho} &= \frac{d}{dt} \sum_m p_m |\Psi_m\rangle \langle \Psi_m| \\ &= \sum_m p_m \left[ \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_m\rangle \langle \Psi_m| + |\Psi_m\rangle \frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi_m| \right] \\ &\stackrel{(3.2.21)}{=} \sum_m p_m \left[ \frac{1}{i\hbar} \hat{H} |\Psi_m\rangle \langle \Psi_m| - \frac{1}{i\hbar} |\Psi_m\rangle \langle \Psi_m| \hat{H} \right] \\ &= -\frac{i}{\hbar} \sum_m \left[ \hat{H} p_m |\Psi_m\rangle \langle \Psi_m| - p_m |\Psi_m\rangle \langle \Psi_m| \hat{H} \right] \\ &= -\frac{i}{\hbar} (\hat{H}\rho - \rho\hat{H}) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \rho] \end{aligned}$$

d.h. die "von-Neumann-Gleichung"

$$\dot{\rho} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \rho] \quad (3.2.22)$$

als quantenmechanisches Analogon zur Liouville-Gleichung der klassischen Mechanik (siehe Kapitel 3.3)

$$\dot{\rho} = \{H, \rho\} \quad (3.2.23)$$

mit der Hamilton-Funktion.

Nehmen an, dass  $|E_m\rangle$  Eigenzustand des Hamiltonoperators  $\hat{H}$  zum Eigenwert  $E_m$  ist:

$$\hat{H}|E_m\rangle = E_m|E_m\rangle \quad (3.2.24)$$

Mit  $e^{-\beta\hat{H}}$  als zugeordnete Reihenentwicklung definiert, gilt dann

$$e^{-\beta\hat{H}}|E_m\rangle = e^{-\beta E_m}|E_m\rangle \quad (3.2.25)$$

und weiter

$$e^{-\beta\hat{H}} \sum_m |E_m\rangle = \sum_m e^{-\beta E_m} |E_m\rangle \quad (3.2.26)$$

sodass schließlich

$$e^{-\beta\hat{H}} \sum_m |E_m\rangle\langle E_m| = \sum_m e^{-\beta E_m} |E_m\rangle\langle E_m| \quad (3.2.27)$$

Wegen der Vollständigkeitsrelation  $\sum_m |E_m\rangle\langle E_m| = 1$  gilt für die linke Seite von (3.2.27)

$$e^{-\beta\hat{H}} \sum_m |E_m\rangle\langle E_m| = e^{-\beta\hat{H}} = \sum_m e^{-\beta E_m} |E_m\rangle\langle E_m| \quad (3.2.28)$$

Wichtig für später (Zustandssumme der kanonischen Gesamtheit) ist der Ausdruck

$$Z(T) = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (3.2.29)$$

Wir können dies darstellungsunabhängig formulieren durch

$$Z(T) = Sp(e^{-\beta\hat{H}}) \quad , \quad (3.2.30)$$

denn in Energiedarstellung bekommen wir wieder

$$\begin{aligned} Z(T) &= Sp(e^{-\beta\hat{H}}) = \sum_n \langle E_n | e^{-\beta\hat{H}} | E_n \rangle \\ &\stackrel{(3.2.26)}{=} \sum_n \langle E_n | e^{-\beta E_n} | E_n \rangle = \sum_n e^{-\beta E_n} \underbrace{\langle E_n | E_n \rangle}_1 \\ &= \sum_n e^{-\beta E_n} \end{aligned}$$

### 3.3 Klassische Beschreibung von Mikrozuständen durch Dichtefunktion $\rho_{kl}$

Wir skizzieren kurz die klassische Beschreibung einer statistischen Gesamtheit und zeigen die Analogie zur Quantenstatistik auf.

Ein klassisches mechanisches System ist vollständig beschrieben durch die Angabe der Orts- und Impulskoordinaten der Teilchen als Funktion der Zeit:

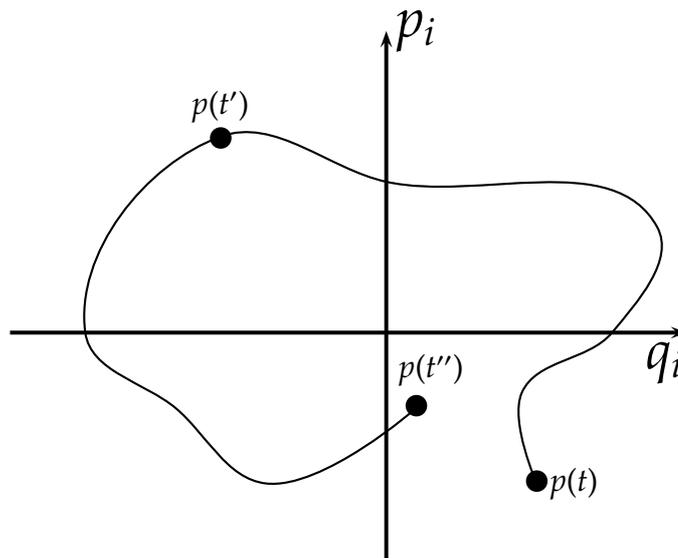
$$\{q_i(t), p_i(t)\} \quad i = 1, \dots, 3N \quad (3.3.1)$$

In dem  $6N$ -dim. Raum der Koordinaten  $q_i, p_i$  (*Phasenraum*) wird das  $N$ -Teilchen-System zu jedem Zeitpunkt  $t$  durch einen *Phasenpunkt* dargestellt. Im Laufe der Zeit bewegt sich

der das System kennzeichnende Phasenpunkt gemäß den Hamiltonischen Bewegungsgleichungen

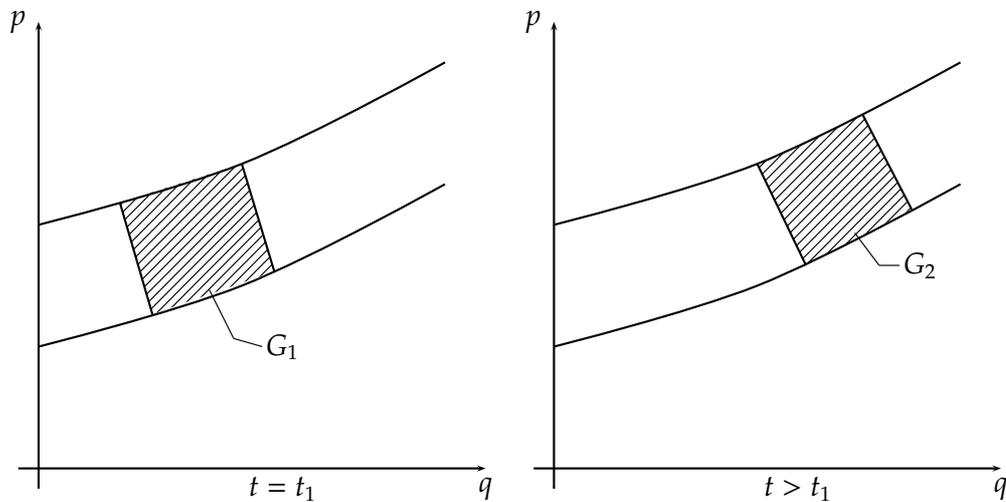
$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (3.3.2)$$

mit  $H = H(q_i, p_i)$  (Hamilton-Funktion) auf einer Trajektorie durch den Phasenraum.



**Abbildung 3.1:** Trajektorie im Phasenraum;  $p(t)$ : Systemzustand zur Zeit  $t$

Die statistische Gesamtheit von Systemen beschreiben wir durch Dichtefunktion  $\rho_{kl}(q_i, p_i, t)$  im Phasenraum:



**Abbildung 3.2:** Bewegung eines Volumens im Phasenraum

Wie in Abb. 3.2 skizziert, betrachten wir die Lage von  $f$  Massenpunkten zur Zeit  $t_1$  in einem Gebiet  $G_1$  im  $2f$ -dimensionalen Phasenraum mit dem Volumen

$$\Delta V = \Delta q_1 \dots \Delta q_f \Delta p_1 \dots \Delta p_f$$

Bezeichnen wir mit  $\Delta N$  die Anzahl der  $f$  Massenpunkte, dann gilt für die Teilchendichte

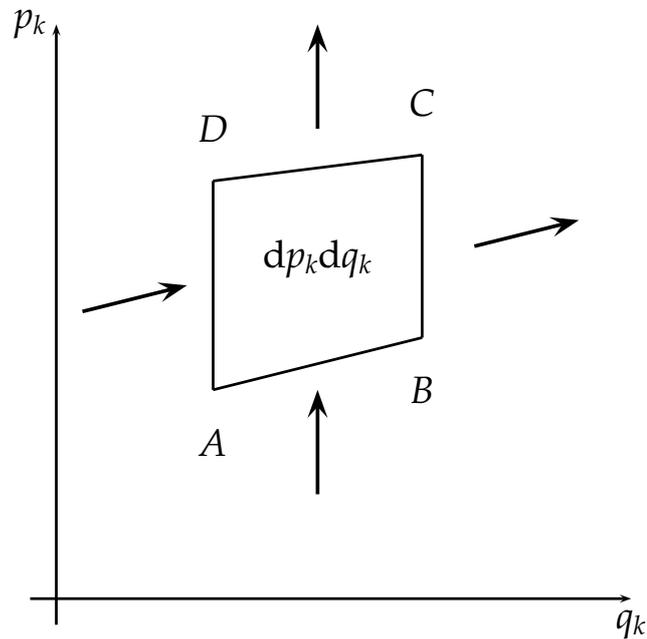
$$\rho_{kl} = \frac{\Delta N}{\Delta V}$$

Mit Ablauf der Bewegung entsprechend den Hamiltonischen-Bewegungsgleichungen (3.3.2) für alle  $f$  Teilchen transformiert sich das Gebiet  $G_1$  in das Gebiet  $G_2$ .

*Satz von Liouville:* Das Volumen irgendeines beliebigen Gebiets des Phasenraums bleibt erhalten, wenn sich die Punkte seiner Bewegung entsprechend den kanonischen Gleichungen bewegen.

Oder anders formuliert: Die Dichte der Punkte im Phasenraum  $\rho_{kl}$  in der Umgebung des mitbewegten Punktes ist konstant.

*Beweis:* Wir betrachten die Bewegung von Systempunkten durch ein Volumenelement des Phasenraums. Die Projektion des  $2f$ -dimensionalen Volumenelements auf die  $q_k$ - $p_k$ -Ebene ist gleich der Fläche  $ABCD$  in Abb. 3.3.



**Abbildung 3.3:** Zum Beweis des Satzes von Liouville

Der Fluss von Punkten durch die Seitenfläche, deren Projektion auf die  $q_k$ - $p_k$ -Ebene gleich  $\overline{AD}$  ist, ist durch

$$\varrho_{kl} \dot{q}_k dp_k dV_k$$

gegeben, weil sich in Richtung  $q_k$  alle Punkte mit der Geschwindigkeit  $\dot{q}_k$  bewegen und  $dp_k dV_k$  die Größe der Seitenfläche ist. Dabei ist

$$dV_k = \prod_{\alpha=1, \alpha \neq k}^f dq_\alpha dp_\alpha$$

das  $(2f - 2)$ -dimensionale Restvolumenelement.

Für den Fluss der bei  $\overline{BC}$  austretenden Punkte ergibt die Taylor Entwicklung

$$\left[ \varrho_{kl} \dot{q}_k + \frac{\partial}{\partial q_k} (\varrho_{kl} \dot{q}_k) dq_k \right] dp_k dV_k$$

Analog berechnen wir den Fluss in  $p_k$ -Richtung:

$$\text{Eintritt durch } \overline{AB}: \varrho_{kl} \dot{p}_k \, dq_k \, dV_k$$

$$\text{Austritt durch } \overline{CD}: \left[ \varrho_{kl} \dot{p}_k + \frac{\partial}{\partial p_k} (\varrho_{kl} \dot{p}_k) \, dp_k \right] dq_k \, dV_k$$

Aus der Differenz der ein- und austretenden Flüsse berechnen wir die Anzahl der in dem Volumenelement vorhandenen Punkte zu

$$- dV \left[ \frac{\partial}{\partial q_k} (\varrho_{kl} \dot{q}_k) + \frac{\partial}{\partial p_k} (\varrho_{kl} \dot{p}_k) \right]$$

Durch Summation über alle  $k = 1, \dots, f$  erhält man die Anzahl  $dV \frac{\partial \varrho_{kl}}{\partial t}$  der steckengebliebenen Punkte, also

$$\frac{\partial \varrho_{kl}}{\partial t} = - \sum_{k=1}^f \left[ \frac{\partial}{\partial q_k} (\varrho_{kl} \dot{q}_k) + \frac{\partial}{\partial p_k} (\varrho_{kl} \dot{p}_k) \right] = - \sum_{k=1}^f \left[ \frac{\partial \varrho_{kl}}{\partial q_k} \dot{q}_k + \varrho_{kl} \frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} + \frac{\partial \varrho_{kl}}{\partial p_k} \dot{p}_k + \varrho_{kl} \frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} \right] \quad (3.3.3)$$

Mit den Hamiltonschen-Bewegungsgleichungen (3.3.2)

$$\dot{p}_k = - \frac{\partial H}{\partial q_k} \quad , \quad \dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}$$

folgt

$$\frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_k \partial p_k} \quad , \quad \frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} = - \frac{\partial^2 H}{\partial p_k \partial q_k}$$

sodass

$$\frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} + \frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} = 0$$

Gleichung (3.3.3) reduziert sich dann auf den Liouville-Satz

$$\sum_{k=1}^f \left[ \frac{\partial \varrho_{kl}}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial \varrho_{kl}}{\partial p_k} \dot{p}_k \right] + \frac{\partial \varrho_{kl}}{\partial t} = \frac{d\varrho_{kl}}{dt} = 0 \quad (3.3.4)$$

oder  $\varrho_{kl} = \text{const. Q.E.D.}$

Gleichung (3.3.4) schreiben wir in Form eine Kontinuitätsgleichung in  $2f = 6N$  Dimensionen:

$$\frac{d\varrho_{kl}}{dt} = \frac{\partial \varrho_{kl}}{\partial t} + \text{div}(\varrho_{kl} \vec{V}_{kl}) = 0 \quad (3.3.5)$$

mit

$$\vec{V}_{kl} \equiv (\dot{q}_i, \dot{p}_i)$$

$$div \equiv \left( \frac{\partial}{\partial q_i}, \frac{\partial}{\partial p_i} \right)$$

Gleichung (3.3.4) lässt sich in eine kompakte Form bringen, wobei die Analogie zwischen klassischer Verteilungsfunktion  $\varrho_{kl}$  und statistischem Operator  $\varrho$  deutlich wird.

$$0 = \frac{\partial}{\partial t} \varrho_{kl} + \sum_{k=1}^f \frac{\partial \varrho_{kl}}{\partial q_k} \dot{q}_k + \sum_{k=1}^f \frac{\partial \varrho_{kl}}{\partial p_k} \dot{p}_k$$

$$\stackrel{(3.3.2)}{=} \frac{\partial \varrho_{kl}}{\partial t} + \sum_{k=1}^f \underbrace{\left\{ \frac{\partial \varrho_{kl}}{\partial q_k} \frac{\partial H}{\partial p_k} - \frac{\partial \varrho_{kl}}{\partial p_k} \frac{\partial H}{\partial q_k} \right\}}_{=\{ \varrho_{kl}, H \}}$$

$$= \frac{\partial \varrho_{kl}}{\partial t} + \{ \varrho_{kl}, H \} \quad (3.3.6)$$

mit Poisson-Klammer

$$\{f, g\} \equiv \sum_{k=1}^f \left( \frac{\partial f}{\partial q_k} \frac{\partial g}{\partial p_k} - \frac{\partial f}{\partial p_k} \frac{\partial g}{\partial q_k} \right) \quad (3.3.7)$$

Mit  $\{g, f\} = -\{f, g\}$  folgt die "Liouville-Gleichung"

$$\frac{\partial}{\partial t} \varrho_{kl} = \{H, \varrho_{kl}\} \quad (3.3.8)$$

Eine klassische statistische Gesamtheit befindet sich im statistischen Gleichgewicht, wenn

$$\frac{\partial \varrho_{kl}}{\partial t} = 0 \quad (3.3.9)$$

Dieser Fall ist auf zweierlei Weise realisierbar, nämlich durch

$$\varrho_{kl}(q_i, p_i, t) = const. \quad (3.3.10)$$

oder durch

$$\varrho_{kl} = \varrho_{kl}(Q_{kl}) \quad (3.3.11)$$

wobei  $Q_{kl}$  eine Erhaltungsgröße ist. Für Erhaltungsgrößen gilt

$$\frac{d}{dt}Q_{kl} = \sum_i \left( \frac{\partial Q_{kl}}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial Q_{kl}}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0$$

oder  $\{H, Q_{kl}\} = 0$

Nach (3.3.8) folgt

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \varrho_{kl} &= +\{H, \varrho_{kl}(Q)\} \\ &= + \sum_{i=1}^f \left[ \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \varrho_{kl}(Q)}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \varrho_{kl}(Q)}{\partial q_i} \right] \\ &= + \sum_{i=1}^f \left[ \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \varrho_{kl}}{\partial Q} \frac{\partial Q}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \varrho_{kl}}{\partial Q} \frac{\partial Q}{\partial q_i} \right] \\ &= + \frac{\partial \varrho_{kl}}{\partial Q} \{H, Q\} = 0 \end{aligned}$$

Da die Zahl  $N$  der Systeme der Gesamtheit fest ist, können wir  $\varrho_{kl}$  so normieren, dass

$$\int \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i \varrho_{kl}(q_i, p_i, t) = 1 \quad (3.3.12)$$

Für eine Observable  $A_{kl}$  erhalten wir deren Mittelwert über die durch  $\varrho_{kl}$  beschriebene Gesamtheit zu

$$\langle A_{kl} \rangle = \int \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i \varrho_{kl}(q_i, p_i, t) A_{kl}(q_i, p_i) \quad (3.3.13)$$

Die klassische Mittelung ergibt sich also durch Momentenbildung der Wahrscheinlichkeitstheorie (siehe Kap. 2) mit  $\varrho = \varrho_{kl}$

### 3.4 Zuordnung von Quantenstatistik und klassischer statistischer Physik

Die korrespondierenden Größen sind:

### 3.5 Fundamentale Aufgaben der statistischen Mechanik

Klassisch		Quantenmechanisch
Phasenraumfunktion $A(\vec{q}_i, \vec{p}_i)$	$\Leftrightarrow$	Observable (Operator) $\hat{A}$
Dichtefunktion (Verteilungsfunktion) $\rho_{kl}(q_i, p_i)$	$\Leftrightarrow$	Statistischer Operator $\rho$
Poisson-Klammer $\{F, G\} = \sum_j \left( \frac{\partial F}{\partial q_j} \frac{\partial G}{\partial p_j} - \frac{\partial F}{\partial p_j} \frac{\partial G}{\partial q_j} \right)$	$\Leftrightarrow$	Kommutator $\frac{i}{\hbar} [\hat{F}, \hat{G}] = \frac{i}{\hbar} [\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}]$
Phasenraumintegration $\frac{1}{\hbar^{3N} N!} \int \dots \int d^s q d^s p \dots$ <small>Faktor aufgrund von Gleichheit mit Spur</small>	$\Leftrightarrow$	Spur $Sp(\quad)$ <small><math>\Rightarrow</math> Mittelwerte</small>
Liouville-Gleichung $\dot{\rho}_{kl} = \{H, \rho_{kl}\}$  $\{H, \rho_{kl}\} = 0$	$\Leftrightarrow$  <small>stationäre Gesamtheit</small> $\Leftrightarrow$	von-Neumann-Gleichung $\dot{\rho} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \rho]$  $[\hat{H}, \rho] = 0$

### 3.5 Fundamentale Aufgaben der statistischen Mechanik

Als fundamentale Aufgaben der statistischen Mechanik ergeben sich:

1. *Bestimmung von  $\rho$  bzw.  $\rho_{kl}$  in Abhängigkeit von den betrachteten Systemen unter den jeweiligen makroskopischen Bedingungen*
2. *Berechnung makroskopischer Eigenschaften bei bekannten  $\rho$  bzw.  $\rho_{kl}$*
3. *Klassen von makroskopischen Größen:*

- a) Für Größen, denen in der Quantenmechanik eine Observable korrespondiert, dargestellt durch einen selbstadjungierten Operator, benutzen wir das besprochene (Kap. (3.2)) Verfahren der Mittelwertbildung. Die innere Energie  $U$  eines Systems z.B. berechnen wir als

$$U = Sp(\rho, \hat{H}) \quad (3.5.1)$$

wobei  $\hat{H}$  der Hamilton-Operator des Systems ist.  
Ebenso für die Magnetisierung

$$\langle \vec{M} \rangle = Sp(\rho, \vec{\mu}) \quad (3.5.2)$$

aus dem magnetischen Moment  $\vec{\mu}$ .

- b) Zweite Klasse makroskopischer Größen sind Parameter wie Volumen, äußere makroskopische, klassische Felder, räumliche Position des zu untersuchenden makroskopischen Systems. Von solchen Parametern nehmen wir an, dass wir sie mit jeder gewünschten Genauigkeit bestimmen können. Die beiden wichtigsten - Volumen, äußere Felder - gehen als Parameter über die Wellenfunktion in die Theorie ein, z.B. Normierungsvolumen  $V$ , Magnetfeld  $\vec{B}$ .
- c) Dann gibt es im Rahmen der Thermodynamik Größen, die weder in der klassischen Mechanik noch in der Quantentheorie vorkommen, z.B. *Entropie*  $S$  und *Temperatur*  $T$ .

---

---

## Kapitel 4

# Statistische Definition der Entropie

---

---

### 4.1 Shannon-Entropie als Mass für fehlende Information

Statistik benutzt man, wenn man trotz unvollständiger Informationen über ein System von makroskopischer Dimension Aussagen über makroskopische Eigenschaften machen möchte. Es liegt deshalb nahe, noch einem quantitativen Mass für *Information* zu suchen.

Über einen Gegenstand unseres Interesses (z.B. Wettertage) gewinnen wir Information in Form von *Nachrichten* (Angabe der Windstärke, Lufttemperatur, usw.). Je unwahrscheinlicher eine Nachricht ist, desto größer der Gewinn an Information, wenn man diese Nachricht tatsächlich empfängt. Insbesondere bringt eine mit Sicherheit zu erwartende Nachricht (z.B. Lufttemperatur im August in Bochum oberhalb  $-30^{\circ}\text{C}$ ) keine Information. Wenn die Wahrscheinlichkeit, die Nachricht  $i$  zu erhalten,  $p_i$  ist ( $0 \leq p_i \leq 1$ ), so muss die Information  $I(\geq 0)$ , die wir durch Erhalt der Nachricht  $i$  erhalten würden, anwachsen, wenn  $p_i$  abnimmt. In Formeln

$$I(p_i) = 0 \quad \text{falls} \quad p_i = 1 \quad (4.1.1)$$

und

$$I(p_i) \geq I(p'_i) \quad \text{falls} \quad p_i \leq p'_i \quad (4.1.2)$$

Die konkrete Form der Funktion  $I(p_i)$  ergibt sich aus der plausiblen Annahme, dass die *Information bei voneinander unabhängigen Nachrichten additiv ist*. Wenn  $p_i, p_j$  die Wahrscheinlichkeiten der voneinander unabhängigen Nachrichten  $i, j$  sind, so ist die Wahrscheinlichkeit, beide Nachrichten zu erhalten, das Produkt  $p_i p_j$ . Die *Additivität der Information* besagt dann

$$I(p_i p_j) = I(p_i) + I(p_j) \quad (4.1.3)$$

Die Lösung der Gleichungen (4.1.1) - (4.1.3) ist

$$I(p_i) = -C \ln p_i \quad (4.1.4)$$

mit Konstante  $C > 0$  und  $0 \leq p_i \leq 1$

Nach diesen Vorbemerkungen über die Grundlagen der Informationstheorie betrachten wir eine statistische Gesamtheit, deren Systeme sich mit den Wahrscheinlichkeiten  $p_i$  in den Mikrozuständen  $|\psi_i\rangle$  befinden. Würden wir bei einer vollständigen Messung an einem willkürlich herausgegriffenen System der Gesamtheit feststellen, dass es sich im Zustand  $|\psi_i\rangle$  befindet, so wäre unser Informationsgewinn proportional  $\ln p_i$ ; umgekehrt können wir  $\ln p_i$  als Maß für unseren Mangel an Information ansehen, wenn wir diese Messung nicht durchführen, was wir weder praktisch können noch wollen. Die uns bezüglich des betrachteten Systems fehlende Information können wir dann *messen* durch den statistischen Mittelwert

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i \quad (4.1.5)$$

Die hier eingeführte Größe  $S$  wird sich als *Entropie des Systems* erweisen;  $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante.

Im Fall einer reinen Gesamtheit im Zustand  $|\psi_i\rangle$  ist

$$p_i = 1 \text{ falls } i = m ; p_i = 0 \text{ sonst,} \quad (4.1.6)$$

damit wird offensichtlich  $S = 0$ . Dies ist vernünftig: wenn wir schon mit Sicherheit wissen, dass sich das betrachtete System im Zustand  $|\psi_i\rangle$  befindet, so bringt uns die Bestätigung dieser Tatsache durch eine Messung keinen Informationsgewinn.

Für die folgenden Überlegungen ist es zweckmäßig,  $S$  durch den statistischen Operator  $\rho$  auszudrücken.

### Behauptung

$$S = -k_B S p(\rho \ln \rho) = -k_B \langle \ln \rho \rangle \text{ mit } \rho = \sum_m p_m |\psi_m\rangle \langle \psi_m| \quad (4.1.7)$$

**Beweis**

$$\begin{aligned}
Sp(\rho \ln \rho) &= \sum_i \langle \psi_i | \rho \ln \rho | \psi_i \rangle \\
&\stackrel{3.2.5}{=} \sum_i \sum_m \underbrace{\langle \psi_i | \psi_m \rangle}_{\delta_{i,m}} \langle \psi_m | \ln \rho | \psi_i \rangle p_m \\
&= \sum_i p_i \langle \psi_i | \ln \rho | \psi_i \rangle \\
&= \sum_i p_i \ln p_i \tag{4.1.8}
\end{aligned}$$

weil die Zustände  $|\psi_i\rangle$  Eigenzustände zu  $\rho$  mit den Eigenwerten  $p_i$  sind, also

$$\rho |\psi_i\rangle = \sum_m p_m |\psi_m\rangle \underbrace{\langle \psi_m | \psi_i \rangle}_{\delta_{mi}} = p_i |\psi_i\rangle \tag{4.1.9}$$

Nach (4.1.7) und (4.1.5) ist die Entropie der statistische Mittelwert des Operators  $-k_B \ln \rho$

**4.2 Ein einfaches Beispiel**

Drei Teilchen mit Spin  $\frac{1}{2}$  seien an verschiedenen Raumpunkten lokalisiert; zwischen den Teilchen besteht keine Wechselwirkung. Je nach der Spinstellung zu einem konstanten, homogenen Magnetfeld  $B$  sei das mögliche Moment eines einzelnen Teilchens  $= \mu$ . Insgesamt gibt es 8 Mikrozustände:

		Gesamtmoment	Gesamt-Energie
1 Mikrozustand	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$3\mu$	$-3\mu B$
1 Mikrozustand	$\downarrow\downarrow\downarrow$	$-3\mu$	$3\mu B$
3 Mikrozustände	$\uparrow\downarrow\uparrow, \uparrow\uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow\uparrow$	$\mu$	$-\mu B$
3 Mikrozustände	$\downarrow\uparrow\downarrow, \downarrow\downarrow\uparrow, \uparrow\downarrow\downarrow$	$-\mu$	$\mu B$

Berechnen nun die Entropie des Systems gemäß (4.1.5) für die folgenden Fälle:

1. Haben wir über das System keine weiteren Kenntnisse, so sind alle Mikrozustände gleich wahrscheinlich (*Annahme der geringsten Voreingenommenheit*). Dann ist

$$p_i = \frac{1}{8} \quad \forall_i \quad \text{sodass} \quad (4.2.1)$$

$$S = -k_B \ln \frac{1}{8} = k_B \ln 8 \quad (4.2.2)$$

2. Es sei bekannt, dass  $E = \mu B$  für das Gesamtsystem ist; dies ist nur durch drei Mikrozustände realisierbar, die ihrerseits wieder gleich wahrscheinlich sind. Also

$$p_i = \frac{1}{3}; \quad i = 1,2,3 \quad \text{sodass} \quad (4.2.3)$$

$$S = -k_B \ln \frac{1}{3} = k_B \ln 3 \quad (4.2.4)$$

3. Es sei bekannt, dass die Gesamtenergie  $E = -3\mu B$  ist, Diese Situation ist auf nur eine Weise realisierbar; also besitzen wir vollständige Kenntnis über das System. Es wird

$$S = -k_B \ln 1 = 0 \quad \text{wie erwartet} \quad (4.2.5)$$

### 4.3 Zeitliche Änderung der Entropie

Die Definition von  $S$  durch (4.1.5) zeigt, dass  $S$  zeitlich konstant ist, da die Zahlen  $p_m$  (vom Konzept der statischen Gesamtheit her) nicht von  $t$  abhängen. Wenn wir also  $S$  als Entropie interpretieren wollen, so ist unsere Theorie auf reversible Prozesse bzw. die Beschreibung von Gleichgewichtszuständen beschränkt; irreversible Prozesse sind mit einer Entropieänderung verbunden. Das wir im Rahmen der bisherigen Theorie irreversible Prozesse nicht erfassen können, ist nicht verwunderlich; die klassischen Bewegungsgleichungen für ein abgeschlossenes System sind invariant unter Zeitumkehr, d.h. zu jeder Lösung  $\{q_i(t), p_i(t)\}$  ist auch  $\{q_i(-t), -p_i(-t)\}$  eine mögliche Lösung der Bewegungsgleichungen, z.B. ist Bewegungsgleichung

$$m_i \frac{d^2}{dt^2} q_i = K_i \quad \text{wegen 2. Ableitung in } t \quad (4.3.1)$$

invariant unter der Operation  $t \rightarrow t' = -t$ .

Anschaulich bedeutet Zeitumkehr, dass die Bahnen auch in entgegengesetzter Richtung durchlaufen werden.

Die entsprechende Aussage gilt auch für die Lösung der Schrödinger-Gleichung. Die von-Neumann-Gleichung  $\dot{\rho} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho]$  und Liouville-Gleichung  $\dot{\rho}_{kl} = \{H, \rho\}$  für das zeitliche Verhalten von  $\rho$  bzw.  $\rho_{kl}$  sind eine direkte und exakte Konsequenz der Schrödinger-Gleichung bzw. der Bewegungsgleichungen, so dass durch die Einführung des statistischen Operators  $\rho$  bzw. der Dichtefunktion  $\rho_{kl}$  die Zeit Umkehr-Invarianz nicht zerstört wird. Unsere Theorie hat daher für *irreversible Prozesse* in der bisherigen Form keinen Platz und ist später entsprechend zu erweitern.

## 4.4 Die Postulate der statistischen Mechanik

Das Konzept der statistischen Gesamtheit und die Definition der Entropie (als Mangel an Information) bieten eine ausreichende Grundlage für die statistische Mechanik. Dieser Rahmen gewinnt allerdings erst dann praktischen Wert, wenn wir für ein System von  $N$  Teilchen zu vorgegebenen makroskopischen Bedingungen angeben können, mit welchen Wahrscheinlichkeiten die Mitglieder der statistischen Gesamtheit sich auf die Mikrozustände des betrachteten Systems verteilen.

Weil die Kenntnis einiger weniger makroskopischer Daten die statistische Gesamtheit im allgemeinen nicht eindeutig festlegt, müssen wir Postulate in die Theorie einbringen, die eine Bestimmung der oben erwähnten Wahrscheinlichkeiten erlauben. Daher werden wir versuchen, im Rahmen des Prinzips der geringsten Voreingenommenheit alle zur Verfügung stehenden Informationen über das System auszunutzen („The whole truth, and nothing but the truth“). Die uns zur Verfügung stehende makroskopische Information können wir in Form statistischer Mittelwerte erfassen.

$$\langle R_i \rangle = r_i, \quad i = 1, 2, 3, \dots, h \quad (4.4.1)$$

(4.4.1) kann sowohl die Festlegung von Mittelwerten von Observablen bedeuten als auch ihrer mittleren quadratischen Schwankungen. Als fundamentale Postulate der statistischen Mechanik führen wir nun ein:

**Postulat I:** Alle Zustände  $|\Phi_\alpha\rangle$  einer vollständigen orthonormierten Basis haben gleiche a-priori-Wahrscheinlichkeiten

Damit ist gemeint, dass die Quantentheorie als solche keine Tendenz hat, gewisse Zustände (z. B. solche, die energetisch dicht beieinander liegen) gegenüber anderen (solche, die energetisch weniger dicht beieinander liegen) zu bevorzugen. Unterschiede in der Wahrscheinlichkeitsverteilung entstehen erst durch makroskopische Bedingungen, die dem System auferlegt werden. Speziell hat *Postulat I* zur Folge, dass bei *totaler Unkenntnis* über den Zustand des Systems alle Mikrozustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit in der Gesamtheit vertreten sind.

In der klassischen Physik lautet Postulat I: Gleiche Volumina im Phasenraum haben gleiche a-priori-Wahrscheinlichkeiten

Da die zur Verfügung stehende makroskopische Information im allgemeinen nicht zur Bestimmung des statistischen Operators  $\rho$  ausreicht, benötigen wir ein Kriterium, welches zwischen verschiedenen  $\rho$ 's, die alle den makroskopischen Bedingungen genügen, eine Auswahl trifft. Als Kriterium benutzen wir die fehlende Information  $S$ : wenn für zwei statistische Operatoren  $\rho_1 \neq \rho_2$ , welche beide die makroskopischen Bedingungen erfüllen,  $S_1 > S_2$  gilt, so enthält  $\rho_2$  zusätzlich Information gegenüber  $\rho_1$ , welche nicht durch Messung gesichert ist. Wir geben daher  $\rho_1$  den Vorzug, um die Theorie so gut wie möglich von Willkür freizuhalten. Damit ergibt sich:

**Postulat II:** Dem betrachteten physikalischen System wird der statistische Operator zugeordnet, der den makroskopischen Bedingungen genügt und dabei maximale fehlende Information repräsentiert.

Im nächsten Kapitel benutzen wir die Postulate I und II, um unter verschiedenen makroskopischen Bedingungen den Fall des statistischen Gleichgewichts zu untersuchen.

---

---

## Kapitel 5

# Statistische Gesamtheit im Gleichgewicht

---

---

### 5.1 Die mikrokanonische Gesamtheit

Von einem isolierten System wissen wir, dass es scharfe Energie  $E$ , festes Volumen  $V$  und scharfe Teilchenzahl  $N$  besitzt. Die mit  $E$ ,  $V$ , und  $N$  kompatiblen Mikrozustände bezeichnen wir mit  $|\underline{\psi}_i\rangle$ ;  $i = 1, 2, 3, \dots, z_m$ . Dann hat der statistische Operator die Form

$$\rho = \sum_{i=1}^{z_m} p_i |\underline{\psi}_i\rangle \langle \underline{\psi}_i|, \quad (5.1.1)$$

wobei  $z_m$  die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten des Mikrozustandes angibt.

Es bleibt die Aufgabe, die Koeffizienten  $p_i$  zu bestimmen. Dazu benutzen wir Postulat II, dass die fehlende Information maximal sein soll. Es muss daher das Variationsproblem

$$\delta S = 0 \quad (5.1.2)$$

unter der Nebenbedingung

$$Sp(\rho) - 1 = 0 \quad (5.1.3)$$

der Normierung von  $\rho$ , gelöst werden.

Gleichungen (5.1.2) und (5.1.3) sind äquivalent zu

$$\delta [S - \lambda [Sp(\rho) - 1]] = 0 \quad (5.1.4)$$

wobei bezüglich der  $p_i$  zu variieren ist,  $\lambda$  ist eine noch zu bestimmende Konstante (Lagrange-Parameter).

Mit  $\rho$  aus (5.1.1) erhalten wir

$$\begin{aligned}
 Sp(\rho) &= Sp\left(\sum_{i=1}^{z_m} p_i |\underline{\psi}_i\rangle \langle \underline{\psi}_i|\right) \\
 &= \sum_n \sum_{i=1}^{z_m} p_i \underbrace{\langle \underline{\psi}_n | \underline{\psi}_i \rangle}_{\delta_{ni}} \underbrace{\langle \underline{\psi}_i | \underline{\psi}_n \rangle}_{\delta_{in}} = \sum_{i=1}^{z_m} p_i
 \end{aligned} \tag{5.1.5}$$

und nach Gleichung (4.1.8)

$$S = -k_B Sp(\rho \ln \rho) = -k_B \sum_{i=1}^{z_m} p_i \ln p_i \tag{5.1.6}$$

Gleichung (5.1.4) lautet damit

$$\delta \left[ k_B \sum_{i=1}^{z_m} p_i \ln p_i + \lambda \sum_{i=1}^{z_m} p_i - \lambda \right] = 0 \tag{5.1.7}$$

sodass

$$\frac{\partial}{\partial p_i} (k_B \sum_{i=1}^{z_m} p_i \ln p_i + \lambda \sum_{i=1}^{z_m} p_i - \lambda) = 0, \tag{5.1.8}$$

also

$$k_B \left( \ln p_j + p_j \frac{1}{p_j} \right) + \lambda = 0 \tag{5.1.9}$$

$$\Rightarrow \ln p_j + 1 = \frac{-\lambda}{k_B} \Rightarrow \ln p_j = -\frac{\lambda}{k_B} - 1 = \text{const.} \tag{5.1.10}$$

Der Parameter  $\lambda$  wird so bestimmt, dass Nebenbedingung (5.1.3) erfüllt ist:

$$Sp(\rho) - 1 = \sum_{j=1}^{z_m} p_j - 1 = z_m p_j - 1 = 0 \tag{5.1.11}$$

$$\Rightarrow p_j = \frac{1}{z_m} \tag{5.1.12}$$

$$\text{d.h. } \lambda = k_B(\ln z_m - 1) \quad (5.1.13)$$

Das Ergebnis (5.1.13) bedeutet Gleichverteilung auf die möglichen Mikrozustände, im Einklang mit dem Postulat I gleicher a-priori-Wahrscheinlichkeiten!

Für die Entropie (5.1.6) folgt damit

$$S = -k_B \sum_{i=1}^{z_m} p_i \ln p_i = -k_B \sum_{i=1}^{z_m} \frac{1}{z_m} \ln \left( \frac{1}{z_m} \right) = k_B \ln z_m, \quad (5.1.14)$$

also die historische Boltzmann-Gleichung  $S = k_B \ln W!$

Gleichung (5.1.14) wird oft als Definition von Entropie benutzt, wobei  $z_m$  nichts anderes ist als die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten des Mikrozustands. Es sollte jedoch klar geworden sein, dass  $S$  aus (5.1.14) sich auf den Fall des statistischen Gleichgewichts bezieht.

Die Größe  $z_m$  ist abhängig von  $E, V, N$ . Dadurch wird auch  $S = S(E, V, N)$  Funktion dieser Größen.

Weil exakte Energiemessungen auf Grund der Unschärferelation praktisch nicht durchführbar sind, ist es zweckmäßig, die Definition der mikrokanonischen Gesamtheit etwas aufzuweichen. Wir ersetzen (5.1.12) durch

$$p_j = \begin{cases} \frac{1}{z_m} & \text{falls } E - \delta E < E_j < E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (5.1.15)$$

wobei  $z_m$  die Zahl der zwischen  $E - \delta E$  und  $E$  liegenden Mikrozustände ist.  $\delta E$  ist größer als die experimentelle Energie-Unschärfe zu wählen, jedoch klein verglichen mit der Gesamtenergie.

$$z_m = \sum_{r: E - \delta E \leq E_r \leq E} 1 \quad (5.1.16)$$

## 5.2 Die Kanonische Gesamtheit

*bezeichnet ein statistisches Ensemble mit Kontakt zu Wärmereservoir, sodass  $\langle E \rangle = U = \text{const.}$  und ausserdem  $N = \text{const.}$  und  $V = \text{const.}$*

Wir fordern im Gegensatz zu Kapitel 5.2 nicht mehr, dass alle Systeme der Gesamtheit die gleiche konstante Energie  $E$  besitzen, sondern schreiben nur noch die innere Energie  $U$  als Mittelwert vor:

$$U = Sp(\rho H) = \text{const.} \quad (5.2.1)$$

Entspricht der praktisch häufig gegebenen Situation, dass das betrachtete System eine schwache Wechselwirkung mit seiner Umgebung besitzt. Dann ist die Energie des Systems keine exakte Konstante der Bewegung; sie ist auf Grund der Wechselwirkung mit der Umgebung Schwankungen unterworfen.

Im statistischen Gleichgewicht hat  $\rho$  die allgemeine Form

$$\rho = \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (5.2.2)$$

mit

$$\hat{H}|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle \quad (5.2.3)$$

**Aufgabe:** Zahlen  $p_i$  mit Postulat II berechnen, durch Lösung des Variationsproblems

$$\delta S = 0 \quad (5.2.4)$$

mit

$$S = -k_B Sp(\rho \ln \rho) = -k_B \sum_i p_i \ln p_i \quad (5.2.5)$$

unter den Nebenbedingungen

$$Sp(\rho) - 1 = 0 \quad \text{und} \quad Sp(\rho \hat{H}) - U = 0 \quad (5.2.6)$$

Mit 2 Lagrange-Parametern ( $\lambda$  und  $k_B\beta$ ) erhalten wir mit Gleichung (3.2.5)

$$\begin{aligned} Sp(\rho \hat{H}) &= \sum_i \langle \psi_i | \rho \hat{H} | \psi_i \rangle = \sum_i \sum_m \langle \psi_i | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \hat{H} | \psi_i \rangle p_m \\ &= \sum_i \sum_m p_m E_i \underbrace{\langle \psi_i | \psi_m \rangle}_{\delta_{im}} \underbrace{\langle \psi_m | \psi_i \rangle}_{\delta_{im}} = \sum_i p_i E_i, \end{aligned}$$

sodass

$$\delta \left[ -k_B \sum_i p_i \ln p_i - k_B \beta \left( \sum_i p_i E_i - U \right) - \lambda \left( \sum_i p_i - 1 \right) \right] = 0 \quad (5.2.7)$$

Die Summe  $\sum_i$  ist über alle Zustände  $|\psi_i\rangle$  zu erstrecken, die zu festen Volumen  $V$  und fester Teilchenzahl  $N$  gehören. Variieren bezüglich  $p_j$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial p_j} \left[ k_B \sum_i p_i \ln p_i + k_B \beta \left( \sum_i p_i E_i - U \right) + \lambda \left( \sum_i p_i - 1 \right) \right] \\ = k_B \left( \ln p_j + p_j \frac{1}{p_j} \right) + k_B \beta E_j + \lambda = 0 \end{aligned} \quad (5.2.8)$$

$$\text{also} \quad \ln p_j + 1 + \beta E_j + \frac{\lambda}{k_B} = 0 \quad (5.2.9)$$

$$\ln p_j = -\beta E_j - \frac{\lambda}{k_B} - 1 \quad (5.2.10)$$

$$\text{sodass} \quad p_j = c_1 \exp(-\beta E_j) \quad (5.2.11)$$

Die von  $\lambda$  abhängige Konstante ist so zu wählen, dass  $\sum_i p_i = 1$ , also

$$1 = \sum_i p_i = c_1 \sum_{i=1} e^{-\beta E_i} \Rightarrow c_1 = \frac{1}{\sum_{i=1} e^{-\beta E_i}} = \frac{1}{Z_K} \quad (5.2.12)$$

$$\Rightarrow p_j = \frac{1}{Z_K} e^{-\beta E_j} \quad (5.2.13)$$

wobei  $Z_K$  die *Kanonische Zustandssumme* ist:

$$Z_K = \sum_i \exp(-\beta E_i) \quad (5.2.14)$$

Mithilfe von  $Z_K$  erhalten wir für  $U$  und  $S$ :

$$U = \sum_i p_i E_i = \frac{1}{Z_K} \sum_i \underbrace{E_i e^{-\beta E_i}}_{-\frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_i}} = -\frac{1}{Z_K} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i e^{-\beta E_i} = -\frac{1}{Z_K} \frac{\partial}{\partial \beta} Z_K = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_K \quad (5.2.15)$$

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i = -k_B \sum_i \left( \frac{1}{Z_K} e^{-\beta E_i} \right) \ln \frac{e^{-\beta E_i}}{Z_K} = -k_B \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z_K} [-\beta E_i - \ln Z_K] \quad (5.2.16)$$

$$= k_B \left[ \frac{\ln Z_K}{Z_K} \underbrace{\sum_i e^{-\beta E_i}}_{Z_K} + \frac{\beta}{Z_K} \underbrace{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}_{-\frac{\partial}{\partial \beta} Z_K} \right] = k_B \left[ \ln Z_K - \beta \frac{1}{Z_K} \frac{\partial Z_K}{\partial \beta} \right] \quad (5.2.17)$$

$$= k_B \left[ \ln Z_K - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_K \right] \quad (5.2.18)$$

also

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_K, \quad S = k_B \left[ \ln Z_K - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_K \right] \quad (5.2.19)$$

Die Kombination von (5.2.19) ergibt

$$S = k_B \ln Z_K + \beta k_B U = S(\beta, V, N) \quad (5.2.20)$$

Wir definieren nun wie in der Thermodynamik die Temperatur durch

$$\frac{1}{T} \equiv \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} \quad (5.2.21)$$

Damit kann  $\beta$  als Funktion der Temperatur ausgedrückt werden: nach (5.2.20) ist

$$\frac{dS}{k_B} = \left( \frac{\partial \ln Z_K}{\partial \beta} \right)_{V, N} d\beta + \left( \frac{\partial \ln Z_K}{\partial V} \right)_{\beta, N} dV + \left( \frac{\partial \ln Z_K}{\partial N} \right)_{\beta, V} dN + U d\beta + \beta dU \quad (5.2.22)$$

$$= \underbrace{\left[ \left( \frac{\partial \ln Z_K}{\partial \beta} \right)_{V, N} + U \right]}_{=0 \quad (5.2.19)} d\beta + \left( \frac{\partial \ln Z_K}{\partial V} \right)_{\beta, N} dV + \left( \frac{\partial \ln Z_K}{\partial N} \right)_{\beta, V} dN + \beta dU \quad (5.2.23)$$

sodass

$$dS = k_B \beta dU + k_B \left( \frac{\partial \ln Z_K}{\partial V} \right)_{\beta, N} dV + k_B \left( \frac{\partial \ln Z_K}{\partial N} \right)_{\beta, V} dN \quad (5.2.24)$$

mit  $S = S(U, V, N)$ , d.h.  $S$  ist Legendre-Transformierte von  $k_B \ln Z_K$ !

Aus (5.2.24) folgt  $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = k_B\beta$  sodass

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (5.2.25)$$

Und es folgt für die Entropie (5.2.20)

$$S = k_B \ln Z_K + \frac{U}{T} \quad (5.2.26)$$

Mit der Kanonischen Zustandssumme (5.2.14)

$$Z_K(T,V,N) = \sum_i \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right) \quad (5.2.27)$$

folgt für die Wahrscheinlichkeit, in der Gesamtheit Systeme mit dem Mikrozustand  $i$  anzutreffen, der Ausdruck

$$p_i = \frac{1}{Z_K} e^{\frac{-E_i}{k_B T}} \quad (5.2.28)$$

Für die aus der  $TD$  bekannte freie Energie erhalten wir mit (5.2.26)

$$F = U - TS = U - k_B T \ln Z_K - U = -k_B T \ln Z_K(T,V,N) \quad (5.2.29)$$

$F$  ist ein thermodynamisches Potential und das  $TD$  Verhalten des Systems ist damit vollständig beschrieben.

## 5.3 Energiefluktuationen

Mittelwert der Energie:  $\langle \hat{H} \rangle = E = U$ .

Berechnen *Energiefluktuation*  $\langle (\hat{H} - \langle \hat{H} \rangle)^2 \rangle = (\Delta E)^2$ , wobei wir noch Gleichung (5.2.28)

$$p_i = \frac{1}{Z_K} e^{-\beta E_i(x)} \quad (5.3.1)$$

und Gleichung (5.2.27)

$$Z_K(T,V,N) = \sum_i \exp(-E_i(x)) \quad (5.3.2)$$

verwenden, hierbei steht  $(x)$  für die äußeren Parameter ( $V$  und  $N$ ).

Mittelwert der Energie ist:

$$E(T,x) = \overline{E_i(x)} = \frac{1}{Z_K} \sum_i E_i(x) e^{-\beta E_i(x)} \quad (5.3.3)$$

Verwenden

$$\frac{\partial Z_K}{\partial \beta} = - \sum_i E_i e^{-\beta E_i(x)} = -Z_K \overline{E_i} = -Z_K E(T,x) \quad (5.3.4)$$

und

$$\frac{d\beta}{dT} = \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{k_B T} \right) = -\frac{1}{k_B T^2} = -\frac{\beta}{T} \quad (5.3.5)$$

Ableitung um (5.3.3):

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(T,x)}{\partial T} &= \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial E(T,x)}{\partial \beta} = -\frac{\beta}{T} \frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ \frac{1}{Z_K} \sum_i E_i(x) e^{-\beta E_i(x)} \right\} \\ &= -\frac{\beta}{T} \left\{ -\frac{1}{Z_K} \sum_i E_i^2(x) e^{-\beta E_i(x)} - \frac{1}{Z_K^2} \frac{\partial Z_K}{\partial \beta} \sum_i E_i e^{-\beta E_i(x)} \right\} \\ &= -\frac{\beta}{T} \left\{ -\overline{E_i^2} + \overline{E_i}^2 \right\} = +\frac{\beta}{T} \left\{ +\overline{E_i^2} - \overline{E_i}^2 \right\} = \frac{1}{k_B T^2} \left[ \overline{E_i^2} - (\overline{E_i})^2 \right], \text{ also} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2} (\Delta E)^2, \text{ mit } (\Delta E)^2 = \overline{E_i^2} - \langle E_i \rangle^2 \quad (5.3.6)$$

Nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik ist:  $T dS = dE + p dV - \mu dN$  damit Wärmekapazität (siehe Kapitel 1.9)

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{(\Delta E)^2}{k_B T^2} \geq 0, \quad (5.3.7)$$

die immer positiv ist.

Energie und Wärmekapazität sind extensive Größen, d.h.  $\langle E \rangle \propto N, C_V \propto N$  für  $N \rightarrow \infty$

Dann folgt

$$\frac{\sqrt{(\Delta E)^2}}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{k_B T^2 C_V}}{\langle E \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (5.3.8)$$

d.h. relative Energiefluktuationen verschwinden im TD Grenzfall ( $N \rightarrow \infty$ )

⇒ Mikrokanonisches und kanonisches Ensemble sind äquivalent im themodynamischen Limes!

## 5.4 Gleichverteilungssatz

Mit kanonischer Verteilung (5.2.14) und Hamilton-Funktion  $H$  ist

$$p_i = \frac{1}{Z_K} e^{-\beta E_i} = \frac{1}{Z_K} e^{-\beta H} \quad (5.4.1)$$

und  $x_i \in q_i, p_i$  für klassische Systeme berechnen wir den Mittelwert

$$\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \rangle = \frac{1}{Z_K h^{3N}} \int d^{6N} x e^{-\beta H} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \quad (5.4.2)$$

Mit

$$e^{-\beta H} \frac{\partial H}{\partial x_j} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x_j} e^{-\beta H} \quad (5.4.3)$$

$$\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \rangle = \frac{1}{Z_K h^{3N}} \int d^{6N} x \left[ -\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial}{\partial x_j} e^{-\beta H} \right) x_i \right] \quad (5.4.4)$$

$$\stackrel{\text{P.I.}}{=} \frac{1}{Z_K h^{3N}} \left\{ \int d^{6N-1} x x_i \left[ -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x_j} e^{-\beta H} \right]_{x_j \min}^{x_j \max} + \frac{\delta_{ij}}{\beta} \int d^{6N} x e^{-\beta H} \right\} \quad (5.4.5)$$

1. Term verschwindet mit Randbedingungen (z. B.  $x_j$  Impuls, so ist  $x_j \max, \min = \pm\infty$  so dass  $e^{-\beta H} \rightarrow 0$ ;  $x_j$  Ort mit Potential  $V \rightarrow \infty \Rightarrow e^{-\beta H} \rightarrow 0$ . Mit

$$Z_K = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{6N} x e^{-\beta H} \Rightarrow \quad (5.4.6)$$

$$\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \rangle = \frac{\delta_{ij}}{\beta} = \delta_{ij} k_B T \quad (5.4.7)$$

Es ergibt sich der Virialsatz oder verallgemeinerten Gleichverteilungssatz

$$\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_j} \rangle = \langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_j} \rangle = \delta_{ij} k_B T \quad (5.4.8)$$

Für

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\{q_i\}) \quad (5.4.9)$$

gilt

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \sum_i \frac{p_i}{m_i} \quad (5.4.10)$$

$$\left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (5.4.11)$$

und falls

$$U(\{q_i\}) = \sum_i \frac{m_i}{2} \omega_i^2 q_i^2 \quad (5.4.12)$$

dann auch

$$\left\langle \frac{m_i}{2} \omega_i^2 q_i^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (5.4.13)$$

*Gleichverteilungssatz:* Jeder quadratische Freiheitsgrad in der Hamiltonfunktion hat im Mittel die Energie  $\frac{1}{2}k_B T$ .

⇒ Für  $N$  Teilchen mit je  $f$  Freiheitsgraden gilt [Freiheiten = Zahl der quadratischen Terme in Hamilton-Funktion]

$$U = \langle H \rangle = \frac{f}{2} N k_B T \Rightarrow C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{f}{2} N k_B \quad (5.4.14)$$

### Anmerkung 1

Widerspruch zum 3. Hauptsatz  $C_V \rightarrow 0$  für  $T \rightarrow 0$  zeigt Versagen der klassischen Physik

**Anmerkung 2**

(5.4.8) und (5.4.14) berechnet durch Ensemble-Mittelung! In klassischer Mechanik Virial-satz als Zeitmittel.

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = -\frac{1}{2} \overline{\sum_{i=1}^N \vec{r}_i \vec{F}_i} = \frac{k}{2} \langle V \rangle \quad (5.4.15)$$

falls das konservative Potential  $V(\lambda x) = \lambda^k V(x)$  homogene Funktion  $k$ -ten Grades ist, ergibt sich für  $k = 2 \Rightarrow \langle E_{\text{kin}} \rangle = \langle V \rangle$  und  $\Rightarrow U = \langle H \rangle = \frac{f}{2} N k_B T$  das gleiche Ergebnis wie bei der Ensemble-Mittelung.

Gleichheit von Zeitmittel und Ensemble-Mittel sind erfüllt. Hier gilt das *Ergodentheorem*

**5.5 Großkanonische Gesamtheit**

= {Statistisches Ensemble mit Kontakt zu Wärme- und Teilchen-Reservoir, sodass  $\langle E \rangle = U$ ,  $\langle N \rangle = N$  und  $V = \text{const.}$ }

Bezeichnet also ein physikalisches System, das mit seiner Umgebung nicht nur Energie sondern auch Teilchen austauscht: z.B. bei Gleichgewicht von Gas und Flüssigkeitsphasen einer bestimmten Substanz.

In diesem Fall im statistischen Mittel

$$Sp(\rho \hat{H}) = U \quad (5.5.1)$$

sowie

$$Sp(\rho \hat{N}) = N \quad (5.5.2)$$

wobei  $\hat{N}$  der quantenmechanische Teilchenzahl-Operator ist.

Es gilt weiterhin (5.2.1) und (5.2.2), d.h.

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i \quad (5.5.3)$$

und 3 Nebenbedingungen

$$Sp(\rho) = \sum_i p_i - 1 = 0 \quad (5.5.4)$$

$$Sp(\rho\hat{H}) - U = \sum_i p_i E_i - U = 0 \quad (5.5.5)$$

$$Sp(\rho\hat{N}) - N = \sum_i p_i N_i - N = 0 \quad (5.5.6)$$

mit  $N_i$  Teilchenzahl im Zustand  $|\psi_i\rangle$ .

Die Summe  $\sum_i i$  ist über alle Zustände zu nehmen, die zu festen Volumen  $V$  gehören, d.h. über alle Energien und Teilchenzahlen.

$$\delta S = \delta \left[ -k_B \sum_i p_i \ln p_i - k_B \beta \left( \sum_i p_i E_i - U \right) - k_B \alpha \left( \sum_i p_i N_i - N \right) - \lambda \left( \sum_i p_i - 1 \right) \right] = 0 \quad (5.5.7)$$

$\Rightarrow$  Variation

$$\frac{\partial}{\partial p_j} \left[ \sum_i p_i \ln p_i + \beta \left( \sum_i p_i E_i - U \right) + \alpha \left( \sum_i p_i N_i - N \right) + \frac{\lambda}{k_B} \left( \sum_i p_i - 1 \right) \right] = 0 \quad (5.5.8)$$

Es folgt

$$\ln p_j + 1 + \beta E_j + \alpha N_j + \frac{\lambda}{k_B} = 0 \quad (5.5.9)$$

$$\ln p_j = - \left( \frac{\lambda}{k_B} + 1 \right) - \beta E_j - \alpha N_j \quad (5.5.10)$$

$$p_i = c_2 \exp(-\beta E_i - \alpha N_i) \quad (5.5.11)$$

Die Konstante  $c_2$  ist durch  $\sum_i p_i = 1$  bestimmt  $\Rightarrow$

$$1 = \sum_i p_i = c_2 \sum_i e^{-\beta E_i - \alpha N_i} \Rightarrow c_2 = \frac{1}{Z_g} = \frac{1}{\sum_i e^{-\beta E_i - \alpha N_i}} \quad (5.5.12)$$

mit der großkanonischen Zustandssumme  $\Rightarrow$

$$Z_g(\beta, V, \alpha) = \sum_{i=1} \exp(-\beta E_i - \alpha N_i) \quad (5.5.13)$$

Damit hier

$$p_i = \frac{1}{Z_g} \exp(-\beta E_i - \alpha N_i) \quad (5.5.14)$$

Damit erhalten wir für die fundamentale Größen

$$U = \sum_i p_i E_i = \frac{1}{Z_g} \sum_i E_i e^{-\beta E_i - \alpha N_i} = - \left( \frac{\partial \ln Z_g}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} \equiv U(\beta, V, \alpha) \quad (5.5.15)$$

und

$$N = \sum_i p_i N_i = \frac{1}{Z_g} \sum_i N_i e^{-\beta E_i - \alpha N_i} = - \left( \frac{\partial \ln Z_g}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} \equiv N(\beta, V, \alpha) \quad (5.5.16)$$

Wir brauchen nur  $U(\beta, V, \alpha)$  und  $N(\beta, V, \alpha)$  nach  $\beta$  und  $\alpha$  aufzulösen und erhalten  $\beta = \beta(U, V, N)$ ,  $\alpha = \alpha(U, V, N)$

Für die Entropie erhalten wir mit (5.5.14)

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_i p_i \ln p_i = -k_B \sum_i \frac{e^{-\beta E_i - \alpha N_i}}{Z_g} [-\ln Z_g - \beta E_i - \alpha N_i] \\ &= k_B \ln Z_g \underbrace{\left( \frac{1}{Z_g} \sum_i e^{-\beta E_i - \alpha N_i} \right)}_{\sum_i p_i = 1} + \frac{k_B \beta}{Z_g} \underbrace{\left( \sum_i E_i e^{-\beta E_i - \alpha N_i} \right)}_{-\left( \frac{\partial Z_g}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V}} + \frac{\alpha k_B}{Z_g} \underbrace{\left( \sum_i N_i e^{-\beta E_i - \alpha N_i} \right)}_{-\left( \frac{\partial Z_g}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V}} \\ &= k_B \ln Z_g + k_B \beta \underbrace{\left( - \left( \frac{\partial \ln Z_g}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} \right)}_U + k_B \alpha \underbrace{\left( - \left( \frac{\partial \ln Z_g}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} \right)}_N \end{aligned} \quad (5.5.17)$$

$$S = k_B \ln Z_g + \beta k_B U + \alpha k_B N \quad (5.5.18)$$

$\beta$  und  $\alpha$  können einfacher als oben ausgedrückt werden, wenn wir die aus der Thermodynamik bekannten Größen Temperatur und chemisches Potential per Definitionen einführen ( $\mu$  ist hier chemisches Potential pro Molekül und nicht pro Mol!)

$$\frac{1}{T} \equiv \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} ; \quad -\frac{\mu}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U, V} \quad (5.5.19)$$

Damit folgt für  $\beta$  und  $\alpha$  mit (5.5.18)

$$\frac{dS}{k_B} = \left( \frac{\partial \ln Z_g}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} d\beta + \left( \frac{\partial \ln Z_g}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} d\alpha + \left( \frac{\partial \ln Z_g}{\partial V} \right) dV + U d\beta + \beta dU + N d\alpha + \alpha dN \quad (5.5.20)$$

$$= \underbrace{\left[ \left( \frac{\partial \ln Z_g}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} + U \right]}_{=0 \text{ (5.5.15)}} d\beta + \underbrace{\left[ \left( \frac{\partial \ln Z_g}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} + N \right]}_{=0 \text{ (5.5.16)}} d\alpha + \left( \frac{\partial \ln Z_g}{\partial V} \right)_{\beta, \alpha} dV + \beta dU + \alpha dN \quad (5.5.21)$$

also

$$dS = k_B \left( \frac{\partial \ln Z_g}{\partial V} \right)_{\beta, \alpha} dV + k_B \beta dU + k_B \alpha dN \quad (5.5.22)$$

d.h  $S(U, V, N)$  ist Legendre-Transformierte von  $k_B \ln Z_g$  mit

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} = k_B \beta \quad , \quad \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U, V} = k_B \alpha \quad (5.5.23)$$

Es folgt nach (5.5.19)

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad , \quad \alpha = -\frac{\mu}{k_B T} \quad (5.5.24)$$

Die großkanonische Zustandssumme (5.5.13) ist dann

$$Z_g(T, V, \mu) = \sum_i \exp \left( -\frac{E_i}{k_B T} + \frac{\mu N_i}{k_B T} \right), \quad (5.5.25)$$

die Wahrscheinlichkeit

$$p_i = \frac{1}{Z_g} \exp \left( -\frac{E_i}{k_B T} + \frac{\mu N_i}{k_B T} \right) \quad (5.5.26)$$

und die Entropie (5.5.18) lautet

$$S = k_B \ln Z_g + \frac{U}{T} - \frac{\mu}{T} N \quad (5.5.27)$$

Weil die Molzahl veränderlich ist, definieren wir das *große Potential* (= Großkanonische Potential siehe Kap. 1.8.6)

$$\Omega(T, V, \mu) \equiv U - TS - \mu N \quad (5.5.28)$$

und erhalten dafür mit (5.5.27)

$$\Omega(T, V, \mu) = U - \mu N - T \left( k_B \ln Z_g + \frac{U}{T} - \frac{\mu N}{T} \right) = -k_B T \ln Z_g \quad (5.5.29)$$

$Z_g$  und damit auch  $\Omega$  ist wegen (5.5.25) eine Funktion von  $T$ ,  $\mu$  und  $V$ , d.h.  $\Omega$  ist ein thermodynamisches Potential. Mit  $\Omega$  ist daher das thermodynamische Verhalten des Systems vollständig beschrieben.

Falls  $Z_g$  bekannt ist, können mit Gleichung (5.5.29) nicht nur alle Zustandsgrößen und Zustandsgleichungen, sondern auch alle Konstanten für das betrachtete System berechnet werden.

Die wesentliche Aufgabe der statistischen Mechanik ist also die Berechnung der Zustandssumme für das jeweils zu untersuchende System

## 5.6 Teilchenzahlschwankung im großkanonischen Ensemble

Wahrscheinlichkeiten im großkanonischen Ensemble (5.5.26)

$$p_i = \frac{1}{Y} e^{-\beta[E_i(V, N_i) - \mu N_i]} \quad (5.6.1)$$

mit

$$Z_G = Y(T, V, \mu) = \sum_i e^{-\beta[E_i(V, N_i) - \mu N_i]} \quad (5.6.2)$$

Mittelwert der Teilchenzahl ist

$$N(T, V, \mu) = \bar{N}_i = \frac{1}{Y} \sum_i N_i e^{-\beta[E_i(V, N_i) - \mu N_i]} \quad (5.6.3)$$

Verwenden

$$\frac{\partial Y}{\partial \mu} = \sum_i \beta N_i e^{-\beta[E_i(V, N_i) - \mu N_i]} = \beta Y \bar{N}_i \quad (5.6.4)$$

Leiten (5.6.3) nach  $\mu$  ab:

$$\left(\frac{\partial N(T,V,\mu)}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \frac{\partial}{\partial \mu} \left\{ \frac{1}{Y} \sum_i N_i e^{-\beta[E_i(V,N_i) - \mu N_i]} \right\} \quad (5.6.5)$$

$$= -\frac{1}{Y^2} \frac{\partial Y}{\partial \mu} \sum_i N_i e^{-\beta[E_i - \mu N_i]} + \frac{1}{Y} \sum_i \beta N_i^2 e^{-\beta[E_i - \mu N_i]} \quad (5.6.6)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{Y\bar{N}_i}$

$$= -\frac{Y\bar{N}_i}{Y^2} \beta Y \bar{N}_i + \beta \bar{N}_i^2 = \beta \left( \bar{N}_i^2 - (\bar{N}_i)^2 \right) = \frac{(\Delta N)^2}{k_B T} \quad (5.6.7)$$

oder

$$(\Delta N)^2 = k_B T \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (5.6.8)$$

Benutzen

$$\left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial N}{\partial p} \right)_{T,V} \left( \frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (5.6.9)$$

und Maxwell-Relationen für großkanonischen Potential (Kap. 1.8.6)

$$p = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T,\mu}, \quad N = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} \Rightarrow \quad (5.6.10)$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial N}{\partial V} \right)_{T,\mu} = n \leftarrow \text{Teilchendichte} \quad (5.6.11)$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} = n \left( \frac{\partial N}{\partial p} \right)_{T,V} \quad (5.6.12)$$

Benutzen

$$\left( \frac{\partial N}{\partial p} \right)_{T,V} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} \underbrace{\left( \frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T,p}}_{\frac{1}{n}} = -1 \quad (5.6.13)$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial N}{\partial p} \right)_{T,V} = -n \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} = n V \kappa_{T,N} \quad (5.6.14)$$

mit isothermer Kompressibilität

$$\kappa_{T,N} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \quad (5.6.15)$$

Diese ist eine intensive Größe, hängt also nicht von  $N$  ab.

$$\left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} = n^2 V \kappa_{T,N} = \frac{N^2}{V} \kappa_{T,N} \quad (5.6.16)$$

Erhalten:

$$(\Delta N)^2 = k_B T \frac{N^2}{V} \kappa_{T,V} \geq 0 \quad (5.6.17)$$

Für  $N \rightarrow \infty$  gilt  $\frac{N^2}{V} = nN \propto N$ ,  $\kappa_{T,V} = \text{const.}$

$$\Rightarrow \frac{\sqrt{(\Delta N)^2}}{N} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0 \quad \text{wieder Gesetz großer Zahlen} \quad (5.6.18)$$

d.h. relative Fluktuationen verschwinden im thermodynamischen Grenzfall.

⇒ mikrokanonisches, kanonisches und großkanonisches Ensemble sind für große  $N$  äquivalent!

Die drei statistischen Gesamtheiten führen auf dieselbe Thermodynamik. Zur Ableitung der TD Relativen sind die verschiedenen Zustandssummen also gleichwertig. Daher benutzt man bei speziellen Anwendungen jeweils die Zustandssumme, deren Auswertung besonders einfach ist.

Tabelle 5.1 fasst nochmal die betrachteten statistischen Gesamtheiten zusammen.

Die mathematische Aufgabe der Berechnung von *Zustandssummen und Zustandsintegralen* ist im Prinzip einfach. Die Schwierigkeiten entstehen dadurch, dass die auftretenden Integrale wegen der großen Teilchenzahlen sehr hochdimensional sind. Diese Tatsache fällt besonders bei der Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den Teilchen sehr ins Gewicht. Es gibt im wesentlichen zwei Wege, auf denen man zu konkreten Resultaten gelangt:

1. Man studiert sog. Modelle", d.h. besonders einfache Systeme, die zwar in der Natur nicht realisiert sind, deren Zustandssummen man jedoch exakt oder in sehr guter Näherung auswerten kann, und von denen man sich Einsichten in gewisse qualitative Züge der Wirklichkeit erhoffen kann. Hierzu gehören z.B. das ideale Gas-Modell, das Gitter-Gas-Modell und das Ising-Modell
2. Andererseits hat man Näherungsmethoden entwickelt, die es gestatten, die in der Natur vorkommenden Systeme in gewissen Grenzfällen (hohe/tiefe Temperaturen, hohe/kleine Dichten, schwache Wechselwirkungen) zu behandeln.

**Tabelle 5.1:** Zusammenfassung der betrachteten statistischen Gesamtheiten

Art der Gesamtheit	Mikro- Nebenbedingungen, Mikroauswahl	Makro- Nebenbedingungen	
	Zur Mittellung werden nur Systeme zugelassen mit gleichen Werten von	Zur Mittellung werden Systeme zugelassen mit den variablen Größen	Makro- Nebenbedingungen sind die vorgegeben Mittelwerte der variablen Größen
mikrokanonische Gesamtheit (isoliertes System)	$V, N, U$	–	–
Kanonische Gesamtheit (System mit Energieaustausch mit Wärmebad)	$V, N$	$U_i = E_i$	$U = \sum_i p_i E_i$
großkanonische Gesamtheit (System mit Energie- und Teilchenaustausch)	$V$	$U_i, N_i$	$U = \sum_i p_i E_i, N = \sum_i p_i N_i$

---

---

## Kapitel 6

# Berechnung der Zustandssumme eiatomiger idealer Gase

---

---

Betrachten als Beispiel ideale eiatomige Gase (keine Teilchenwechselwirkungen). Zeigen explizit dass die drei statistischen Gesamtheiten (mikrokanonische, kanonische und groß kanonische) auf dieselbe Thermodynamik führen.

### 6.1 Mikrokanonische Zustandssumme

Ausgehend vom Hamilton-Operator  $H(x) = H(V,N)$  lässt sich die statistische Behandlung im Gleichgewichtszustand in folgendem Schema darstellen

$$H(V,N) \xrightarrow{1} E_r(V,N) \xrightarrow{2} Z_m(E,V,N) \xrightarrow{3} \begin{cases} S = S(E,V,N) \\ E = E(T,V,N) \\ p = p(T,V,N) \end{cases} \quad (6.1.1)$$

Die einzelnen Schritte sind:

1. Bestimmung der Eigenwerte  $E_r(x)$  aus dem gegebenen Hamilton-Operator  $H(x)$
2. Berechnung der Zustandssumme  $\Omega(E,x) = z_m(E,x)$  aus den Energieeigenwerten  $E_r(x)$
3. Bestimmung der Entropie  $S = S(E,x) = k_B \ln z_m(E,x)$  und aller anderen makroskopischen Größen und Beziehungen. Zu diesen Beziehungen gehören die kalorische ( $E = E(T,V,N)$ ) und die thermische ( $p = p(T,V,N)$ ) Zustandsgleichung.

Den 1. und 2. Schritt führen wir nun für das ideale Gas aus. Dazu ist es bequem, die Zustände quantenmechanisch zu klassifizieren, selbst wenn quantenmechanische Effekte keine Rolle spielen.

### 1. Schritt

Der Hamilton-Operator des idealen, einatomigen Gases aus  $N$  Teilchen ist

$$H(N,V) = \sum_{v=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_v + U(\vec{r}_v) \right) = \sum_{v=1}^N h(v) \quad (6.1.2)$$

Dabei ist  $\Delta_v$  der Laplace-Operator für das  $v$ -te Teilchen. Das Potential  $U(\vec{r}_v)$  ist Null im Innern des Volumens  $V$  und unendlich sonst; es beschränkt die Teilchen auf das Volumen  $V$ . Gegenüber dem Hamilton-Operator eines realen Gases vernachlässigt man in (6.1.2):

- a) die Wechselwirkung der Gasteilchen untereinander, d.h. Dichte muss klein und Temperatur hoch sein,
- b) es werden keine Rotationen und Vibrationen von Gasmolekülen berücksichtigt,
- c) es werden keine innere Freiheitsgrade der Atome berücksichtigt.

Gemäß (6.1.2) ist  $H$  die Summe von  $N$  Einteilchen-Operatoren  $h(v)$ . Die Bestimmung der Energieeigenwerte reduziert sich daher auf das quantenmechanische Einteilchen-Problem. „Teilchen im unendliche hohen Potentialtopf“ (Quantenmechanik Vorlesung Kap. 3.2). Die Ortskoordinaten der Teilchen seien  $\vec{r}_v$ , die Impulse  $\vec{p}_v$  mit den Impulskomponenten

$$p_k, \quad k = 1, 2, \dots, 3N \quad (6.1.3)$$

Der Einfachheit halber nehmen wir einen kubischen Potentialtopf mit  $V = L^3$  an. Dann kann jeder der  $3N$  kartesischen Impulse nur die diskreten Werte

$$p_k = \frac{\pi \hbar}{L} n_k, \quad (k = 1, \dots, 3N) \quad (6.1.4)$$

annehmen. Der Mikrozustand ist gegeben durch  $r = (n_1, n_2, \dots, n_k, \dots, n_{3N})$  Er hat den Energieeigenwert

$$E_r(V,N) = \sum_{v=1}^N \frac{p_v^2}{2m} = \sum_{k=1}^{3N} \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n_k^2 \quad (6.1.5)$$

Das Wandpotential  $U(\vec{r}_v)$  liefert keinen Beitrag zur Energie. Es sorgt für das Verschwinden der Wellenfunktion am Rand des Volumens und damit zur Quantisierung (6.1.4) der Impulse.

## 2. Schritt

Mit

$$\Phi(E, V, N) = \sum_{r: E_r(V, N) \leq E} 1 \quad (6.1.6)$$

berechnen wir zunächst die Anzahl der Zustände, deren Energie kleiner gleich  $E$  ist. Die mikrokanonische Zustandssumme

$$z_m(E, x) = \sum_{r: E - \delta E \leq E_r \leq E} 1 \quad (6.1.7)$$

ist dann die Differenz

$$z_m(E) = \Phi(E) - \Phi(E - \delta E) \quad (6.1.8)$$

Die Summe über  $r$  ist eine Mehrfachsumme über die  $n_k$ . Wir berechnen die einzelnen Summen mit der Annahme, dass sie über viele Einheiten von  $n_k$  laufen, also für

$$\bar{p}_k = \frac{\pi \hbar}{L} \bar{n}_k \gg \frac{\hbar}{L} \quad (6.1.9)$$

d.h. im klassischen Grenzfall. Wegen (6.1.9) können wir die Summen in (6.1.6) durch Integrale ersetzen.

Dabei lassen wir auch negative  $n_k$ -Werte zu und korrigieren dies durch einen Faktor  $\left(\frac{1}{2}\right)$ , d.h.

$$\sum_{r: E_r < E} 1 = \underbrace{\sum_{n_1=1,2,\dots} \dots \sum_{n_{3N}=1,2,\dots}}_{E_r \leq E} 1 = \frac{1}{2^{3N}} \underbrace{\int dn_1 \dots \int dn_{3N}}_{E_r \leq E} 1 \quad (6.1.10)$$

Nach Ersetzen der Integrationsvariablen  $n_k = \frac{L}{\pi \hbar} p_k$ , so dass  $dn_k = \frac{L}{\pi \hbar} dp_k$ , erhalten wir mit  $V = L^3$  für (6.1.6)

$$\Phi(E, V, N) = \frac{1}{2^{3N}} \left(\frac{L}{\pi \hbar}\right)^{3N} \underbrace{\int dp_1 \dots \int dp_{3N}}_{\sum_k p_k^2 \leq 2mE} 1 = \frac{V^N}{(2\pi \hbar)^{3N}} \underbrace{\int dp_1 \dots \int dp_{3N}}_{\sum_k p_k^2 \leq 2mE} 1 \quad (6.1.11)$$

Die Volumen-Integrale können auch durch Ortsintegrale über den zugänglichen Ortsraum ersetzt werden

$$V^N = L^{3N} = \int_0^L dx_1 \dots \int_0^L dx_{3N} \quad (6.1.12)$$

sodaß

$$\Phi(E, V, N) = \left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^{3N} \underbrace{\int dp_1 \dots \int dp_{3N}}_{\sum_k p_k^2 \leq 2mE} \int_0^L dx_1 \dots \int_0^L dx_{3N} \quad (6.1.13)$$

$$= \frac{\text{Phasenraumvolumen}}{(h)^{3N}} \quad (6.1.14)$$

Werten nun (6.1.11) aus. Die Integration  $\int dp_1 \dots \int dp_{3N}$  ergibt das Volumen einer  $3N$ -dimensionalen Kugel mit dem Radius  $R = \sqrt{2mE}$ . Dieses Volumen ist proportional zu  $R^{3N}$ . Bis auf einen numerischen Faktor gilt also

$$\Phi(E, V) = c_1 V^N E^{\frac{3N}{2}} \quad (6.1.15)$$

Die bisherige Herleitung berücksichtigt nicht die Identität der Teilchen. Da das System invariant unter Vertauschung zweier beliebiger Teilchen sei, gibt es  $N!$  Permutationen in jedem Mikrozustand, die diesen nicht ändern. Daher haben wir  $N!$  Zustände zuviel gezählt in (6.1.15). Als wichtige quantenmechanische Korrektur bringen wir die Änderung an (mit Stirling-Formel  $n! \simeq \left(\frac{n}{e}\right)^n$  für  $n \gg 1$ ).

Identität der Teilchen:

$$\Phi \rightarrow \frac{1}{N!} \Phi \simeq \left(\frac{e}{N}\right)^N \Phi = c \left(\frac{V}{N}\right)^N E^{\frac{3N}{2}} \quad (6.1.16)$$

Anhand von simplen numerischen Beispielen macht man sich klar, dass  $\Phi(E)$  viel größer ist als  $\Phi(E - \delta E)$ . Zum Beispiel mit  $\frac{3N}{2} = 10^{24}$  und  $\frac{\delta E}{E} = 10^{-5}$  ist

$$\Phi(E) = \text{const. } E^{10^{24}} = \text{const. } (E - \delta E)^{10^{24}} \left(\frac{E}{E - \delta E}\right)^{10^{24}} \quad (6.1.17)$$

$$= \left(\frac{1}{1 - 10^{-5}}\right)^{10^{24}} \Phi(E - \delta E) \geq [\exp(10^{-5})]^{10^{24}} \Phi(E - \delta E) \quad (6.1.18)$$

$$= \exp(10^{19}) \Phi(E - \delta E) \gg \Phi(E - \delta E) \quad (6.1.19)$$

Deshalb reduziert sich Gleichung (6.1.8) auf

$$z_m(E) \simeq \Phi(E) = c \left( \frac{V}{N} \right)^N E^{\frac{3N}{2}} \quad (6.1.20)$$

und der relative Fehler ist kleiner als  $10^{-18}$ !  $V$  und  $E$  Abhängigkeit in (6.1.20) sind okay, aber nicht  $N$ -Abhängigkeit. Dazu korrektes Volumen einer Kugel  $R = \sqrt{2mE}$  in  $3N$  Dimensionen (Übungsaufgabe)

$$V_{3N}(R) = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} R^{3N} = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{T\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} R^{3N} \simeq \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2e}\right)^{\frac{3N}{2}}} R^{3N} = c_2 \left( \frac{R^2}{N} \right)^{\frac{3N}{2}} \quad (6.1.21)$$

benutzen anstatt einfach  $V \simeq R^{3N}$ .

Kombination mit (6.1.20) liefert

$$\Rightarrow \Phi = c_3 \frac{E^{\frac{3N}{2}} V^N}{N^{\frac{3N}{2}} N^N} = c_3 \left( \frac{E}{N} \right)^{\frac{3N}{2}} \left( \frac{V}{N} \right)^N \quad (6.1.22)$$

Gemäß (6.1.20) gilt dann für die mikrokanonische Zustandssumme des idealen Gases

$$z_m(E, V, N) = \Phi = c_3 \left( \frac{E}{N} \right)^{\frac{3N}{2}} \left( \frac{V}{N} \right)^N \quad (6.1.23)$$

### 3. Schritt

Für die Entropie (5.1.14) folgt damit

$$S = k_B \ln z_m = k_B \left[ \frac{3N}{2} \ln \frac{E}{N} + N \ln \frac{V}{N} + \ln c_B \right] \quad (6.1.24)$$

Die kalorische Zustandsgleichung erhalten wir nach

$$\frac{1}{T(E, V, N)} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} \quad (E = U) \quad (6.1.25)$$

und ebenso die thermische Zustandsgleichung nach

$$P(E, V, N) = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} \quad (6.1.26)$$

Es folgt mit (6.1.24)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{3k_B N \mathcal{M} I}{2 E \mathcal{M}} = \frac{3}{2} k_B \frac{N}{E} \quad (6.1.27)$$

sodaß für (6.1.25)

$$\frac{1}{T} = \frac{3}{2} k_B \frac{N}{E} \quad (6.1.28)$$

oder

$$U = E = \frac{3}{2} N k_B T \quad (6.1.29)$$

Ebenfalls mit (6.1.24)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = k_B N \frac{N}{V} \frac{1}{N} = \frac{k_B N}{V} \quad (6.1.30)$$

sodaß für (6.1.26)

$$P = \frac{T k_B N}{V} \quad (6.1.31)$$

oder

$$PV = k_B N T \quad (6.1.32)$$

die ideale Gasgleichung resultiert.

## 6.2 Kanonische Zustandssumme

Für einen Hamilton-Operator (6.1.2) der Form  $H = \sum_v h(v)$  gilt für kanonische Zustandssumme (5.2.14)

$$Z_k(T, V, N) = \sum_r \exp(-\beta E_r) = Sp[\exp(-\beta H)] \quad (6.2.1)$$

mit  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ . Wir erhalten

$$\begin{aligned} Z_k(T, V, N) &= \frac{1}{N!} \sum_{r_1} \dots \sum_{r_n} \exp(-\beta[h(1) + \dots + h(N)]) \\ &= \frac{1}{N!} \prod_{v=1}^N \sum_{r_v} \exp[-\beta h(v)] = \frac{1}{N!} [z(T, V)]^N \end{aligned} \quad (6.2.2)$$

Dabei bezeichnet  $z(T,V)$  die Zustandssumme eines einzigen Teilchens, also für die Mikrozustände

$$r = (\vec{r}, \vec{p}) = (x, y, z, p_x, p_y, p_z) \quad (6.2.3)$$

und lautet

$$z = \frac{1}{h^3} \int d^3r \int d^3p \exp[-\beta h(\vec{r}, \vec{p})] \quad (6.2.4)$$

Der Faktor  $\frac{1}{N!}$  in (6.2.2) wurde wegen der Identität der Teilchen eingeführt (siehe Argumentation zu Gleichungen (6.1.16) oben). Wir begründen zuerst das Auftreten des Faktors  $\frac{1}{h^3}$  in (6.2.4). In der Zustandssumme tritt die Summe über alle Mikrozustände auf, die in der Gesamtheit vertreten sind. Eine Summe ist nur dann möglich, wenn es sich um diskrete Mikrozustände wie in der Quantenmechanik handelt. Werden die Teilchen als klassische Teilchen betrachtet, so können ihre Bewegungsgrößen alle Werte kontinuierlich durchlaufen und die Zustandssumme ist durch ein Zustandsintegral zu ersetzen.

Bei klassischer Behandlung hätten wir in jedem noch so kleinen Phasenvolumen beliebig viele Mikrozustände. Durch die Quantenmechanik ist jedoch die Anzahl der Zustände um einen fest angegebenen Phasenvolumen beschränkt. Diese Beschränkung wollen wir auch im klassischen Fall berücksichtigen, da es eigentlich keine klassischen Moleküle gibt.

Es genügt bereits die klassische Quantisierung für periodische Systeme

$$\oint p \, dq = \hbar k \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (6.2.5)$$

für jedes Koordinatenpaar  $(q_x, p_x)$  mit Phasenintegral  $\oint$  über eine Periode. Demnach hat das Komponentenpaar  $(q, p)$  im  $n$ -ten Zustand das Phasenvolumen  $(n-1)h$ . Durchlaufen wir die Werte  $n = 0, 1, 2, \dots$ , so wird für jeden neuen Zustand das Phasenvolumen um  $h$  größer, oder das Phasenvolumen pro Zustand und das Komponentenpaar beträgt  $h$ .

Wir schließen: in einem Phasenvolumen  $\int d^3q \int d^3p$  gibt es eine Anzahl

$$\int \frac{d^3q \, d^3p}{h^3} \quad (6.2.6)$$

mögliche Mikrozustände  $\Rightarrow$  Ersetzungsregeln bei Übergang zu kontinuierlichen Variablen

$$\sum_v \dots \rightarrow \int \frac{d^3q d^3p}{h^3} \quad (6.2.7)$$

Dies ist der Ursprung des Faktors  $h^3$  in (6.2.4).

Im  $6N$ -dimensionalen Phasenraum haben wir analog

$$\sum_v \dots \rightarrow \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \quad (6.2.8)$$

zusetzen. Mit

$$h(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{p^2}{2m} + U(\vec{r}) \quad (6.2.9)$$

wobei

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in V \\ \infty & \text{sonst} \end{cases} \quad (6.2.10)$$

erhalten wir für den Faktor im Integranden in (6.2.4)

$$\exp[-\beta U(\vec{r})] = \begin{cases} 1 & \text{für } \vec{r} \in V \\ 0 & \text{für } \vec{r} \ni V \end{cases} \quad (6.2.11)$$

Es folgt mit  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  für (6.2.4)

$$\begin{aligned} z &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \underbrace{\int d^3r \exp[-\beta U(\vec{r})]}_V \int d^3p \exp\left[-\frac{\beta p^2}{2m}\right] = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) \\ &= \frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \underbrace{\int_0^\infty dp p^2 \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right)}_I \end{aligned} \quad (6.2.12)$$

Mit  $A = \frac{1}{2mk_B T}$  gilt für Integral

$$I = \int_0^\infty dp p^2 e^{-Ap^2} = -\frac{\partial}{\partial A} \underbrace{\int_0^\infty dp e^{-Ap^2}}_{\frac{1}{2}\pi^{\frac{1}{2}}A^{-\frac{1}{2}}} = -\frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{2} \frac{\partial}{\partial A} A^{-\frac{1}{2}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{4} A^{-\frac{3}{2}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{4} (2mk_B T)^{\frac{3}{2}} \quad (6.2.13)$$

Wir erhalten für (6.2.12)

$$z = \frac{\pi^{\frac{3}{2}} V}{(2\pi\hbar)^3} (2mk_B T)^{\frac{3}{2}} = \frac{V(2\pi mk_B T)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar)^3} \quad (6.2.14)$$

Wir definieren die „thermische Wellenlänge“

$$\lambda(T) = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \quad (6.2.15)$$

Damit

$$z = \frac{V}{[\lambda(T)]^3} \quad (6.2.16)$$

Für die kanonische Zustandssumme (6.2.2) folgt dann

$$Z_K(T, V, N) = \frac{[z(T, V)]^N}{N!} = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{[\lambda(T)]^{3N}} \quad (6.2.17)$$

Für die freie Energie (5.2.29) erhalten wir damit

$$F = -k_B T \ln Z_K(T, V, N) \quad (6.2.18)$$

für große  $N$  gilt  $N! \simeq \left(\frac{N}{e}\right)^N$ , sodaß

$$Z_K \simeq \left(\frac{e}{N}\right)^N \frac{V^N}{[\lambda(T)]^{3N}} = e^N \left(\frac{V}{N\lambda^3}\right)^N \quad (6.2.19)$$

$$\Rightarrow \ln Z_K = N + N \ln \frac{V}{N\lambda^3(T)} \quad (6.2.20)$$

und

$$F = -Nk_B T - Nk_B T \ln \left(\frac{V}{N\lambda^3(T)}\right) \quad (6.2.21)$$

Mit freier Energie als thermodynamisches Potential erhalten wir die thermische Zustandsgleichung als  $P = -\frac{\partial F}{\partial V}$  und für die kalorische Zustandsgleichung gilt nach (5.2.19) mit  $\beta = \frac{1}{k_B T}$

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_K = -\frac{1}{Z_K} \frac{\partial Z_K}{\partial \beta} \quad (6.2.22)$$

mit

$$\lambda(T) = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi m}}\beta^{\frac{1}{2}} = K_0\beta^{\frac{1}{2}} \quad K_0 = \text{const.} \quad (6.2.23)$$

ist

$$Z_K = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{K_0^{3N}} \beta^{-\frac{3N}{2}} \quad (6.2.24)$$

$$\frac{\partial Z_K}{\partial \beta} = -\frac{3N}{2} \frac{V^N}{K_0^{3N}} \beta^{-\frac{3N}{2}-1} = -\frac{3N}{2\beta} Z_K = -\frac{3N}{2} k_B T Z_K \quad (6.2.25)$$

$$\Rightarrow U = +\frac{3N}{2\beta} = \frac{3N}{2} k_B T \quad (6.2.26)$$

also

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \quad (6.2.27)$$

identisch zu (6.1.29)!

Mit (6.2.21) ist

$$\frac{\partial F}{\partial V} = -N k_B T \frac{N \lambda^3}{V} \frac{1}{N \lambda^3} = -\frac{N k_B T}{V} \quad (6.2.28)$$

sodass

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{N k_B T}{V} \quad (6.2.29)$$

oder

$$PV = k_B N T \quad (6.2.30)$$

Wieder ideale Gasgleichung!

Äquivalenz von kanonischen und mikrokanonischen Gesamtheiten bei Ableitung der idealen Gasgleichung

### 6.3 Grosskanonische Zustandssumme

Nach (5.5.25) gilt für die großkanonische Zustandssumme hier

$$\begin{aligned} Z_g(T, V, \mu) &= \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T} + \frac{\mu N_i}{k_B T}\right) = \sum_{N=0}^{\infty} Z_K(T, V, N) \exp\left(\frac{\mu N}{k_B T}\right) \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \frac{V^N}{[\lambda(T)]^{3N}} \exp\left(\frac{\mu N}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (6.3.1)$$

nach Einsetzen von Gleichung (6.2.17)

Definieren

$$y \equiv \frac{V}{\lambda^3} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad (6.3.2)$$

sodass nach Aufsummieren der Reihe

$$Z_g = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{y^N}{N!} = \exp(y) = \exp\left[\frac{V}{\lambda^3} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)\right] \quad (6.3.3)$$

Für das große Potential (5.5.29) folgt

$$\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \ln Z_g = -\frac{k_B T V}{[\lambda(T)]^3} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad (6.3.4)$$

Nach (1.8.17) berechnet sich

$$N(T, V, \mu) = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T, V}, \quad S(T, V, \mu) = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu}, \quad P(T, V, \mu) = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T, \mu} = -\frac{\Omega}{V} \quad (6.3.5)$$

und dann eingesetzt in die Zustandsgleichung (1.8.16)

$$U - TS - \mu N = -PV$$

ergibt sich

$$\begin{aligned} U &= \mu N + TS - PV = \mu N - T \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu} + \Omega \\ &= \mu N - k_B T \ln Z_g + k_B T \frac{\partial}{\partial T} [T \ln Z_g] \\ &= \mu N + k_B T^2 \frac{\partial \ln Z_g}{\partial T} = \mu N - \frac{\partial \ln Z_g}{\partial \beta} \end{aligned}$$

Es ist

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = -\frac{k_B T V}{\lambda^3} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \frac{1}{k_B T} = -\frac{\Omega}{k_B T},$$

sodass

$$N = \frac{V}{\lambda^3} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) = y = \ln Z_g$$

und

$$P = k_B T \frac{1}{\lambda^3} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) = \frac{k_B T N}{V} \quad (6.3.6)$$

also

$$\Rightarrow PV = Nk_B T \quad (6.3.7)$$

Für

$$\frac{\partial \ln Z_g}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \frac{V}{\lambda^3} e^{\beta \mu} \right] = \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \frac{V}{K_0^3 \beta^{\frac{3}{2}}} e^{\beta \mu} \right] = -\frac{3}{2\beta} \underbrace{\frac{V}{\lambda^3} e^{\beta \mu}}_{=N} + \mu \underbrace{\frac{V}{\lambda^3} e^{\beta \mu}}_{=N} = \mu N - \frac{3N}{2\beta} \quad (6.3.8)$$

sodass

$$U = \mu N - \left\{ \mu N - \frac{3N}{2\beta} \right\} = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} Nk_B T \quad (6.3.9)$$

oder

$$U = E = \frac{3}{2} Nk_B T \quad (6.3.10)$$

Am Beispiel des idealen Gases haben wir gezeigt, dass jede Zustandssumme zu derselben, thermischen und kalorischen Zustandsgleichung führt. Im Einklang mit den Ergebnissen für allgemeine Systeme aus Kapitel 5 gilt dies für beliebige makroskopische Systeme. Grund ist letztendlich die Kleinheit der Fluktuationen für große Teilchenzahlen. Wir benutzen in Zukunft daher die Zustandssumme, deren Auswertung besonders einfach ist.

In allen Fällen gelten  $U = \frac{3}{2} Nk_B T$ ,  $PV = Nk_B T \Rightarrow U = \frac{3}{2} PV$  oder

$$PV = \frac{2}{3} U \quad (6.3.11)$$

---

---

# Kapitel 7

## Reale Gase

---

---

Bei realen Gasen hat man die Wechselwirkung zwischen den Gasatomen oder -molekülen zu berücksichtigen. Das Wechselwirkungspotential  $V(\vec{x}_i, \vec{x}_k)$  hänge nur vom Abstand  $r_{ik} = |\vec{x}_i - \vec{x}_k|$  ab, so dass die Hamilton-Funktion gegeben ist durch

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (\vec{p}_i)^2 + \sum_{i<j}^N V(r_{ij}) \quad (7.0.1)$$

Beim kanonischen Zustandsintegral (6.2.2)

$$Z_N = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int_{V^N} d^3x_1 \dots d^3x_N \int d^3p_1 \dots \int d^3p_N \exp\left[-\frac{H}{k_B T}\right] \quad (7.0.2)$$

führen wir die Impulsintegration wie in Kap. 6.2. unmittelbar aus:

$$Z_N = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}N} \int_{V^N} d^3x_1 \dots d^3x_N \exp\left[-\frac{1}{k_B T} \sum_{i<j} V(r_{ij})\right]$$

Mit der thermischen Wellenlänge (6.2.19)

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

folgt:

$$Z_N = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int_{V^N} d^3x_1 \dots d^3x_N \exp\left[-\frac{\sum_{i<j}^N V(r_{ij})}{k_B T}\right] \quad (7.0.3)$$

Setzt man

$$f_{ij} \equiv \exp \left[ -\frac{V(r_{ij})}{k_B T} \right] - 1 \quad (7.0.4)$$

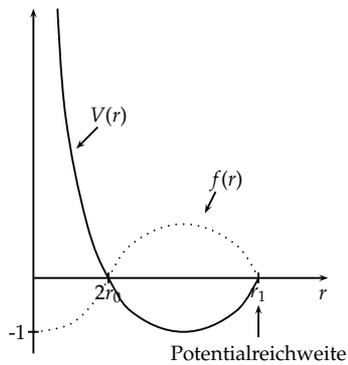
so bekommt der Integrand in (7.0.3) die Form

$$\begin{aligned} & (1 + f_{12})(1 + f_{13}) \dots (1 + \underbrace{f_{ij}}_{i < j}) \dots \\ & = 1 + (f_{12} + f_{13} + \dots + \underbrace{f_{ij}}_{i < j} + \dots) + (f_{12}f_{13} + f_{12}f_{14} + \dots + \underbrace{f_{ij}f_{kl}}_{i < j, k < l} + \dots) + \dots, \end{aligned}$$

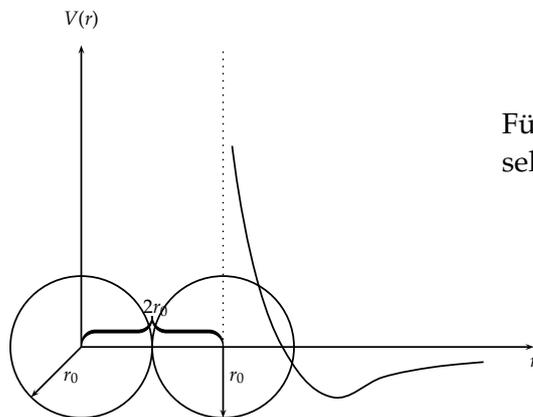
(7.0.5)

die man als Cluster-Entwicklung bezeichnet.

$V(r)$  und  $f(r)$  haben in etwa folgenden Verlauf



Hierbei machen wir folgende Annahme: Gasmoleküle sind harte Kugeln mit einem Radius  $r_0$ , die sich gegenseitig nicht durchdringen



Für  $r > 2r_0$  schwach anziehende Wechselwirkung, d.h.  $|\beta V|(r > 2r_0) \ll 1$  Es gilt

also annähernd

$$(\exp[-\beta V] - 1) \simeq \begin{cases} -1 & \text{wenn } r < 2r_0 \\ -\beta V & \text{wenn } r > 2r_0 \end{cases}$$

## 7.1 Cluster-Entwicklung

Die Entwicklung des Produkts  $\prod_{i<j}(1 + f_{ij})$  in Summen, die linear, quadratisch usw. in  $f_{ij}$  sind, kann für eine systematische Störungstheorie benutzt werden.

Das Zustandsintegral für das ideale Gas ist (siehe Kap. 6.2)  $z_N^{(0)} = \frac{V^N}{\lambda^{3N} N!}$ , so dass wir für (7.0.3) schreiben können:

$$Z_N = z_N^{(0)} z_N(f) \quad , \quad z_N(f) = \frac{1}{V^N} \int d^3 x_N \prod_{i<j} (1 + f_{ij}) \quad (7.1.1)$$

Offenbar ist  $z_N(f=0) = 1$ .

Die erste nichttriviale Näherung ist gegeben durch die Summe  $\sum_{i<j} f_{ij}$  in der sogenannten Cluster-Entwicklung (7.0.5).

Die Vernachlässigung der Summen, die Produkte der  $f_{ij}$  enthalten, bedeutet, dass nur solche Konfigurationen berücksichtigt werden, bei denen jeweils nur ein *Paar* der Moleküle

miteinander wechselwirkt. Da das Potential für alle Paare gleich ist, gilt:

$$\begin{aligned} \int_{V^N} d^3x_1 \dots d^3x_N \sum_{i < j} f_{ij} &= \frac{N(N-1)}{2} \int_{V^N} d^3x_1 d^3x_N f_{12} \\ &= \frac{N(N-1)}{2} V^{N-2} \int_{V^2} d^3x_1 d^3x_2 f_{12} \end{aligned}$$

$f_{12} = \exp\{-\beta V(r_{12})\}$  hängt nur von Relativkoordinate  $r = |\vec{x}| = |\vec{x}_1 - \vec{x}_2|$  ab. Wir führen also folgende Relativkoordinaten ein:

$$\begin{aligned} \vec{R} &= \frac{1}{2}(\vec{x}_1 + \vec{x}_2) \\ \vec{r} &= \vec{x}_1 - \vec{x}_2 \end{aligned}$$

Hiermit können wir nun noch eine weitere Volumen- und eine weitere Raumwinkelintegration mit Kugelkoordinaten durchführen:

$$Z_N \simeq z_N^{(0)} Z_N^{(2)}(f) \quad (7.1.2)$$

$$\begin{aligned} Z_N^{(2)}(f) &= 1 + 4\pi \frac{N(N-1)}{2V^N} V^{N-2} \cdot V \int_0^{r_1} r^2 f(r) dr \\ &\simeq 1 + 2\pi \frac{N^2}{V} \int_0^{r_1} r^2 f(r) dr \end{aligned} \quad (7.1.3)$$

mit  $N(N-1) \simeq N^2$  und  $f(r) = 0$  für  $r > r_1$ .

Für die freie Energie  $F = -k_B T \ln(Z_N)$  ergibt diese Näherung:

$$F = F^{(0)} - k_B T \ln \left( 1 + \frac{2\pi N^2}{V} \int_0^{r_1} r^2 f(r) dr \right) \quad (7.1.4)$$

Falls  $\frac{N^2 r_1^3}{V} \ll 1$  machen wir die Näherung  $\ln(1+x) \simeq x$  und erhalten

$$F = F^{(0)} + \frac{N^2 k_B T}{V} A_2(T) \quad , \quad A_2(T) = -2\pi \int_0^{r_1} r^2 f(r) dr \quad (7.1.5)$$

Für den Druck erhalten wir

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \underbrace{-\frac{\partial F^{(0)}}{\partial V}}_{=\frac{Nk_B T}{V}} + \frac{N^2 k_B T}{V^2} A_2(T)$$

$$p = \frac{Nk_B T}{V} \left[ 1 + \frac{N}{V} A_2(T) \right] \quad (7.1.6)$$

Dieser Ausdruck besteht offensichtlich aus den beiden ersten Termen der Reihenentwicklung von  $p$  nach Potenzen von  $n = \frac{N}{V}$  (sog. *Virialentwicklung* von  $p$ ):

$$p = k_B T \sum_{i=1}^{\infty} A_i(T) n^i \quad \text{mit } A_1 = 1 \quad (7.1.7)$$

Die Koeffizienten  $A_i$  heißen *Virialkoeffizienten*.

## 7.2 Van-der-Waals-Gleichung

Wir berechnen nun den Virialkoeffizienten  $A_2(T)$ :

$$A_2(T) = -2\pi \int_0^{r_1} r^2 f(r) dr = 2\pi \int_0^{r_1} r^2 [1 - \exp\{-\beta V(r)\}] dr \quad \text{mit } \beta = \frac{1}{k_B T}$$

Für  $r_1 \rightarrow \infty$  erhalten wir

$$A_2 \approx 2\pi \int_0^{\infty} r^2 [1 - \exp\{-\beta V(r)\}] dr = 2\pi \int_0^{2r_0} r^2 [1 - \exp\{-\beta V(r)\}] dr + 2\pi \int_{2r_0}^{\infty} r^2 [1 - \exp\{-\beta V(r)\}] dr$$

$$= I_1 + I_2$$

für  $r < 2r_0$  ist  $V(r) \gg 1$  stark abstoßend. Daher gilt:  $\exp\{-\beta V(r)\} \approx 0$  für  $0 \leq r \leq 2r_0$ . Daraus folgt:

$$I_1 \approx 2\pi \int_0^{2r_0} r^2 dr = 2\pi \frac{1}{3} (2r_0)^3 = \frac{16}{3} \pi r_0^3 = \hat{b}$$

$2r_0$  ist der Minimalabstand zweier Moleküle. Betrachtet man  $r_0$  als „Radius“ eines Moleküls, so folgt für das Molekülvolumen:  $V_0 = \frac{4}{3}\pi r_0^3$ .

$$\Rightarrow I_1 = \hat{b} = 4V_0$$

Im zweiten Integral entwickeln wir mit  $|\beta V| \ll 1$ :

$$1 - \exp\{-\beta V\} \simeq 1 - (1 - \beta V) = \beta V$$

$$\Rightarrow I_2 = 2\pi\beta \int_{2r_0}^{\infty} r^2 V(r) dr = \frac{2\pi}{k_B T} \int_{2r_0}^{\infty} r^2 V(r) dr = -\frac{\hat{a}}{k_B T} \quad \text{mit } \hat{a} = -2\pi \int_{2r_0}^{\infty} r^2 V(r) dr$$

Weil  $V < 0$  für  $r > 2r_0$  gilt  $\hat{a} > 0$ .

Näherungsweise erhalten wir

$$A_2(T) = I_1 + I_2 \simeq \hat{b} - \frac{\hat{a}}{k_B T} \quad , \quad \hat{b}, \hat{a} > 0$$

Für (7.1.7) folgt bis zu Termen 2. Ordnung

$$\begin{aligned} p &= k_B T \left[ n + A_2 n^2 \right] = nk_B T \left[ 1 + A_2 n \right] \\ &= \frac{N}{V} k_B T \left[ 1 + \hat{b} \frac{N}{V} - \hat{a} \frac{N}{k_B T V} \right] \end{aligned}$$

$$\boxed{p = \frac{Nk_B T}{V} \left( 1 + \frac{N\hat{b}}{V} \right) - \frac{\hat{a}N^2}{V^2}} \quad (7.2.1)$$

Setzen wir  $N = \hat{n}L$ ,  $b = L\hat{b}$ ,  $a = L^2\hat{a}$  und  $Lk_B = R$  mit der Loschmidtschen Zahl  $L$  ein, so folgt:

$$p = \frac{\hat{n}Lk_B T}{V} \left( 1 + \frac{\hat{n}b}{V} \right) - a \frac{\hat{n}^2}{V^2}$$

$$\boxed{p = \frac{\hat{n}RT}{V} \left( 1 + \frac{\hat{n}b}{V} \right) - a \frac{\hat{n}^2}{V^2}}$$

Für  $\frac{\hat{n}b}{V} \ll 1$  ist  $1 + \frac{\hat{n}b}{V} \simeq \frac{1}{1 - \frac{\hat{n}b}{V}}$ , so dass

$$p = \frac{\hat{n}RT}{V \left( 1 - \frac{\hat{n}b}{V} \right)} - a \frac{\hat{n}^2}{V^2}$$

$$\boxed{\left( p + a \frac{\hat{n}^2}{V^2} \right) (V - \hat{n}b) = \hat{n}RT} \quad (7.2.2)$$

Es ergibt sich die *van-der-Waals-Gleichung* (vergleiche mit (1.3.3)).

---

---

# Kapitel 8

## Quantenstatistik

---

---

### 8.1 Grundlagen

In der Natur kann ein System von  $N$  *identischen* Teilchen nur eines von zwei Arten sein: ein Bose-System oder ein Fermi-System.

Ein vollständiger Satz von Eigenfunktionen für ein Bose-System ist die Menge derjenigen Eigenfunktionen von  $\hat{H}$ , die bezüglich der Vertauschung eines jeden Paares von Teilchenkoordinaten symmetrisch sind.

Ein vollständiger Satz von Eigenfunktionen für ein Fermi-System ist die Menge derjenigen Eigenfunktionen von  $\hat{H}$ , die bezüglich der Vertauschung eines jeden Paares von Teilchenkoordinaten antisymmetrisch sind.

Wir machen uns dies am Fall von zwei Teilchen klar:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{v=1}^2 h(v) \quad (8.1.1)$$

Für identische Teilchen ( $m_1 = m_2$ ) ist dieser Hamilton-Operator wegen

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = V(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$$

identisch bezüglich Teilchen 1 und 2. Deshalb vertauscht  $\hat{H}$  mit dem Austausch-Operator  $\hat{P}_{12}$ :

$$[\hat{H}, \hat{P}_{12}] = \hat{H}\hat{P}_{12} - \hat{P}_{12}\hat{H} = 0 \quad (8.1.2)$$

Der Austausch-Operator  $\hat{P}$  ist definiert durch

$$\hat{P}_{12}f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = f(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad (8.1.3)$$

Es folgt sofort:

$$\hat{P}_{12}^2 f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \hat{P}_{12}[\hat{P}_{12}f(\vec{r}_1, \vec{r}_2)] = \hat{P}_{12}f(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (8.1.4)$$

Also  $\hat{P}_{12}^2 = 1$ , so dass die Eigenwerte von  $\hat{P}_{12}$  gleich  $\pm 1$  sind.

Wegen (8.1.2) sind  $\hat{P}_{12}$  und  $\hat{H}$  gleichzeitig scharf messbare Observablen und man kann ein gemeinsames System von Eigenfunktionen finden:

entweder

- (a) symmetrische zum Eigenwert +1 für Bosonen

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = +\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad (8.1.5)$$

oder

- (b) antisymmetrische zum Eigenwert -1 für Fermionen

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad (8.1.6)$$

Die symmetrische Eigenfunktion zu (8.1.1) lautet

$$\Psi_+ = C[\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \quad (8.1.7)$$

mit  $h\varphi_{a,b} = \epsilon_{a,b}\varphi_{a,b}$  als *Einteilchen-Verteilungsfunktionen*.

Die antisymmetrische Eigenfunktion zu (8.1.1) ergibt sich zu

$$\Psi_- = C[\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \quad (8.1.8)$$

In beiden Fällen ist C eine Normierungskonstante.

Hieraus folgt:

1. Bosonen sind Teilchen mit ganzzahligem Spin und besitzen die symmetrische Eigenfunktion (8.1.7)
2. Fermionen sind Teilchen mit halbzahligem Spin und besitzen die antisymmetrische Eigenfunktion (8.1.8)

Zu den Fermionen gehören insbesondere Elektronen, Neutronen und Protonen. Gebundene Systeme aus einer ungeraden Anzahl von Fermionen (etwa  ${}^3\text{He}$ -Atome) sind dann ebenfalls Fermionen; Systeme mit einer geraden Anzahl an Fermionen (etwa  ${}^4\text{He}$ -Atome) sind Bosonen. Die so zusammengesetzten Teilchen werden dabei als elementare Teilchen behandelt. Zu den Bosonen gehören auch die Photonen, die Spin 1 haben.

Die Symmetrieforderung gilt für beliebige Teilchenzahl. Es sind also nur Vielteilchenwellenfunktionen  $\Psi_{\pm}$  zugelassen, für die

$$\begin{aligned} P_{ij}\Psi_{\pm}(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N) &= \Psi_{\pm}(1, \dots, j, \dots, i, \dots, N) \\ &= \pm\Psi_{\pm}(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N) \end{aligned} \quad (8.1.9)$$

gilt.  $\Psi_{+}$  heißt total symmetrisch,  $\Psi_{-}$  total antisymmetrisch.

Für eine vollständige Angabe des Zustands muss neben dem Impuls  $\vec{p}$  auch der Spin der Teilchen festgelegt werden. Wird der Spinzustand eines Teilchens als  $s$  bezeichnet, so wird die Spinkomponente in eine Richtung festgelegt.

Üblicherweise nimmt man  $s_z$  mit

$$s_z = -s, -s + 1, \dots, s \Rightarrow (2s + 1) \text{ Möglichkeiten} \quad (8.1.10)$$

$$\text{Zustand: } a = (\vec{p}, s_z) \quad (8.1.11)$$

Aus der Antisymmetrie der Wellenfunktion für Fermionen folgt unmittelbar das Pauli-Prinzip. Für (8.1.8) gilt mit  $a = b$

$$\Psi_{-}(1, 2) = 0 \quad (8.1.12)$$

Dies gilt auch für (8.1.9): sind die Teilchen  $i$  und  $j$  im gleichen Einteilchenzustand, dann ist  $\Psi_{-}(\dots, i, \dots, j, \dots) = \Psi_{-}(\dots, j, \dots, i, \dots)$ . Andererseits bedingt die Antisymmetrie

$$\begin{aligned} \Psi_{-}(\dots, i, \dots, j, \dots) &= -\Psi_{-}(\dots, j, \dots, i, \dots) \\ &= -\Psi_{-}(\dots, i, \dots, j, \dots) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Psi_{-} \equiv 0} \quad (8.1.13)$$

Es gilt also das

*Pauli-Prinzip:* Zwei identische Fermionen können sich nicht im gleichen Zustand befinden.

Im Gegensatz zu Fermionen können beliebig viele Bosonen im gleichen Einteilchenzustand sein.

Dies führt zu wesentlichen Unterschieden bei der Abzählung der möglichen Zustände des Systems, also bei der Berechnung der Zustandssumme.

## 8.2 Statistik idealer Quantengase

Wir betrachten ein wechselwirkungsfreies Teilchen (ideales Bose-Gas und ideales Fermi-Gas) und berechnen die großkanonische Zustandssumme (5.5.25):

$$Z_g = \sum_{\nu} \exp \left\{ -\frac{E_{\nu}}{k_B T} + \frac{\mu N_{\nu}}{k_B T} \right\} \quad (8.2.1)$$

wobei  $N = \sum_{\nu} p_{\nu} N_{\nu}$  und  $U = \sum_{\nu} p_{\nu} E_{\nu}$  gilt, mit

$$p_{\nu} = \frac{1}{Z_g} \exp \left\{ -\frac{E_{\nu}}{k_B T} + \frac{\mu N_{\nu}}{k_B T} \right\}$$

Das System besteht aus wechselwirkungsfreien nicht unterscheidbaren Teilchen in den Zuständen  $i$  mit den Energieniveaus  $\epsilon_i (i = 1, 2, \dots, m)$ . Der Spin beeinflusst hierbei nicht  $\epsilon_i$ . Es folgt dann

$$E_{\nu} = \sum_i n_i^{(\nu)} \epsilon_i \quad , \quad N_{\nu} = \sum_i n_i^{(\nu)} \quad (8.2.2)$$

$n_i^{(\nu)}$  ist die Anzahl der Teilchen, die im Mikrozustand  $\nu$  den Teilchenzustand  $i$  besetzen. Ohne Spin rechnen, ansonsten ergibt sich als zusätzlicher Faktor  $(2s + 1)!$

## 8.3 Ideales Bose-Gas

$n_i^{(\nu)}$  unterliegt keiner Einschränkung bei der Bose-Statistik, weil  $N_{\nu} = 0, 1, 2, \dots, \infty$

$$\Rightarrow n_i^{(\nu)} = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad \text{für alle } i \quad (8.3.1)$$

$$\text{und } N_{\nu} = \sum_i n_i^{(\nu)} \quad , \quad N_{\nu} = 0, 1, 2, \dots, \infty$$

Es folgt für (8.2.1) mit (8.2.2)

$$Z_g^{(B)} = \sum_{\nu} \exp \left[ \sum_i n_i^{(\nu)} \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right] = \sum_{\nu} \prod_i \exp \left[ n_i^{(\nu)} \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right] \quad (8.3.2)$$

$$\text{Setzen: } x_i \equiv \exp \left[ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right] \quad (8.3.3)$$

Weil alle Werte für  $n_i^{(v)}$  möglich sind, besteht die Summe über  $v$  in (8.3.2) aus der Summe über alle Werte von  $n_i^{(v)}$  (hier kurz mit  $n_i$  bezeichnet), das heißt

$$Z_g^{(B)} = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots x_1^{n_1} x_2^{n_2} \dots = \prod_i \left( \sum_{n=0}^{\infty} x_i^n \right) \quad (8.3.4)$$

Für endliches  $Z_g^{(B)}$  muss

$$x_i = \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\} < 1 \quad (8.3.5)$$

das heißt (weil das kleinste  $\epsilon_i = 0$  ist)

$$\mu \leq 0 \quad (8.3.6)$$

für Bosonen.  $\sum_{n=1}^{\infty} x_i^n$  ist dann eine geometrische Reihe mit der Summe

$$\sum_{n=0}^{\infty} x_i^n = \frac{1}{1 - x_i} \quad (8.3.7)$$

und wir erhalten für die Bose-Einstein-Statistik

$$Z_g^{(B)} = \prod_i \frac{1}{1 - \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}} \quad (8.3.8)$$

Wir finden dann für das große Potential (5.5.29)

$$\Omega^{(B)} = -k_B T \ln(Z_g^{(B)}) = +k_B T \sum_i \ln \left( 1 - \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\} \right) \quad (8.3.9)$$

Nach Gleichung (5.5.28) ist

$$\Omega(T, V, \mu) = U - TS - \mu N \quad ,$$

sodass

$$S = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mu, V} \quad , \quad N = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V}$$

Wir erhalten mit (8.3.9)

$$\begin{aligned} S^{(B)} &= k_B \sum_i \left\{ -\ln \left( 1 - \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\} \right) - T \frac{\exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\} \left( + \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T^2} \right)}{1 - \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}} \right\} \\ &= k_B \sum_i \left\{ -\ln \left( 1 - \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\} \right) - \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \frac{\exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}}{1 - \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}} \right\} \end{aligned} \quad (8.3.10)$$

$$N^{(B)} = -k_B T \sum_i \frac{0 - \frac{1}{k_B T} \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}}{1 - \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}} = \sum_i \frac{\exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}}{1 - \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}} = \sum_i \frac{1}{\exp \left\{ \frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T} \right\} - 1} \quad (8.3.11)$$

Damit  $N^{(B)}$  nie negativ ist, muss  $-\infty \leq \mu^B \leq 0$  sein. Führen mit  $N_i^{(B)} = \sum_i N_i^{(B)}$  die mittlere Besetzungszahl der Zeilchenzustände ein. Mit (8.3.11) erhalten wir

$$N_i^{(B)} = \frac{\exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}}{1 - \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}} = \frac{1}{\exp \left\{ \frac{-\mu + \epsilon_i}{k_B T} \right\} - 1} \quad (8.3.12)$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} N_i^{(B)} - N_i^{(B)} \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\} &= \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\} \quad \text{oder} \\ \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\} &= \frac{N_i^{(B)}}{1 + N_i^{(B)}} \Rightarrow \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} = \ln \frac{N_i^{(B)}}{1 + N_i^{(B)}} \\ \text{und } 1 - \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\} &= \frac{1}{1 + N_i^{(B)}} \end{aligned} \quad (8.3.13)$$

Einsetzen in (8.3.10) ergibt

$$S^{(B)} = -k_B \sum_i \left\{ -\ln \frac{1}{1 + N_i^{(B)}} - N_i^{(B)} \ln \frac{N_i^{(B)}}{1 + N_i^{(B)}} \right\} = k_B \sum_i \left\{ \ln(1 + N_i^{(B)}) + N_i^{(B)} \ln(1 + N_i^{(B)}) - N_i^{(B)} \ln N_i^{(B)} \right\}$$

$$S^{(B)} = k_B \sum_i \left[ (1 + N_i^{(B)}) \ln(1 + N_i^{(B)}) - N_i^{(B)} \ln(N_i^{(B)}) \right] \quad (8.3.14)$$

$$U^{(B)} = S^{(B)} T + \Omega^{(B)} + \mu N^{(B)}$$

und mit (8.3.9),(8.3.10) und (8.3.11) folgt:

$$\begin{aligned}
 U^{(B)} &= \sum_i \left[ -k_B T \ln \left( 1 - \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\} \right) - (\mu - \epsilon_i) \frac{\exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}}{1 - \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}} + k_B T \ln \left( 1 - \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\} \right) + \frac{\mu \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}}{1 - \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}} \right] \\
 &= \sum_i \left[ \cancel{-k_B T \ln \left( 1 - \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\} \right)} - (\mu - \epsilon_i) \frac{\exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}}{1 - \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}} + \cancel{k_B T \ln \left( 1 - \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\} \right)} + \frac{\mu \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}}{\cancel{1 - \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}}} \right] \\
 &= \sum_i \epsilon_i \frac{\exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}}{1 - \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}}
 \end{aligned}$$

$$U^{(B)} = \sum_i \frac{\epsilon_i}{\exp \left\{ \frac{-\mu + \epsilon_i}{k_B T} \right\} - 1} = \sum_i N_i^{(B)} \epsilon_i \quad (8.3.15)$$

## 8.4 Ideales Fermi-Gas

Fermionen befolgen das Pauli-Prinzip, d.h. sie können keinen Teilchenzustand  $i$  besetzen, der schon von einem anderen Teilchen besetzt ist. Das bedeutet automatisch

$$n_i^{(v)} = n_i = 0 \text{ oder } 1 \quad (8.4.1)$$

Wir berechnen nun die großkanonische Zustandssumme analog zu (8.3.4), nur dass man  $n$  in  $\prod_i \left( \sum_n x_i^n \right)$  nur von 0 bis 1 gehen lassen darf, weil die Exponenten  $n$  Besetzungszahlen von Zuständen kennzeichnen. Wir erhalten damit

$$Z_g^{(F)} = \prod_i \left( \sum_{n=0}^1 \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} n \right\} \right) , \quad (8.4.2)$$

$$\text{also } Z_g^{(F)} = \prod_i \left( 1 + \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\} \right) \quad (8.4.3)$$

Für das große Potential (5.5.29) folgt

$$\Omega^{(F)} = -k_B T \ln Z_g^{(F)} = -k_B T \sum_i \ln \left( 1 + \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\} \right) \quad (8.4.4)$$

Für die Entropie ergibt sich analog zu oben

$$\begin{aligned}
 S^{(F)} &= - \left( \frac{\partial \Omega^{(F)}}{\partial T} \right)_{\mu, V} = k_B \sum_i \left\{ \ln \left( 1 + \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\} \right) + T \frac{\frac{\mu - \epsilon_i}{k_B} \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\} \left( -\frac{1}{T^2} \right)}{1 + \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}} \right\} \\
 &= k_B \sum_i \left\{ \ln \left( 1 + \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\} \right) - \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \frac{\exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}}{1 + \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}} \right\} \quad (8.4.5)
 \end{aligned}$$

Ebenso

$$N^{(F)} = - \left( \frac{\partial \Omega^{(F)}}{\partial \mu} \right)_{T, V} = k_B T \sum_i \frac{\exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}}{1 + \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}} \frac{1}{k_B T} = \sum_i \frac{\exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}}{1 + \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}} = \sum_i \frac{1}{\exp \left\{ \frac{-\mu + \epsilon_i}{k_B T} \right\} + 1} \quad (8.4.6)$$

mit  $N^{(F)} = \sum_i N_i^{(F)}$  folgt

$$N_i^{(F)} = \frac{\exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}}{1 + \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}} = \frac{1}{\exp \left\{ \frac{-\mu + \epsilon_i}{k_B T} \right\} + 1} \quad (8.4.7)$$

$$\begin{aligned}
 N_i \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\} + N_i &= \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\} \Rightarrow \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\} = \frac{N_i}{1 - N_i} \\
 \Rightarrow \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} &= \ln \frac{N_i}{1 - N_i} \\
 &\Rightarrow \text{für (8.4.5)} \\
 S^{(F)} &= k_B \sum_i \left[ \ln \left( 1 + \frac{N_i}{1 - N_i} \right) - N_i \ln \frac{N_i}{1 - N_i} \right] \\
 &= k_B \sum_i \left[ \ln \frac{1}{1 - N_i} - N_i \ln \frac{N_i}{1 - N_i} \right] \\
 &= k_B \sum_i \left[ -\ln(1 - N_i) - N_i \ln N_i + N_i \ln(1 - N_i) \right] \\
 &= -k_B \sum_i \left[ (1 - N_i) \ln(1 - N_i) + N_i \ln N_i \right] \quad (8.4.8)
 \end{aligned}$$

$N_i^{(F)} \in [0,1]$ , weil sonst  $S^{(F)}$  komplexwertig wird. Ebenso

$$\begin{aligned}
 U^{(F)} &= \Omega^{(F)} + TS^{(F)} + \mu N^{(F)} \\
 &= \sum_i \left[ -k_B T \ln \left( 1 + \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\} \right) + k_B T \ln \left( 1 + \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\} \right) \right. \\
 &\quad \left. - (\mu - \epsilon_i) \frac{\exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}}{1 + \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}} + \mu \frac{\exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}}{1 + \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}} \right] \\
 &= \sum_i \left[ \cancel{-k_B T \ln \left( 1 + \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\} \right)} + k_B T \ln \left( 1 + \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\} \right) \right. \\
 &\quad \left. - (\mu - \epsilon_i) \frac{\exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}}{1 + \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}} + \mu \frac{\exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}}{1 + \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}} \right] \\
 &= \sum_i \frac{\epsilon_i \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}}{1 + \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \right\}} = \sum_i \frac{\epsilon_i}{\exp \left\{ \frac{-\mu + \epsilon_i}{k_B T} \right\} + 1} = \sum_i \epsilon_i N_i^{(F)} \quad (8.4.9)
 \end{aligned}$$

Weil die Teilchenzustände der Fermionen nicht oder höchstens einfach besetzt sein können, dürfen die mittleren Besetzungszahlen  $N_i^{(F)}$  nur  $\in [0,1]$  sein. Damit für  $\epsilon_1 = 0$ ,  $N_i^{(F)} = \frac{1}{1+\sigma}$ ,  $\sigma = \exp \left\{ -\frac{\mu}{k_B T} \right\} \in [0, \infty]$ , und somit

$$-\infty \leq \mu^{(F)} \leq \infty \quad (8.4.10)$$

## 8.5 Vergleich der mittleren Besetzungszahlen

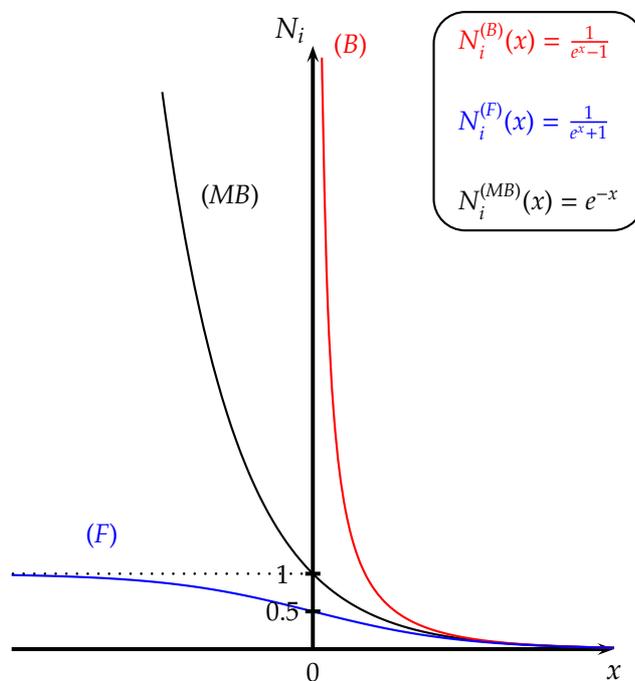
Mit  $x = \frac{\epsilon - \mu}{k_B T}$  gilt für die Bose-, Fermi- und Maxwell-Boltzmann-Verteilungen

$$N_i^{(B)}(x) = \frac{1}{e^x - 1}$$

$$N_i^{(F)}(x) = \frac{1}{e^x + 1}$$

$$N_i^{(MB)}(x) = e^{-x} \quad ,$$

die in Abbildung (8.1) illustriert sind.



**Abbildung 8.1:** Vergleich der drei Verteilungen

Für  $x \gg 1$  stimmen die Funktionen  $N(x)$  überein. Bei Berücksichtigung von  $\mu = \mu(T, \frac{N}{V})$  zeigt sich, dass für *hohes*  $T$  und *niedriges*  $\frac{N}{V}$  beide Quantenstatistiken in die Maxwell-Boltzmann-Statistik (MB) übergehen.

---

---

## Kapitel 9

# Die idealen einatomigen Bose- und Fermi-Gase

---

---

$\epsilon_i$  ist durch die kinetische Energie  $\epsilon_i$  gegeben und es tritt keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen auf. Nach (6.3.5),(8.3.9) sowie (8.4.4) ist immer

$$\frac{PV}{k_B T} = -\frac{\Omega}{k_B T} = \ln Z_g = \begin{cases} + \sum_i \ln \left( 1 + \sigma e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}} \right) & (F) \\ - \sum_i \ln \left( 1 - \sigma e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}} \right) & (B) \end{cases} \quad (9.0.1)$$

mit Fugazität  $\sigma \equiv e^{\frac{\mu}{k_B T}}$  und  $\epsilon_i = \frac{p_i^2}{2m}$ .

Weiterhin ist mit (8.3.11) und (8.4.6)

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \begin{cases} \sum_i \frac{1}{\sigma^{-1} \exp\left\{\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right\} + 1} & (F) \\ \sum_i \frac{1}{\sigma^{-1} \exp\left\{\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right\} - 1} & (B) \end{cases} \quad (9.0.2)$$

Für Spin  $\frac{1}{2}$ -Teilchen bestehen für jeden Impuls zwei Einstellmöglichkeiten der Spinrichtung, die sich energetisch nicht unterscheiden. Teilchen und Spin ( $s$ ) haben  $(2s + 1)$  Einstellmöglichkeiten. Die Summe über  $i$  in (9.0.1) und (9.0.2) setzen sich daher aus Summe der Spineinstellungen ( $SE$ ) und der Summe der Impulsquantenzahlen zusammen. Letztere approximieren wir für genügend großes  $V$  durch ein Integral  $\frac{V}{h^3} \int d^3 p$  und bei

Berücksichtigung des Spins erhalten wir für das ideale Fermi- bzw. Bose-Gas:

$$-\frac{PV}{k_B T} = \mp \sum_{SE} \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty p^2 \ln \left( 1 \pm \sigma \exp \left\{ -\frac{p^2}{2mk_B T} \right\} \right) dp \quad \begin{pmatrix} F \\ B \end{pmatrix} \quad (9.0.3)$$

$$N = \sum_{SE} \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty p^2 \frac{1}{\sigma^{-1} \exp \left\{ \frac{p^2}{2mk_B T} \right\} \pm 1} dp \quad \begin{pmatrix} F \\ B \end{pmatrix} \quad (9.0.4)$$

*Behauptung:*

Für beide Gase gilt die Beziehung

$$PV = \frac{2}{3}U \quad (9.0.5)$$

die wir für das klassische ideale Boltzmann-Gas in Kap. 6 gezeigt haben (siehe Gl. (6.3.11)). Ausgeschrieben für beide Gase gilt also:

$$\text{Bosonen:} \quad \ln Z_g = - \sum_i \ln(1 - \sigma \exp\{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\})$$

$$\text{Fermionen:} \quad \ln Z_g = \sum_i \ln(1 + \sigma \exp\{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\})$$

$$\text{mit} \quad \frac{PV}{k_B T} = -\frac{\Omega}{k_B T} = \ln Z_g \text{ folgt}$$

$$\text{Bosonen:} \quad \Omega = -k_B T \ln Z_g = k_B T \sum_i \ln(1 - \sigma \exp\{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\})$$

$$\text{Fermionen:} \quad \Omega = -k_B T \sum_i \ln(1 + \sigma \exp\{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\}), \text{ wobei}$$

$$\sum_i = \sum_{SE} \frac{V}{h^3} \int d^3p = \sum_{SE} \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty p^2 dp$$

Mit  $A \equiv \frac{4\pi V}{h^3}$  ist (9.0.3)

$$\text{Bosonen:} \quad \Omega^{(B)} = \sum_{SE} A k_B T \int_0^\infty \ln(1 - \sigma \exp\{-\frac{p^2}{2mk_B T}\}) p^2 dp$$

$$\text{Fermionen:} \quad \Omega^{(F)} = - \sum_{SE} A k_B T \int_0^\infty \ln(1 + \sigma \exp\{-\frac{p^2}{2mk_B T}\}) p^2 dp$$

Partielle Integration mit Funktion  $v' = p^2$  sodass  $v = \frac{p^3}{3}$ . Ebenso aus

$$U_B = \ln\left(1 - \sigma \exp\left\{-\frac{p^2}{2mk_B T}\right\}\right) \quad , \quad U_F = \ln\left(1 + \sigma \exp\left\{-\frac{p^2}{2mk_B T}\right\}\right)$$

$$\frac{\partial U_B}{\partial p} = \frac{1}{1 - \sigma \exp\left\{-\frac{p^2}{2mk_B T}\right\}} \left(-\sigma \exp\left\{-\frac{p^2}{mk_B T}\right\}\right) \left(-\frac{2p}{2mk_B T}\right) = \frac{p}{mk_B T} \frac{\sigma \exp\left\{-\frac{p^2}{2mk_B T}\right\}}{1 - \sigma \exp\left\{-\frac{p^2}{2mk_B T}\right\}}$$

$$\frac{\partial U_B}{\partial p} = + \frac{p}{mk_B T} \frac{1}{\sigma^{-1} e^{\frac{p^2}{2mk_B T}} - 1}$$

$$\frac{\partial U_F}{\partial p} = \frac{1}{1 + \sigma \exp\left\{-\frac{p^2}{2mk_B T}\right\}} \left(\sigma \exp\left\{-\frac{p^2}{mk_B T}\right\}\right) \left(-\frac{2p}{2mk_B T}\right) = -\frac{p}{mk_B T} \frac{\sigma \exp\left\{-\frac{p^2}{2mk_B T}\right\}}{1 + \sigma \exp\left\{-\frac{p^2}{2mk_B T}\right\}}$$

$$\frac{\partial U_F}{\partial p} = - \frac{p}{mk_B T} \frac{1}{\sigma^{-1} e^{\frac{p^2}{2mk_B T}} + 1}$$

Mit  $\int_0^\infty v' u \, dp = [vu]_0^\infty - \int_0^\infty v u' \, dp$  folgt für

$$\text{Bosonen:} \quad \Omega^{(B)} = - \sum_{SE} \frac{A k_B T}{3mk_B T} \int_0^\infty \frac{p^4}{\sigma^{-1} e^{\frac{p^2}{2mk_B T}} - 1} \, dp$$

$$\text{Fermionen:} \quad \Omega^{(F)} = - \sum_{SE} \frac{A k_B T}{3mk_B T} \int_0^\infty \frac{p^4}{\sigma^{-1} e^{\frac{p^2}{2mk_B T}} + 1} \, dp$$

In beiden Fällen

$$\Omega = -PV = - \sum_{SE} A \frac{2}{3} \int_0^\infty dp p^2 \frac{p^2}{2m} \frac{1}{\sigma^{-1} e^{\frac{p^2}{2mk_B T}} \pm 1} \begin{pmatrix} F \\ B \end{pmatrix} \quad (9.0.6)$$

Andererseits ist

$$\begin{aligned}
 U &= \sum_i \epsilon_i N_i = \sum_i \frac{\epsilon_i}{\sigma^{-1} e^{\frac{\epsilon_i}{k_B T}} \pm 1} = \sum_{SE} \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \frac{\frac{p^2}{2m}}{\sigma^{-1} e^{\frac{p^2}{2mk_B T}} \pm 1} \\
 &= \sum_{SE} A \int_0^\infty dp p^2 \frac{\frac{p^2}{2m}}{\sigma^{-1} e^{\frac{p^2}{2mk_B T}} \pm 1} \begin{pmatrix} F \\ B \end{pmatrix} \quad (9.0.7)
 \end{aligned}$$

Wenn wir nun (9.0.6) und (9.0.7) vergleichen ergibt sich

$$\begin{aligned}
 \Omega &= -PV = -\frac{2}{3}U \\
 \Rightarrow U &= \frac{3}{2}PV
 \end{aligned}$$

für (F) und (B) Gase.

In Kapitel 6 haben wir gezeigt, dass für klassische Maxwell-Boltzmann-Gase ebenfalls gilt:

$$PV = k_B N T \quad \text{und} \quad U = \frac{3}{2} k_B N T = \frac{3}{2} PV$$

Das heißt, die kalorische Zustandsgleichung

$$U = \frac{3}{2} PV$$

gilt für alle drei idealen, einatomigen Gase (MB,FD,B).

Durch die Gleichungen (9.0.2) und (9.0.4) wird die Fugazität  $\sigma$  und damit  $\mu$  als Funktion von  $T$ ,  $V$  und  $N$  bestimmt.

---

---

# Kapitel 10

## Ideales Fermigas

---

---

### 10.1 Ideales Fermigas

Wir berechnen nun aus (9.0.3) und (9.0.4) die Zustandsgleichung des idealen einatomigen Fermigas bei einem Teilchenspin  $\frac{1}{2}$ , d.h.  $2S + 1 = 2$ , für genügend großes Volumen  $V$ . Hierfür benutzen wir die thermische Wellenlänge (6.2.15):  $\lambda(T) = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}}$ . Hieraus folgt dann für (9.0.3)

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{8\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \ln\left(1 + \sigma e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}}\right) = \frac{8\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \ln\left(1 + \sigma e^{-\frac{\pi\lambda^2 p^2}{h^2}}\right) ,$$

$$\text{weil } \frac{1}{2mk_B T} = \frac{\pi\lambda^2}{h^2} ,$$

$$\text{Mit Substitution } x = \frac{\pi^{1/2}\lambda p}{h} \Rightarrow p = \frac{h}{\pi^{1/2}\lambda} x \quad , \quad dp = \frac{h}{\pi^{1/2}\lambda} dx$$

$$\Rightarrow \frac{P}{k_B T} = \frac{8\pi}{h^3} \frac{h^3}{\pi^{3/2}\lambda^3} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 + \sigma e^{-x^2})$$

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{8}{\sqrt{\pi}\lambda^3} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 + \sigma e^{-x^2}) \quad (10.1.1)$$

Für (9.0.4) erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} &= \frac{8\pi}{h^3} \int_0^\infty dp \frac{p^2}{\sigma^{-1} e^{\frac{p^2}{2mk_B T}} + 1} = \frac{8\pi}{h^3} \int_0^\infty dp \frac{p^2}{\sigma^{-1} e^{\frac{\pi\lambda^2 p^2}{h^2}} + 1} \\ &= \frac{8\pi}{h^3} \frac{h^3}{\pi^{\frac{3}{2}} \lambda^3} \int_0^\infty dx \frac{x^2}{\sigma^{-1} e^{x^2} + 1} \end{aligned}$$

$$\frac{N}{V} = \frac{8}{\sqrt{\pi} \lambda^3} \int_0^\infty dx \frac{x^2}{\sigma^{-1} e^{x^2} + 1} \quad (10.1.2)$$

Wir definieren nun im folgenden zwei Funktionen („Fermi-Integrale“)

$$f_{\frac{5}{2}}(\sigma) \equiv \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 + \sigma e^{-x^2}) \quad (10.1.3)$$

$$f_{\frac{3}{2}}(\sigma) \equiv \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{x^2}{\sigma^{-1} e^{x^2} + 1} \quad (10.1.4)$$

$$(10.1.5)$$

Damit ergibt sich

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{2}{\lambda^3} f_{\frac{5}{2}}(\sigma), \quad n = \frac{N}{V} = \frac{2}{\lambda^3} f_{\frac{3}{2}}(\sigma) \quad (10.1.6)$$

und mit  $U = \frac{3}{2}PV = \frac{3}{2}Vk_B T \frac{2}{\lambda^3} f_{\frac{5}{2}}(\sigma)$  folgt

$$U = \frac{3k_B TV}{\lambda^3} f_{\frac{5}{2}}(\sigma) \quad (10.1.7)$$

Weiterhin folgt aus der kalorischen Zustandsgleichung ( $PV = \frac{2}{3}U$ ):

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{T}(PV + U - \mu N) = \frac{1}{T} \left( \frac{5}{3}U - \mu N \right) = \frac{1}{T} \left[ \frac{5k_B TV}{\lambda^3} f_{\frac{5}{2}}(\sigma) - \mu V \frac{2}{\lambda^3} f_{\frac{3}{2}}(\sigma) \right] \\ &= \frac{k_B V}{\lambda^3} \left[ 5f_{\frac{5}{2}}(\sigma) - 2 \frac{\mu}{k_B T} f_{\frac{3}{2}}(\sigma) \right] \end{aligned} \quad (10.1.8)$$

Um diese Größen als Funktion von  $T$ ,  $V$  und  $N$  auszudrücken, müssen wir  $\mu$  eliminieren. Dies geht allerdings nicht exakt. Daher betrachten wir drei Spezialfälle nach einer kurzen Diskussion der Fermi-Integrale.

## 10.2 Eigenschaften der Fermi-Integrale

*Behauptung:* 
$$f_{\frac{3}{2}}(\sigma) = \sigma \frac{d}{d\sigma} f_{\frac{5}{2}}(\sigma) \quad (10.2.1)$$

*Beweis:* 
$$\frac{d}{d\sigma} f_{\frac{5}{2}}(\sigma) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx x^2 \underbrace{\frac{d}{d\sigma} \ln(1 + \sigma e^{-x^2})}_{\frac{1}{1+\sigma e^{-x^2}} \cdot e^{-x^2} = \frac{e^{-x^2}}{\sigma e^{-x^2} + 1}}$$

$$\Rightarrow \sigma \frac{d}{d\sigma} f_{\frac{5}{2}}(\sigma) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx x^2 \frac{\sigma e^{-x^2}}{\sigma e^{-x^2} + 1}$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx \frac{x^2}{\sigma^{-1} e^{x^2} + 1} = f_{\frac{3}{2}}(\sigma) \quad \text{Q.E.D.}$$

Mit Reihenentwicklung

$$\ln(1 + a) = - \sum_{\nu=1}^{\infty} (-1)^{\nu} \frac{a^{\nu}}{\nu} \quad \text{für } a^2 < 1 \text{ und } a = 1$$

$$\ln(1 - a) = - \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{a^{\nu}}{\nu} \quad \text{für } a^2 < 1 \text{ und } a = -1$$

folgt für  $a = \sigma e^{-x^2}$ , dass  $a^2 = \sigma^2 e^{-2x^2} \leq 1$  für alle  $x$ , wenn  $|\sigma| \leq 1$ .

Damit

$$f_{\frac{5}{2}}(\sigma) = - \sum_{\nu=1}^{\infty} (-1)^{\nu} \frac{\sigma^{\nu}}{\nu} \underbrace{\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx x^2 e^{-\nu x^2}}_{= \frac{\sqrt{\pi}}{4\nu^{\frac{3}{2}}}}$$

$$f_{\frac{5}{2}}(\sigma) = - \sum_{\nu=1}^{\infty} (-1)^{\nu} \frac{\sigma^{\nu}}{\nu^{\frac{5}{2}}} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\nu+1}}{\nu^{\frac{5}{2}}} \sigma^{\nu} \quad (10.2.2)$$

für  $|\sigma| \leq 1$ .

Aus (10.2.2) und (10.2.1) folgt

$$f_{\frac{3}{2}}(\sigma) = \sigma \frac{d}{d\sigma} f_{\frac{5}{2}}(\sigma) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\nu+1}}{\nu^{\frac{3}{2}}} \sigma^{\nu} \quad (10.2.3)$$

für  $|\sigma| \leq 1$ .

Für  $\sigma \gg 1$  gilt:

$$f_{\frac{5}{2}} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx x^2 \ln(1 + \sigma e^{-x^2})$$

$$\Rightarrow 1 + \sigma e^{-x^2} \simeq \begin{cases} \sigma e^{-x^2} & \text{für } \sigma e^{-x^2} > 1 \\ 1 & \text{für } \sigma e^{-x^2} < 1 \end{cases}$$

$$\sigma e^{-x^2} = 1 \Rightarrow \ln \sigma = x^2 \Rightarrow x = \sqrt{\ln \sigma}$$

In niedrigster Ordnung folgt

$$f_{\frac{5}{2}}^0 \simeq \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{\ln \sigma}} dx x^2 [\ln \sigma - x^2] = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left[ \ln \sigma \cdot \frac{1}{3} x^3 \Big|_0^{\sqrt{\ln \sigma}} - \frac{1}{5} x^5 \Big|_0^{\sqrt{\ln \sigma}} \right]$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{1}{3} (\ln \sigma)^{\frac{3}{2}+1} - \frac{1}{5} (\ln \sigma)^{\frac{5}{2}} \right] \simeq \frac{4}{15 \sqrt{\pi}} (\ln \sigma)^{\frac{5}{2}} [5 - 3] = \frac{8}{15 \sqrt{\pi}} (\ln \sigma)^{\frac{5}{2}}$$

und  $f_{\frac{3}{2}}^0 = \sigma \frac{d}{d\sigma} f_{\frac{5}{2}}^0 = \frac{8}{15 \sqrt{\pi}} \frac{5}{2} (\ln \sigma)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sigma} \simeq \frac{4}{3 \sqrt{\pi}} (\ln \sigma)^{\frac{3}{2}}$

In 1. Ordnung in  $(\ln \sigma)^{-1} \ll 1$  folgt analog (Übungsaufgabe):

$$f_{\frac{5}{2}}(\sigma) \simeq \frac{8(\ln \sigma)^{\frac{5}{2}}}{15 \sqrt{\pi}} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8(\ln \sigma)^2} + \dots \right] \quad \text{und}$$

$$f_{\frac{3}{2}}(\sigma) \simeq \frac{4(\ln \sigma)^{\frac{3}{2}}}{3 \sqrt{\pi}} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8(\ln \sigma)^2} + \dots \right]$$

Wir müssen nun  $\sigma$  aus den Zustandsgleichungen (10.1.6)-(10.1.8) eliminieren, um diese als Funktionen von  $T$ ,  $V$  und  $N$  auszudrücken. Dies geht nicht exakt. Daher betrachten wir die Näherungen für drei Spezialfälle.

## 10.3 Schwache Entartung

*schwache Entartung*: d.h.  $\sigma = e^{\frac{\mu}{k_B T}} \ll 1$ , oder  $\mu < 0$ !

Es ist nach Gleichung (10.2.3)  $f_{\frac{3}{2}}(\sigma < 1) \simeq +\sigma - \frac{\sigma^2}{2^{\frac{3}{2}}} \pm \dots$  und wir erhalten für (10.1.6)

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} &\simeq \frac{2}{\lambda^3} \left[ \sigma - \frac{\sigma^2}{2^{\frac{3}{2}}} \pm \dots \right] \\ \Rightarrow \frac{\lambda^3 N}{V} &\simeq 2 \left( \sigma - \frac{\sigma^2}{2^{\frac{3}{2}}} \right) \quad \text{oder} \quad \sigma = \frac{\lambda^3 N}{2V} + \frac{\sigma^2}{2^{\frac{3}{2}}} \end{aligned} \quad (10.3.1)$$

In 0. Näherung

$$\sigma^{(0)} = \frac{\lambda^3 N}{2V}$$

und in 1. Näherung

$$\sigma^{(1)} \simeq \frac{\lambda^3 N}{2V} + \frac{(\sigma^{(0)})^2}{2^{\frac{3}{2}}} = \frac{\lambda^3 N}{2V} + \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} \left( \frac{\lambda^3 N}{2V} \right)^2 \quad (10.3.2)$$

und daher allgemein:

$$\sigma \simeq \frac{\lambda^3 N}{2V} + \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} \left( \frac{\lambda^3 N}{2V} \right)^2 + \dots \quad (10.3.3)$$

Der Grenzfall  $\sigma \ll 1$  entspricht nach (10.3.3)  $\lambda^3 \frac{N}{V} \ll 1$  oder  $\lambda^3 n \ll 1$ , d. h. mit der Definition von  $\lambda$  nach (6.2.15)

$$\begin{aligned} \frac{h^3}{(2\pi m k_B)^{\frac{3}{2}}} \frac{N}{V T^{\frac{3}{2}}} &\ll 1 \\ \Rightarrow \frac{n}{T^{\frac{3}{2}}} &\ll \frac{(2\pi m k_B)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \end{aligned} \quad (10.3.4)$$

d.h. für kleine Dichte  $n = \frac{N}{V}$  ( $\Leftrightarrow$  großer Teilchenabstand) und hohe Temperatur approximieren wir (10.3.2) bis zur 1. Ordnung.

Nach (10.1.6) gilt mit (10.2.2)

$$\begin{aligned}
 \frac{PV}{Nk_B T} &= \frac{f_{\frac{5}{2}}(\sigma)}{f_{\frac{3}{2}}(\sigma)} \simeq \frac{\sigma - \frac{\sigma^2}{2^{\frac{5}{2}}} + \mathcal{O}(\sigma^3)}{\sigma - \frac{\sigma^2}{2^{\frac{3}{2}}} + \mathcal{O}(\sigma^3)} \\
 &= \frac{1 - \frac{\sigma}{2^{\frac{5}{2}}} + \mathcal{O}(\sigma^2)}{1 - \frac{\sigma}{2^{\frac{3}{2}}} + \mathcal{O}(\sigma^2)} \simeq \left[ 1 - \frac{\sigma}{2^{\frac{5}{2}}} + \mathcal{O}(\sigma^2) \right] \left[ 1 + \frac{\sigma}{2^{\frac{3}{2}}} + \mathcal{O}(\sigma^2) \right] \\
 &= 1 + \frac{\sigma}{2^{\frac{3}{2}}} - \frac{\sigma}{2^{\frac{5}{2}}} + \mathcal{O}(\sigma^2) = 1 + \frac{\sigma}{2^{\frac{5}{2}}}(2 - 1) \\
 &\simeq 1 + \frac{\sigma}{2^{\frac{5}{2}}} \simeq 1 + \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}}\sigma^{(0)} = 1 + \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}}\frac{\lambda^3 N}{2V}
 \end{aligned}$$

$$\frac{PV}{Nk_B T} = \frac{f_{\frac{5}{2}}(\sigma)}{f_{\frac{3}{2}}(\sigma)} \simeq 1 + \frac{\lambda^3 N}{2^{\frac{7}{2}} V} \tag{10.3.5}$$

Ebenso nach (10.1.7)

$$\begin{aligned}
 U &= \frac{3k_B TV}{\lambda^3} f_{\frac{5}{2}}(\sigma) = \frac{3k_B TV}{\lambda^3} \left( \sigma - \frac{\sigma^2}{2^{\frac{5}{2}}} \right) \\
 &= \frac{3k_B TV}{\lambda^3} \sigma \left( 1 - \frac{\sigma}{2^{\frac{5}{2}}} \right) \\
 &\simeq \frac{3k_B TV}{\lambda^3} \left[ \frac{\lambda^3 N}{2V} + \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} \left( \frac{\lambda^3 N}{2V} \right)^2 \right] \left[ 1 - \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} \left( \frac{\lambda^3 N}{2V} \right) \right] \\
 &= \frac{3}{2} k_B TN \left[ 1 + \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} \left( \frac{\lambda^3 N}{2V} \right) \right] \left[ 1 - \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} \left( \frac{\lambda^3 N}{2V} \right) \right] \\
 &\simeq \frac{3}{2} N k_B T \left[ 1 + \underbrace{\left( \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} - \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} \right)}_{\frac{1}{2^{\frac{5}{2}}}(2-1) = \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}}} \left( \frac{\lambda^3 N}{2V} \right) \right] \\
 U &\simeq \frac{3}{2} N k_B T \left[ 1 + \frac{\lambda^3 N}{2^{\frac{7}{2}} V} \right] \tag{10.3.6}
 \end{aligned}$$

Mit  $\lambda^3 = k_0 T^{-\frac{3}{2}}$  (mit Konstante  $k_0$ ),  $U = \frac{3}{2} N k_B T \left[ 1 + \frac{k_0 N}{2^{\frac{7}{2}} V} T^{-\frac{3}{2}} \right]$

$$\begin{aligned} \Rightarrow C_V &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N k_B \left[ 1 + \frac{\lambda^3 N}{2^{\frac{7}{2}} V} \right] + \frac{3}{2} N k_B T \left[ -\frac{3}{2} T^{-\frac{5}{2}} \frac{k_0 N}{2^{\frac{7}{2}} V} \right] \\ &= \frac{3}{2} N k_B \left[ 1 + \frac{\lambda^3 N}{2^{\frac{7}{2}} V} \right] + \frac{3}{2} N k_B T \left[ -\frac{N}{2^{\frac{7}{2}} V} \frac{3}{2 T} \lambda^3 \right] \\ C_V &= \frac{3}{2} N k_B \left[ 1 + \frac{\lambda^3 N}{2^{\frac{7}{2}} V} - \frac{3}{2^{\frac{9}{2}}} \frac{N \lambda^3}{V} \right] \\ \frac{1}{2^{\frac{7}{2}}} - \frac{3}{2^{\frac{9}{2}}} &= \frac{1}{2^{\frac{9}{2}}} (2 - 3) = -\frac{1}{2^{\frac{9}{2}}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{3}{2} N k_B \left[ 1 - \frac{N \lambda^3}{2^{\frac{9}{2}} V} \right] \\ &= \frac{3}{2} N k_B \left[ 1 - \frac{1}{2^{\frac{9}{2}}} \frac{N}{V} \left( \frac{h^2}{2\pi m k_B} \right)^3 \frac{1}{T^{\frac{3}{2}}} \right] \end{aligned} \quad (10.3.7)$$

und

$$\mu \left( T, \frac{N}{V} \right) = k_B T \ln \sigma = k_B T \ln \left[ \frac{\lambda^3 N}{2V} + \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} \left( \frac{\lambda^3 N}{2V} \right)^2 + \dots \right] \quad (10.3.8)$$

Obige Korrekturen an der Zustandsgleichung des klassischen idealen Gases stammen nicht von der molekularen Wechselwirkung, sondern von quantenmechanischen Effekten (Pauli-Verbot und Nichtunterscheidbarkeit der Teilchen).

Mit wachsendem  $T$  und  $\frac{V}{N}$  geht die Zustandsgleichung (10.3.5) in den klassischen Fall  $\frac{PV}{Nk_B T} = 1$  über, ebenso (10.3.7):

$$\begin{aligned} C_V^{(F)} \rightarrow C_V^{(MB)} &= \frac{3}{2} N k_B \quad \text{und} \quad \mu^{(F)} \rightarrow \mu^{(MB)} \quad (\text{mit 2 Spin-Stellungen}) \\ &= -k_B T \ln \left( \frac{2V}{\lambda^3 N} \right) \rightarrow -\infty \end{aligned} \quad (10.3.9)$$

## 10.4 Maximale Entartung

Bei  $T = 0$  sprechen wir von maximaler Entartung, da die Abweichung vom klassischen idealen Gas am größten ist. Für ideale Fermionen war

$$N_i^{(F)} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}} + 1} \quad (10.4.1)$$

Dies geht über in

$$\underline{N_i^{(F)} = 1} \text{ wenn } \varepsilon_i < \mu \left( T = 0, \frac{N}{V} \right), \text{ denn } e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}} \simeq e^{\frac{-\mu}{k_B T}} \rightarrow 0 \text{ für } T \rightarrow 0$$

$$\underline{N_i^{(F)} = 0} \text{ wenn } \varepsilon_i > \mu \left( T = 0, \frac{N}{V} \right), \text{ weil } e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}} \simeq e^{\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} \rightarrow \infty \text{ für } T \rightarrow 0$$

$$\begin{aligned} N_i^{(F)} &= 1, & \text{für } \varepsilon_i < \mu \left( T = 0, \frac{N}{V} \right) \\ N_i^{(F)} &= 0, & \text{für } \varepsilon_i > \mu \left( T = 0, \frac{N}{V} \right) \end{aligned} \quad (10.4.2)$$

*Das heißt:* im Systemgrundzustand (Mikrozustand mit der niedrigsten Energie des Systems,  $T = 0$ ) sind alle Teilchenzustände unterhalb einer Energie mit dem Wert  $\mu \left( T = 0, \frac{N}{V} \right)$  mit je einem Fermion besetzt und alle Teilchenzustände mit darüberliegender Energie unbesetzt!

Die Besetzung mehrerer Energieniveaus der Fermionen, und nicht nur des tiefsten, resultiert aus dem Pauli-Verbot, dass höchstens ein Fermion in jedem Teilchenzustand sein kann. Wir sehen also, dass ein Fermi-Gas auch im absoluten Nullpunkt eine endliche innere Energie besitzt.

Wir berechnen zuerst  $\mu \left( T = 0, \frac{N}{V} \right)$  aus der Beziehung  $\sum_i N_i = N$ , wobei wir die Summe durch ein Integral approximieren, bei Berücksichtigung von (10.4.2) (zwei Spins):

$$N = \sum_i N_i = \frac{2V}{h^3} \int d^3p \cdot 1 = \frac{2V}{h^3} \frac{4\pi p_{max}^3}{3} = \frac{8\pi V}{3h^3} p_{max}^3 \quad (10.4.3)$$

mit  $\varepsilon < \mu \left( T = 0, \frac{N}{V} \right)$ .

Der maximale vorkommende Impuls der Fermionen bei  $T = 0$  ist der „Fermi-Impuls“

$$p_F \equiv p_{max} = \left( \frac{3h^3 N}{8\pi V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (10.4.4)$$

und er bildet den Radius der sog. „Fermi-Kugel“. Bei  $T = 0$  sind alle Teilchenzustände innerhalb der Fermi-Kugel von Fermionen besetzt und alle außerhalb unbesetzt.

Die Größte noch mit Fermionen besetzte Energie wird „Fermi-Energie“  $\varepsilon_F$  genannt. Sie ist definiert durch

$$\varepsilon_F \equiv \varepsilon_{max} = \frac{p_{max}^2}{2m} = \frac{h^2}{2m} \left( \frac{3N}{8\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} = \mu \left( T = 0, \frac{N}{V} \right) \quad (10.4.5)$$

wobei  $\varepsilon_{max}$  durch die obere Integrationsgrenze von (10.4.3) bestimmt ist. Die dazugehörige „Fermi-Temperatur“  $\Theta_F$  ist definiert durch

$$\Theta_F \equiv \frac{\mu(T=0, \frac{N}{V})}{k_B} = \frac{\varepsilon_F}{k_B} = \frac{h^2}{2mk_B} \left( \frac{3N}{8\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (10.4.6)$$

Mit der Verteilungsfunktion (10.4.2) für den absoluten Nullpunkt bestimmen wir die Nullpunktsenergie

$$\begin{aligned} U_0 \equiv U(T=0) &= \sum_i \varepsilon_i N_i(T=0) = \frac{2}{h^3} \int_{\text{Fermi-Kugel}} d^3q d^3p \varepsilon \\ &= \frac{8\pi V}{h^3} \int_0^{p_F} dp p^2 \frac{p^2}{2m} = \frac{4\pi V}{5mh^3} \underbrace{p_F^5}_{p_F^3 \cdot p_F^2} \\ &= \frac{4\pi \mathcal{V}}{5m h^3} \left( \frac{3h^3}{8\pi \mathcal{V}} N \right) \cdot 2m \varepsilon_F = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \\ & \quad U_0 = \frac{4\pi V}{5mh^3} p_F^5 = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \end{aligned} \quad (10.4.7)$$

oder mit  $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ ,  $p = \sqrt{2m\varepsilon}$ ,  $\frac{dp}{d\varepsilon} = \frac{m}{\sqrt{2m\varepsilon}} = \frac{m}{\sqrt{2m\varepsilon}}$

$$\begin{aligned} U_0 &= \frac{8\pi V}{h^3} \cdot \frac{m}{\sqrt{2m}} \int_0^{\varepsilon_F} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon^{\frac{1}{2}}} (\sqrt{2m\varepsilon})^4 \frac{1}{2m} \\ &= \frac{8\pi V}{2h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon^{\frac{3}{2}} = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{5} \varepsilon_F^{\frac{5}{2}} \\ & \quad U_0 = \frac{8\pi}{5} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} V}{h^3} \varepsilon_F^{\frac{5}{2}} \end{aligned} \quad (10.4.8)$$

Der Nullpunktsdruck ergibt sich damit zu

$$\begin{aligned}
 P_0 V &= \frac{2}{3} U_0 \\
 \Rightarrow P_0 &= \frac{2}{3} \frac{U_0}{V} = \frac{2}{3\mathcal{V}} \cdot \frac{8\pi}{5} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} \mathcal{V}^{\frac{3}{2}}}{h^3} \varepsilon_F^{\frac{3}{2}} \cdot \varepsilon_F \\
 P_0 &= \frac{8 \cdot 2\pi}{15} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \varepsilon_F^{\frac{3}{2}} \varepsilon_F = \frac{8}{15} \cdot \frac{3}{8} \cdot 2\pi \frac{N}{\pi V} \varepsilon_F \\
 &\quad \left( \frac{h^2}{2m} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{3N}{8\pi V}
 \end{aligned}$$

$$P_0 = \frac{2N}{5V} \varepsilon_F \underset{(10.4.5)}{=} \frac{h^2}{5m} \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \left( \frac{N}{V} \right)^{\frac{5}{3}} = \frac{h^2}{5m} \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{5}{3}} \quad (10.4.9)$$

Der Nullpunktsdruck  $P_0$  nimmt mit sinkender Fermionenmasse und wachsender Fermionendichte  $n^{\frac{5}{3}}$  zu. Er ist entscheidend für das Gleichgewicht der weißen Zwerge. Diese bestehen aus vollkommen ionisierten Helium-Atomen und quasifreien Elektronen mit einer Dichte von  $n = \frac{N}{V} \approx 10^{30} \text{ cm}^{-3}$ . Dies führt auf

$$\varepsilon_F \approx 20 \text{ MeV} \quad \text{und} \quad \Theta_F \approx 10^{11} \text{ K} \quad (10.4.10)$$

Da weiße Zwerge eine Temperatur von  $10^7 \text{ K}$  haben, ist das Elektronengas weitgehend entartet. Man kann daher  $P_0$  für den Elektronendruck bei  $T \ll \Theta_F$  benutzen. Dieser hält in weißen Zwergen das Gleichgewicht mit der Gravitation aufrecht.

Der *Fermi-Druck* ist ebenfalls Grund für die relative Inkompressibilität gewöhnlicher fester oder flüssiger Materie:

Für unsere Erde verhindert diese Inkompressibilität gewöhnlicher Materie, dass diese auf Grund der Gravitation zusammengedrückt wird.

Für die Sonne spielt der Fermionendruck für das Gleichgewicht zwischen Gravitation und Materiedruck keine Rolle. Hier hält der kinetische Druck des Sonnenplasmas  $P = \frac{Nk_B T}{V}$  dem Gravitationsdruck die Waage.

Anders ist es bei entarteten Sternen (s.o.):

Die Physik des kleinsten (Elementarteilchen) bestimmt die Struktur der größten Objekte (entartete Sterne)!

## 10.5 Zustandsdichte

Beim Übergang von der Summe

$$N = \sum_i N_i \quad , \quad N_i = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}} + 1}$$

geht  $N_i$  über in

$$N(\epsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}} + 1} \quad ,$$

wobei  $N(\epsilon)$  die mittlere Besetzungszahl eines Teilchenzustands mit der Energie  $\epsilon$  ist. Ebenfalls gilt (10.1.4)

$$N = \frac{8\pi V}{h^3} \int_0^\infty dp \frac{p^2}{e^{\frac{p^2}{2mk_B T} e^{-\frac{\mu}{k_B T}}} + 1}$$

Mit  $\epsilon = \frac{p^2}{2m}$ ,  $p^2 = 2m\epsilon$ ,  $p = \sqrt{2m\epsilon}^{\frac{1}{2}}$  und  $\frac{dp}{d\epsilon} = \frac{m}{\sqrt{2m\epsilon}}$  folgt

$$N = \frac{8\pi V}{h^3} 2m \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon m}{\sqrt{2m\epsilon}} \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}} + 1} = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{\frac{1}{2}} N(\epsilon) \quad (10.5.1)$$

Wir schreiben (10.5.1) als

$$N = \int_0^\infty N(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon \quad (10.5.2)$$

mit der „Zustandsdichte“

$$D(\epsilon) \equiv \frac{8\pi V}{h^3} p^2(\epsilon) \frac{dp}{d\epsilon} = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} \quad (10.5.3)$$

Diese ist *unabhängig* von der Temperatur.

$D(\epsilon) d\epsilon$  = Anzahl der Zustände im Energieintervall  $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$ .

Dann ist die mittlere Zahl der Teilchen in diesem Energieintervall =  $N(\epsilon)D(\epsilon) d\epsilon$  und  $N$

ist die mittlere Gesamtteilchenzahl.

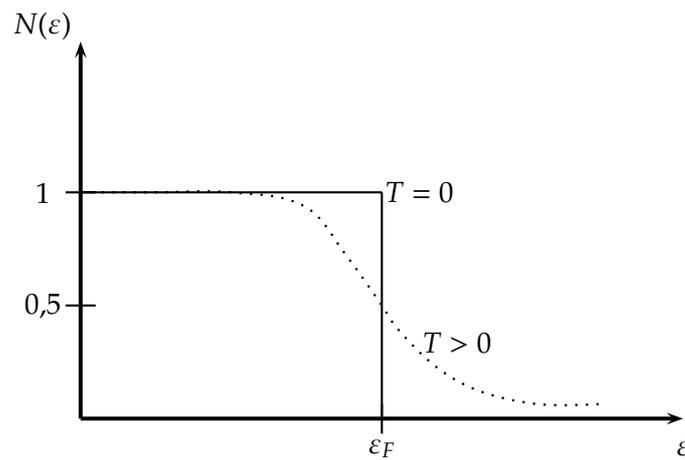
Mit  $U = \sum_i \varepsilon_i N_i$  folgt dazu analog

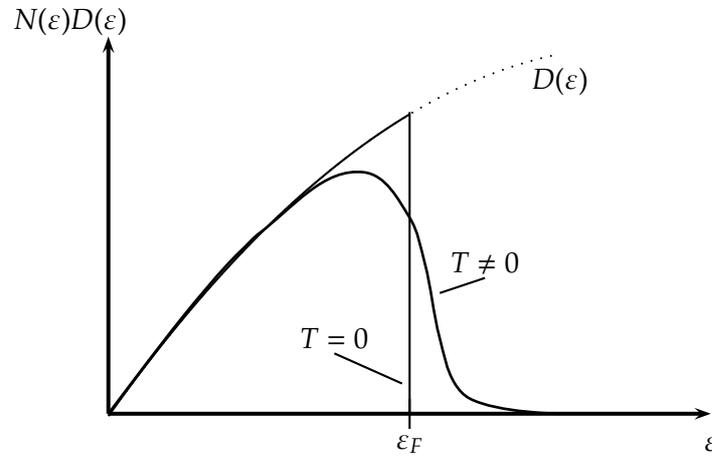
$$U = \int_0^{\infty} \varepsilon N(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon \quad (10.5.4)$$

Im Grenzfall  $T \rightarrow 0$  folgt aus (10.4.2) ( $N_i \rightarrow 1$ )

$$N(T=0) = \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) d\varepsilon \quad , \quad U(T=0) = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon$$

Graphisch sieht dies wie folgt aus:





Neben (10.5.2) und (10.5.4) notieren wir noch

$$\frac{PV}{k_B T} = \ln Z_g = \frac{8\pi V}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \ln(1 + \sigma e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}) \quad (10.5.5)$$

und nach partieller Integration:  $v' = p^2$ ,  $v = \frac{1}{3}p^3$ , und aus  $u = \ln(1 + \sigma e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}})$  folgt

$$\begin{aligned} u' &= \frac{1}{1 + \sigma e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}} \left( -\frac{\sigma}{k_B T} \frac{d\epsilon}{dp} e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} \right) \\ &= -\frac{1}{k_B T} \frac{d\epsilon}{dp} \frac{\sigma e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}}{1 + \sigma e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}} = -\frac{1}{k_B T} \frac{d\epsilon}{dp} \frac{1}{\sigma^{-1} e^{\frac{\epsilon}{k_B T}} + 1} \end{aligned}$$

Damit gilt

$$\frac{PV}{k_B T} = \frac{8\pi V}{h^3} \frac{1}{3k_B T} \int_0^\infty dp p^3 \frac{d\epsilon}{dp} \frac{1}{\sigma^{-1} e^{\frac{\epsilon}{k_B T}} + 1}$$

Hieraus ergibt sich

$$P = \frac{8\pi}{3h^3} \int_0^\infty dp p^3 \frac{d\epsilon}{dp} \frac{1}{\sigma^{-1} e^{\frac{\epsilon}{k_B T}} + 1} \quad (10.5.6)$$

Verallgemeinerung auf beliebige (auch nichtrelativistische) Teilchenenergien und Spin-Einstellungen: mit statistischem Gewicht  $2 = \sum SE = (2s + 1) = g$  für Fermi- und Bose-Gase, außer wenn masselose Teilchen, und  $\frac{g}{2\pi^2\hbar^3} = \frac{g(2\pi)^3}{2\pi^2\hbar^3} = \frac{2 \cdot 8\pi^3}{2\pi^2\hbar^3} = \frac{8\pi}{\hbar^3}$

$$n = \frac{N}{V} = \frac{g}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{dp p^2}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} \pm 1} \quad (10.5.7)$$

$$p = \frac{g}{6\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{dp p^3 \frac{d\varepsilon}{dp}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} \pm 1} \quad (10.5.8)$$

$$\frac{U}{V} = E = \sum_j n_j \varepsilon_j = \frac{g}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{dp \varepsilon p^2}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} \pm 1} \quad (10.5.9)$$

wobei  $\varepsilon = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} - mc^2$ , so dass  $\frac{d\varepsilon}{dp} = \frac{2c^2 p}{2\sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}} = \frac{pc^2}{\sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}}$

## 10.6 Fall starker Entartung $\sigma \gg 1$

Hier muss gelten  $\frac{N}{V} \lambda^3 \gg 1$  und somit entweder  $T \rightarrow 0$  oder  $\frac{N}{V} \rightarrow \infty$ .  
Wir ersetzen dann

$$N(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} + 1} \simeq \begin{cases} 1 & \text{für } \varepsilon < \mu = \varepsilon_F \\ 0 & \text{für } \varepsilon > \mu = \varepsilon_F \end{cases}$$

Der Impuls  $p_F$ , der zur Energie  $\varepsilon_F$  gehört, heißt *Fermi-Impuls* und wir erhalten für (10.5.7)-(10.5.9) mit  $x = \frac{p_F}{mc}$

$$n = \frac{g}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^{xmc} dp p^2 = \frac{g}{6\pi^2\hbar^3} (mc)^3 x^3 = \frac{g}{6\pi^2} \left(\frac{mc}{\hbar}\right)^3 x^3 = 5,8657 \cdot 10^{29} x^3 \left(\frac{g}{2}\right) \quad \text{in cgs-Einheiten} \quad (10.6.1)$$

$$\begin{aligned} E = \frac{U}{V} &= \frac{g}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^{xmc} dp p^2 \varepsilon(p) = \frac{g}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^{xmc} dp p^2 \left\{ \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} - mc^2 \right\} \\ &= \frac{gmc^2}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^{xmc} dp p^2 \left\{ \sqrt{1 + \left(\frac{p}{mc}\right)^2} - 1 \right\} \end{aligned} \quad (10.6.2)$$

$$P = \frac{g}{6\pi^2\hbar^3} \int_0^{xmc} dp p^3 \frac{d\varepsilon}{dp} = \frac{gc^2}{6\pi^2\hbar^3} \int_0^{xmc} dp \frac{p^4}{\sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}} \quad (10.6.3)$$

Partielle Integration von  $E$ :  $v' = p^2$ ,  $u = \varepsilon$

$$\begin{aligned} \Rightarrow v &= \frac{1}{3} p^3, \quad u' = \frac{d\varepsilon}{dp} \\ \Rightarrow \int_0^{xmc} dp p^2 \varepsilon(p) &= [u \cdot v]_0^{xmc} - \int_0^{xmc} dp u' \cdot v \\ &= \frac{1}{3} \varepsilon(p) p^3 \Big|_0^{xmc} - \frac{1}{3} \int_0^{xmc} dp p^3 \frac{d\varepsilon}{dp} \\ &= \frac{(mcx)^3}{3} \left\{ \sqrt{x^2 m^2 c^4 + m^2 c^4} - mc^2 \right\} = \frac{1}{3} \frac{6\pi^2 \hbar^3}{g} P \\ \Rightarrow E &= \frac{g}{2\pi^2 \hbar^3} \left\{ \frac{(mc)^3 mc^2 x^3}{3} [\sqrt{1+x^2} - 1] - \frac{2\pi^2 \hbar^3}{g} P \right\} \end{aligned}$$

$$E = \frac{gm^4 c^5}{6\pi^2 \hbar^3} x^3 [\sqrt{1+x^2} - 1] - P \quad (10.6.4)$$

## Kapitel 10 Ideales Fermigas

---

Berechnen nun  $P$  mit Hilfe der Substitution:  $y = \frac{p}{mc}$ ,  $p = mcy$

$$\begin{aligned} P &= \frac{gc^2}{6\pi^2\hbar^3} (mc)^5 \int_0^x dy \frac{y^4}{\sqrt{m^2c^4y^2 + m^2c^4}} \\ &= \frac{g\cancel{c^2}}{6\pi^2\hbar^3} \frac{m^5c^5}{m\cancel{c^2}} \int_0^x dy \frac{y^4}{\sqrt{1+y^2}} \end{aligned}$$

$$P = \frac{gm^4c^5}{48\pi^2\hbar^3} f(x) = k_1 f(x) \quad (10.6.5)$$

mit

$$f(x) \equiv 8 \int_0^x dy \frac{y^4}{\sqrt{1+y^2}} \quad (10.6.6)$$

Somit erhalten wir für (10.6.4)

$$E = \frac{gm^4c^5}{48\pi^2\hbar^3} h(x) = k_1 h(x) \quad (10.6.7)$$

mit

$$h(x) \equiv 8x^3[\sqrt{1+x^2} - 1] - f(x) \quad (10.6.8)$$

Der Vorfaktor in (10.6.5) und (10.6.7) in cgs-Einheiten

$$k_1 = 6,0026 \cdot 10^{22} \frac{\text{g}}{2} \quad (10.6.9)$$

Berechnung von  $f(x)$

$$f(x) \equiv 8 \int_0^x dy \frac{y^4}{\sqrt{1+y^2}}$$

Es ist

$$\int dx \frac{x^4}{u} = \frac{1}{4} \frac{x^3 u}{c} - \frac{3}{8} \frac{axu}{c^2} + \frac{3}{8} \frac{a^2}{c^2} I_1$$

mit  $u = \sqrt{a + cx^2}$  ,  $I_1 = \frac{1}{\sqrt{c}} \ln(x\sqrt{c} + u)$

Hier  $a = 1$  ,  $c = 1$  ,  $x \Leftrightarrow y$  ,  $u = \sqrt{1 + x^2}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow f(x) &= 8 \left[ \frac{1}{4} y^3 \sqrt{1 + y^2} - \frac{3}{8} y \sqrt{1 + y^2} + \frac{3}{8} \ln(y + \sqrt{1 + y^2}) \right]_0^x \\ &= \left[ (2y^3 - 3y) \sqrt{1 + y^2} + 3 \ln(y + \sqrt{1 + y^2}) \right]_0^x \end{aligned}$$

$$f(x) = x(2x^2 - 3) \sqrt{1 + x^2} + 3 \ln(x + \sqrt{1 + x^2}) \quad (10.6.10)$$

mit  $\sinh^{-1} z = \ln(z + \sqrt{z^2 + 1})$  können wir (10.6.10) alternativ schreiben als

$$f(x) = x(2x^2 - 3) \sqrt{1 + x^2} + 3 \sinh^{-1} x \quad (10.6.11)$$

Damit erhalten wir folgendes Verhalten in Grenzfällen:

$x \gg 1$  (relativistischer Fermi-Impuls) und  $x \ll 1$  (nicht-relativistischer Fermi-Impuls).

Übungsaufgabe:

$$f(x) = \begin{cases} \frac{8}{5} x^5 - \frac{4}{7} x^7 & \text{für } x \ll 1 \\ 2x^4 - 2x^2 & \text{für } x \gg 1 \end{cases}$$

$$h(x) = \begin{cases} \frac{12}{5} x^5 - \frac{3}{7} x^7 + \dots & \text{für } x \ll 1 \\ 6x^4 - 8x^3 + \dots & \text{für } x \gg 1 \end{cases}$$

Relativistischer Fermi-Impuls:  $x \gg 1$

$$\begin{aligned} \Rightarrow f(x) &\simeq 2x^4 \quad , \quad h(x) \simeq 6x^4 \\ \Rightarrow P &\simeq 2k_1 x^4 \quad , \quad E \simeq 6k_1 x^4 \Rightarrow P = \frac{1}{3} E \end{aligned}$$

## Kapitel 10 Ideales Fermigas

---

Für Elektronengase ist die Massendichte  $\rho = \frac{A}{Z}nm_a$  ( $m_a$ : Ionenmasse). Für Wasserstoff gilt  $\frac{A}{Z} = 1$ , für alle anderen  $\frac{A}{Z} \approx 2$ .

$$P = 2k_1x^4 = 2k_1\left(\frac{p_F}{mc}\right)^4$$

$$p_F = \left(\frac{3h^3 2N}{8\pi g V}\right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{3h^3 \frac{2}{g} n}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$= \left(\frac{3\pi^2 \hbar^3 n \frac{2}{g}}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}},$$

nach (10.4.4) und  $g \neq 2$

Nach Gl. (10.6.5) ist  $k_1 = \frac{g}{48\pi^2} \frac{m^4 c^5}{\hbar^3}$ , sodass

$$P = 2 \frac{g}{48\pi^2} \frac{m^4 c^5}{\hbar^3} \left[ \frac{(3\pi^2 \hbar^3 n)^{\frac{4}{3}}}{m^4 c^4} \left(\frac{2}{g}\right)^{\frac{4}{3}} \right]$$

oder

$$P = \left(\frac{3\pi^2}{32g}\right)^{\frac{1}{3}} \hbar c \left(\frac{Z}{A}\right)^{\frac{4}{3}} m_a^{-\frac{4}{3}} \rho^{\frac{4}{3}}$$

also im *relativistischen* Fall:

$$P = k_2 \rho^{\frac{4}{3}} \tag{10.6.12}$$

$$\text{mit } k_2 = \left(\frac{3\pi^2}{32g}\right)^{\frac{1}{3}} \hbar c \left(\frac{Z}{A}\right)^{\frac{4}{3}} m_a^{-\frac{4}{3}}$$

$$= 4,56 \cdot 10^{14} \left(\frac{2}{g}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{2Z}{A}\right)^{\frac{4}{3}} \tag{10.6.13}$$

*Nichtrelativistischer Fermi-Impuls*:  $x \ll 1$

$$f(x) \approx \frac{8}{5}x^5, \quad h(x) \approx \frac{12}{5}x^5$$

$$\Rightarrow E \approx \frac{12}{5}k_1x^5, \quad P \approx \frac{8}{5}k_1x^5$$

$$\Rightarrow \boxed{P = \frac{2}{3}E = \frac{2}{3} \frac{U}{V}}$$

und

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{8}{5} \left( \frac{g}{48\pi^2} \frac{m^4 \varrho^{\frac{5}{3}}}{\hbar^3} \right) \frac{1}{m^5 \varrho^{\frac{5}{3}}} \left( \frac{6\pi^2 \hbar^3 n}{g} \right)^{\frac{5}{3}} = \frac{g}{30\pi^2 m \hbar^{\frac{5}{3}}} \frac{6\pi^2 \hbar^{\frac{2}{3}}}{g} \left( \frac{6\pi^2 \hbar^3}{g} \right)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{2}{3}} = \frac{1}{5} \left( \frac{6\pi^2}{g} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{m} n^{\frac{5}{3}} \\
 &= \frac{1}{5} \left( \frac{6\pi^2}{g} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{m_a^{\frac{5}{3}}} \left( \frac{Z}{A} \right)^{\frac{5}{3}} \varrho^{\frac{5}{3}}
 \end{aligned}$$

$$P = k_3 \varrho^{\frac{5}{3}} \quad (10.6.14)$$

$$\begin{aligned}
 \text{mit } k_3 &= \frac{1}{5} \left( \frac{6\pi^2}{g} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{m_a^{\frac{5}{3}}} \left( \frac{Z}{A} \right)^{\frac{5}{3}} \\
 &= 3,12 \cdot 10^{12} \left( \frac{2}{g} \right)^{\frac{2}{3}} \left( \frac{2Z}{A} \right)^{\frac{5}{3}} \quad (10.6.15)
 \end{aligned}$$

Der Fall  $\sigma \gg 1 \Leftrightarrow \frac{\mu}{k_B T} \gg 1$  hat eine einfache physikalische Interpretation. Mit der Heisenbergschen-Unschärferelation

$$q \cdot p \approx h \Rightarrow q = \frac{h}{p}$$

und der Dichte  $n \approx \frac{1}{q^3}$  folgt

$$n \approx \frac{p^3}{\hbar^3} = \frac{m^3 c^3}{\hbar^3} x^3, \quad ,$$

das stimmt bis auf einen numerischen Faktor  $\left[ \frac{g}{6\pi^2} \right]$  mit (10.6.1) überein.

Im Grenzfall  $\sigma \gg 1$  sind die meisten Elektronen-Zustände bis zum Fermi-Impuls  $p_F$  gefüllt, und nur wenige oberhalb  $p > p_F$  [Fermi-Entartung]  $\Leftrightarrow$  Kondensierung des Gases im Impulsraum!

## 10.7 Entropie im Fall starker Entartung $\sigma \gg 1$

Es war

$$P = \frac{2}{\lambda^3} f_{\frac{5}{2}}(\sigma) k_B T \quad , \quad n = \frac{N}{V} = \frac{2}{\lambda^3} f_{\frac{3}{2}}(\sigma)$$

$$U = \frac{3k_B T V}{\lambda^3} f_{\frac{5}{2}}(\sigma) \quad , \quad S = \frac{k_B T}{\lambda^3} \left[ 5 f_{\frac{5}{2}}(\sigma) - 2 \frac{\mu}{k_B T} f_{\frac{3}{2}}(\sigma) \right] = \frac{1}{T} \left[ \frac{5}{3} U - \mu N \right]$$

mit

$$f_{\frac{5}{2}} \approx \frac{8}{15\sqrt{\pi}} (\ln \sigma)^{\frac{5}{2}} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8(\ln \sigma)^2} \right]$$

$$f_{\frac{3}{2}} \approx \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\ln \sigma)^{\frac{3}{2}} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8(\ln \sigma)^2} \right] \quad \text{für } \sigma \gg 1$$

damit

$$\frac{\lambda^3 n}{2} = \frac{\lambda^3 N}{2V} = f_{\frac{3}{2}}(\sigma) \approx \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\ln \sigma)^{\frac{3}{2}} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8(\ln \sigma)^2} \right]$$

sodass

$$(\ln \sigma)^{\frac{3}{2}} = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \frac{\lambda^3 N}{2V} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8(\ln \sigma)^2} \right]^{-1}$$

$$\ln \sigma = \left( \frac{3\sqrt{\pi} \lambda^3 N}{8V} \right)^{\frac{2}{3}} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8(\ln \sigma)^2} \right]^{-\frac{2}{3}}$$

Mit nichtrelativistischer Energie-Impulsbeziehung gilt

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3N}{8\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad , \quad \lambda = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\Rightarrow \left( \frac{3\sqrt{\pi} \lambda^3 N}{8V} \right)^{\frac{2}{3}} = \left( \frac{3\sqrt{\pi} N}{8V} \frac{h^3}{(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}} \right)^{\frac{2}{3}}$$

$$= \left( \frac{3}{8} \right)^{\frac{2}{3}} \pi^{\frac{1}{3}} \left( \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2\pi m k_B T} = \frac{\hbar^2}{2m k_B T} \left( \frac{3N}{8V} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{1}{\pi^{\frac{2}{3}}}$$

$$= \frac{1}{k_B T} \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3N}{8\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{\varepsilon_F}{k_B T} \quad , \quad \text{also}$$

$$\ln \sigma \approx \frac{\varepsilon_F}{k_B T} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8(\ln \sigma)^2} \right]^{-\frac{2}{3}} \approx \frac{\varepsilon_F}{k_B T} \left[ 1 - \frac{2}{3} \frac{\pi^2}{8(\ln \sigma)^2} \right]$$

$$\ln(\sigma) \simeq \frac{\varepsilon_F}{k_B T} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12(\ln \sigma)^2} \right] \quad (10.7.1)$$

In 0.ter-Ordnung

$$\frac{\mu^0}{k_B T} = \ln \sigma^0 = \frac{\varepsilon_F}{k_B T} = \frac{\mu(T=0, \frac{N}{V})}{k_B T}$$

ist exakt für  $T = 0$ , weil die Fermi-Energie durch  $\varepsilon_F = \mu(T=0, \frac{N}{V})$  definiert ist. Einsetzen von  $(\ln \sigma^0)$  in (10.7.1) ergibt in 1. Näherung

$$\frac{\mu^{(1)}}{k_B T} = \ln \sigma^{(1)} = \frac{\varepsilon_F}{k_B T} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \quad (10.7.2)$$

Wir erhalten somit für  $U$ :

$$\begin{aligned} U &= 3k_B T \frac{V}{\lambda^3} f_{\frac{5}{2}} = 3Nk_B T \underbrace{\frac{V}{\lambda^3 N} \frac{8}{15\sqrt{\pi}}}_{\frac{1}{5} \left( \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \frac{\lambda^3 N}{V} \right)^{-1} = \frac{1}{5} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^{\frac{3}{2}}} (\ln \sigma)^{\frac{5}{2}} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8(\ln \sigma)^2} \right] \\ &= \frac{3}{5} Nk_B T \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^{\frac{3}{2}} (\ln \sigma)^{\frac{5}{2}} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8(\ln \sigma)^2} \right] \\ &\stackrel{(10.7.2)}{=} \frac{3}{5} Nk_B T \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{\varepsilon_F}{k_B T} \right)^{\frac{5}{2}} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]^{\frac{5}{2}} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \\ &= \frac{3}{5} Nk_B T \frac{\varepsilon_F}{k_B T} \left[ 1 - \frac{5}{24} \pi^2 \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \\ &= \frac{3}{5} N\varepsilon_F \left[ 1 + \left( \frac{5\pi^2}{8} - \frac{5}{24} \pi^2 \right) \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \\ &= \frac{3}{5} N\varepsilon_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{24} (3-1) \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \\ &= \frac{3}{5} N\varepsilon_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \end{aligned}$$

Also

$$U = \frac{3}{5} N\varepsilon_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \quad (10.7.3)$$

Damit folgt für die Zustandsgleichung bei kleinem  $T$

$$P = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \varepsilon_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \quad (10.7.4)$$

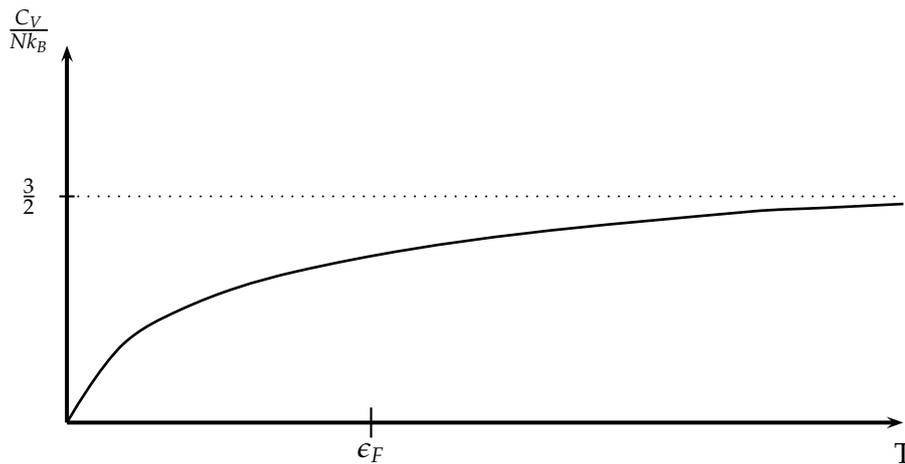
und für die spezifische Wärme des Fermi-Gases

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \approx \frac{3}{5} N \varepsilon_F \frac{5\pi^2}{12} 2 \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \frac{k_B}{\varepsilon_F}$$

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} \frac{N k_B^2}{\varepsilon_F} T \quad (10.7.5)$$

Somit folgt für

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0 \quad (10.7.6)$$



Für die Entropie folgt mit (10.7.2) und (10.7.3)

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{T} \left[ \frac{5}{3} U - \mu N \right] \approx \frac{1}{T} \left\{ N \varepsilon_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] - N \varepsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \right\} \\ &= \frac{\pi^2}{12} \frac{N \varepsilon_F}{T} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 [5 + 1] = \frac{\pi^2}{2} \frac{N k_B^2 T}{\varepsilon_F} \quad , \end{aligned}$$

sodass mit (10.7.5)

$$S \approx \frac{\pi^2 N k_B^2 T}{2 \varepsilon_F} = C_V \quad (10.7.7),$$

d.h.  $S(T = 0) = 0$  und somit wird der 3. Hauptsatz vom Fermi-Gas erfüllt, im Gegensatz zum klassischen idealen Gas.

Wegen  $S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$  mit den Mikrozuständen  $i$  bedeutet dies, dass bei  $T = 0$  im Systemgrundzustand  $p_i = 1$  und in allen anderen Mikrozuständen gleich Null ist.

Dies ist eine Folge der Quantenmechanik: wegen der Nichtunterscheidbarkeit gleicher Teilchen liefert die Vertauschung der Teilchen im niedrigsten Energieniveau keine neuen Mikrozustand, im Gegensatz zur klassischen Statistik. (Voraussetzung: nicht-entarteter Grundzustand)

Bei Entartung im Grundzustand mit Anzahl  $g_0$  wäre dann  $p_i = \frac{1}{g_0}$  im Grundzustand, alle anderen Null.

⇒ die Nullpunktsentropie

$$S_0 = -k_B \sum_i p_i \ln p_i = -k_B \sum_{i=1}^{g_0} \frac{1}{g_0} \ln \frac{1}{g_0} = k_B \ln g_0 \quad (10.7.8)$$

ist aber gegen  $k_B N$  sehr klein und meist vernachlässigbar.

## 10.8 Numerische Kriterien für das Auftreten der Fermi-Entartung

Für die Massendichte  $\rho = \left(\frac{A}{Z}\right) n m_a$  folgt mit (10.6.1) und  $x = p_F / (m_e c)$

$$\begin{aligned} \rho &= \left(\frac{A}{Z}\right) m_p \cdot 5,8657 \cdot 10^{29} x^3 = \left(\frac{A}{Z}\right) \cdot 1,6726 \cdot 10^{-24} \cdot 5,8657 \cdot 10^{29} x^3 \\ \rho &= 9,81 \cdot 10^5 \left(\frac{A}{Z}\right) x^3 \approx 10^6 \left(\frac{A}{Z}\right) x^3 \text{ g cm}^{-3} \end{aligned} \quad (10.8.1)$$

und

$$x \approx \left(\frac{\rho}{10^6 \frac{A}{Z}}\right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{\rho}{10^6 \mu_e}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (10.8.2)$$

mit  $\mu_e = \frac{A}{Z}$  molekulares Gewicht der Elektronen.

Für Wasserstoff ist  $\mu_e \approx 1$ , für alle anderen Elemente ist  $\mu_e = 2$ .

Für die Fermi-Energie folgt dann

$$\begin{aligned}\varepsilon_F &= \sqrt{p_F^2 c^2 + m_e^2 c^4} - m_e c^2 = m_e c^2 (\sqrt{1 + x^2} - 1) \\ \varepsilon_F &= m_e c^2 \left[ \left( 1 + \left( \frac{\rho}{10^6 \mu_e} \right)^{\frac{2}{3}} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right]\end{aligned}\quad (10.8.3)$$

Für *nichtrelativistischen Fermi-Impuls*,  $x \ll 1$ , d.h.  $\rho \ll 10^6 \mu_e$ , folgt mit  $\sqrt{1 + x^2} \approx 1 + \frac{1}{2}x^2$

$$\varepsilon_F \approx m_e c^2 \frac{1}{2} \left( \frac{\rho}{10^6 \mu_e} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{1}{2} \frac{m_e c^2}{10^4} \left( \frac{\rho}{\mu_e} \right)^{\frac{2}{3}}$$

Es folgt somit

$$\begin{aligned}\frac{\varepsilon_F}{k_B T} &\approx \frac{1}{2} \frac{m_e c^2}{10^4 k_B T} \left( \frac{\rho}{\mu_e} \right)^{\frac{2}{3}} = \left( \frac{2,97 \cdot 10^5 \text{K}}{T} \right) \left( \frac{\rho}{\mu_e} \right)^{\frac{2}{3}} \\ \text{weil } \frac{m_e c^2}{2 \cdot 10^4 k_B} &= \frac{5,11 \cdot 10^5 \cdot 1,602 \cdot 10^{-12} \text{erg}}{2 \cdot 10^4 \cdot 1,3807 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{K}}} = 2,966 \cdot \frac{10^{-7}}{10^{-12}} \text{K} = 2,97 \cdot 10^5 \text{K}\end{aligned}\quad (10.8.4)$$

Ein nicht-relativistisches Gas ist stark entartet falls

$$\frac{\varepsilon_F}{k_B T} = \frac{2,97 \cdot 10^5}{T} \left( \frac{\rho}{\mu_e} \right)^{\frac{2}{3}} \gg 1 \quad (10.8.5)$$

Für nahezu alle Metalle ist  $\rho \approx 1 \Rightarrow$  Für alle Temperaturen  $\ll 3 \cdot 10^5 \text{K}$  müssen die Elektronen im Metall als entartet angesehen werden.

*Relativistischer Fermi-Impuls*  $x \gg 1$  liegt vor, wenn  $\boxed{\rho \gg 10^6 \mu_e}$  :  
dann ist

$$\varepsilon_F \approx m_e c^2 x = m_e c^2 \left( \frac{\rho}{10^6 \mu_e} \right)^{\frac{1}{3}}$$

und

$$\frac{\varepsilon_F}{k_B T} = \frac{m_e c^2}{k_B T} \left( \frac{\rho}{10^6 \mu_e} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{m_e c^2}{k_B T 10^2} \left( \frac{\rho}{\mu_e} \right)^{\frac{1}{3}}$$

mit

$$\frac{m_e c^2}{10^2 k_B T} = \frac{5,11 \cdot 10^5 \cdot 1,602 \cdot 10^{-12}}{100 \cdot 1,3807 \cdot 10^{-16} T} = \frac{5,929 \cdot 10^{-7}}{10^{-14} T} = \frac{5,93 \cdot 10^7 \text{K}}{T}$$

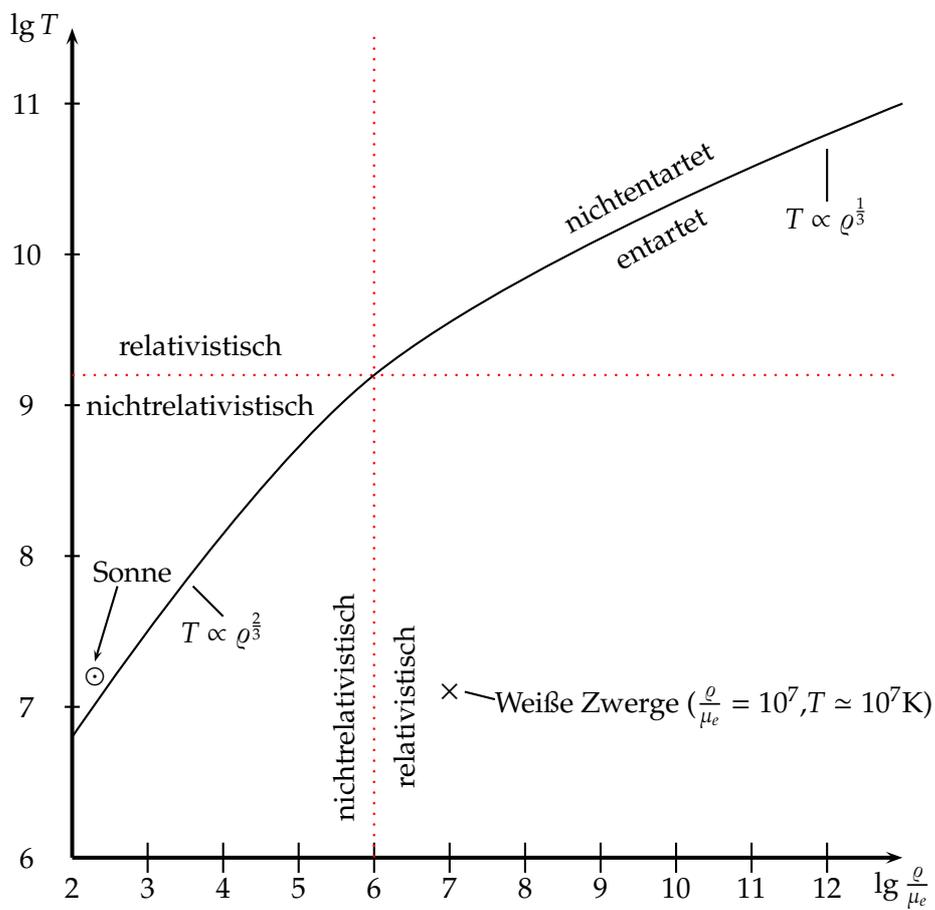
## 10.8 Numerische Kriterien für das Auftreten der Fermi-Entartung

⇒

$$\frac{\varepsilon_F}{k_B T} = \frac{5,93 \cdot 10^7 \text{K}}{T} \left( \frac{\rho}{\mu_e} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (10.8.6)$$

Entartungsbedingung führt auf Bedingung

$$\frac{\rho}{\mu_e} \gg \left( \frac{T}{5,93 \cdot 10^7 \text{K}} \right)^3 \quad (10.8.7)$$





---

---

# Kapitel 11

## Ideales Bosegas

---

---

### 11.1 Realisation von Bosonen

Ist ein Teilchen aus einer geraden Anzahl von Fermionen zusammengesetzt, ist es ein Boson.

Beispiele:

$H_2$ -Molekül: 2 Protonen + 2 Elektronen  $\rightarrow$  Boson

${}^4He$ -Atom: 2 Protonen + 2 Neutronen + 2 Elektronen  $\rightarrow$  Boson

${}^7Li^+$ -Ion: 3 Protonen + 3 Neutronen + 2 Elektronen  $\rightarrow$  Boson

Ist ein Teilchen aus einer ungeraden Anzahl von Fermionen zusammengesetzt, so ist es ein Fermion.

Beispiele:

${}^4He^+$ -Ion: 2 Protonen + 2 Neutronen + 1 Elektron  $\rightarrow$  Fermion

${}^3He$ -Atom: 2 Protonen + 1 Neutron + 2 Elektronen  $\rightarrow$  Fermion

### 11.2 Das ideale Bosegas

Wir untersuchen das ideale Bosegas mit fester Teilchenzahl. Die Teilchen mit ganzzahligem Spin werden Bosonen genannt. Die Idealität bedeutet keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen.

Wir betrachten zunächst nicht-relativistische ( $\epsilon = \frac{p^2}{2m}$ ) Bosonen mit dem Spin  $S$  und der Masse  $m$ . Für großes Volumen  $V$  und nicht zu niedriger Temperatur  $T$  gilt nach (9.0.3)-(9.0.4)

$$\frac{P}{k_B T} = -\frac{4\pi(2S+1)}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \ln\left(1 - \sigma e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}}\right)$$

$$\frac{N}{V} = \frac{4\pi(2S+1)}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \frac{1}{\sigma^{-1} e^{\frac{p^2}{2mk_B T}} - 1}$$

wobei  $\sigma = e^{\frac{\mu}{k_B T}}$  ist. Wie bereits gezeigt wurde, gilt

$$-\infty < \mu \leq 0 \Leftrightarrow \boxed{0 < \sigma \leq 1}$$

Es werden nun folgende Funktionen eingeführt:

$$g_{\frac{5}{2}}(\sigma) \equiv -\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - \sigma e^{-x^2}) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\sigma^\nu}{\nu^{\frac{5}{2}}} \quad (11.2.1)$$

und

$$g_{\frac{3}{2}}(\sigma) \equiv \sigma \frac{d}{d\sigma} g_{\frac{5}{2}}(\sigma) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \frac{1}{\sigma^{-1} e^{x^2} - 1} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\sigma^\nu}{\nu^{\frac{3}{2}}} \quad (11.2.2)$$

Offensichtlich ergeben sich die Beziehungen aus den Fermi-Funktionen (10.1.3) und (10.1.4) gemäß

$$g_{\frac{5}{2}}(\sigma) = -f_{\frac{5}{2}}(-\sigma)$$

Wir erhalten dann mit  $x = \frac{p}{\sqrt{2mk_B T}} \rightarrow p = \sqrt{2mk_B T} \cdot x \Rightarrow$

$$\begin{aligned} \frac{P}{k_B T} &= -\frac{4\pi(2S+1)}{h^3} (2mk_B T)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - \sigma e^{-x^2}) \\ &= -4\pi(2S+1) \left(\frac{2mk_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \left[-\frac{\sqrt{\pi}}{4} g_{\frac{5}{2}}(\sigma)\right] \\ &= \frac{(2S+1)}{\lambda^3} g_{\frac{5}{2}}(\sigma) \quad , \quad \frac{N}{V} = \frac{(2S+1)}{\lambda^3} g_{\frac{3}{2}}(\sigma) \quad , \end{aligned}$$

also

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{(2S+1)}{\lambda^3} g_{\frac{5}{2}}(\sigma) \quad \frac{N}{V} = \frac{(2S+1)}{\lambda^3} g_{\frac{3}{2}}(\sigma) \quad (11.2.3)$$

Wir sprechen von Entartung des idealen Bosegas, wenn wir auf seine vom Verhalten des klassischen idealen Gases abweichenden Eigenschaften Bezug nehmen. Nach (11.2.3) haben wir für

$$\lambda^3 \frac{N}{V} = \lambda^3 n \ll 1 \quad (11.2.4)$$

*schwache Entartung.* Mit der Reihendarstellung (11.2.2) für kleine  $\sigma$  folgt

$$\lambda^3 n = \lambda^3 \frac{N}{V} = (2S+1) g_{\frac{3}{2}}(\sigma) \simeq \left( \sigma + \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} \sigma^2 \right) (2S+1)$$

und in 0.ter Näherung ( $\sigma^0 = \frac{\lambda^3 n}{(2S+1)}$ )  $\Rightarrow$  1.te Näherung:  $\sigma^1 = \frac{\lambda^3 n}{(2S+1)} - \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} \frac{(\lambda^3 n)^2}{(2S+1)^2}$ , sodass allgemein gilt:

$$\sigma \simeq \frac{\lambda^3 n}{(2S+1)} \left[ 1 - \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} \frac{\lambda^3 n}{(2S+1)} + \dots \right] \quad (11.2.5)$$

Wir erhalten dann:

$$\begin{aligned} \frac{P}{(2S+1)k_B T} &= \frac{1}{\lambda^3} g_{\frac{5}{2}}(\sigma) \simeq \frac{1}{\lambda^3} \left[ \sigma + \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} \sigma^2 \right] \\ &= \frac{\sigma}{\lambda^3} \left[ 1 + \frac{\sigma}{2^{\frac{5}{2}}} \right] \simeq \frac{\lambda^3 n}{\lambda^3 (2S+1)} \left[ 1 - \frac{\lambda^3 n}{2^{\frac{3}{2}}(2S+1)} \right] \left[ 1 + \frac{\lambda^3 n}{2^{\frac{5}{2}}(2S+1)} \right] \\ &= \frac{n}{(2S+1)} \left[ 1 - \frac{\lambda^3 n}{2^{\frac{3}{2}}(2S+1)} + \frac{\lambda^3 n}{2^{\frac{5}{2}}(2S+1)} \right] = \frac{n}{(2S+1)} \left[ 1 + \frac{\lambda^3 n}{2^{\frac{5}{2}}(2S+1)} (1-2) \right] \\ &= \frac{n}{(2S+1)} \left[ 1 - \frac{\lambda^3 n}{2^{\frac{5}{2}}(2S+1)} \right] \end{aligned}$$

Als Zustandsgleichung folgt bei schwacher Entartung

$$\frac{P}{nk_B T} = \frac{PV}{Nk_B T} \simeq 1 - \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} \lambda^3 \frac{N}{V(2S+1)} \quad (11.2.6)$$

Weiterhin folgt sofort

$$U = \frac{3}{2} PV = \frac{3}{2} Nk_B T \left( 1 - \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}(2S+1)} \lambda^3 \frac{N}{V} \right) \quad (11.2.7)$$

und mit  $\lambda^3 = k_0 T^{-\frac{3}{2}}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow U &= \frac{3}{2} N k_B \left[ T - \frac{1}{2^{\frac{5}{2}} (2S+1)} \frac{N}{V} k_0 T^{-\frac{1}{2}} \right] \\ C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V &= \frac{3}{2} N k_B \left[ 1 + \frac{1}{2^{\frac{7}{2}} (2S+1)} \frac{N}{V} \underbrace{k_0 T^{-\frac{3}{2}}}_{\lambda^3} \right] \\ C_V &= \frac{3}{2} N k_B \left[ 1 + \frac{1}{2^{\frac{7}{2}} (2S+1)} \frac{N}{V} \lambda^3 \right] \end{aligned} \quad (11.2.8)$$

Zustandsgleichung und spezifische Wärme gehen für höhere Temperaturen wieder in jene für das klassische ideale Gas über.

Für mittlere Entartung sind graphische und numerische Methoden zur Aufstellung der Zustandsgleichung erforderlich. Die starke Entartung mit  $\sigma \rightarrow 1$  ist hingegen leicht berechenbar.

### 11.3 Bose-Einstein-Kondensation

Diese bezeichnet den Grenzfall  $\sigma \rightarrow 1$ , d. h.  $\mu \rightarrow 0$ . Allgemein ohne Integralersetzung der Summen in (9.0.1) und (9.0.2) gilt

$$\frac{PV}{k_B T} = - \sum_i \ln \left( 1 - \sigma e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}} \right) \quad (11.3.1)$$

$$N = \sum_i N_i = \sum_i \frac{1}{\sigma^{-1} e^{\frac{\epsilon_i}{k_B T}} - 1} \quad (11.3.2)$$

Vorsicht ist geboten, weil für  $\sigma = 1$  die Summanden für die Terme  $\vec{p} = 0$  divergieren!

Wir spalten daher den  $(2S+1)$ -fach entarteten und  $\vec{p} = 0$  entsprechenden Term in der

jeweiligen Summe ab und ersetzen in (11.3.2) nur den Rest der Summe durch ein Integral

$$\begin{aligned}
 N &= \sum_i N_i = \sum_p \frac{1}{\sigma^{-1} e^{\frac{\epsilon_p}{k_B T}} - 1} = \frac{(2S+1)}{\sigma^{-1} - 1} + \sum_{p \neq 0} \frac{(2S+1)}{\sigma^{-1} e^{\frac{\epsilon_p}{k_B T}} - 1} \\
 &= \frac{\sigma(2S+1)}{1-\sigma} + \frac{4\pi V(2S+1)}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \frac{1}{\sigma^{-1} e^{\frac{p^2}{2mk_B T}} - 1} \\
 &= \frac{\sigma(2S+1)}{1-\sigma} + \frac{V(2S+1)}{\lambda^3} g_{\frac{3}{2}}(\sigma)
 \end{aligned} \tag{11.3.3}$$

Genaugenommen müsste das Integral in (11.3.3) eine untere Integrationsgrenze  $p_u > 0$  besitzen. Die Integration über  $p$  von 0 bis  $\infty$  bedeutet jedoch keinen Fehler, da bei  $p = 0$  der Gewichtsfaktor  $p^2$  selbst Null wird und somit der Grundzustand  $p = 0$  im Integral keinen endlichen Beitrag liefert. Wir schreiben (11.3.3) als

$$N = N_0 + N_g \tag{11.3.4}$$

$$\text{mit } N_0 \equiv \frac{\sigma(2S+1)}{1-\sigma} \text{ mittlere Teilchenzahl im Grundzustand } p = 0 \tag{11.3.5}$$

$$\text{und } N_g \equiv \frac{V(2S+1)}{\lambda^3} g_{\frac{3}{2}}(\sigma) \text{ mittlere Teilchenzahl der Gasphase}$$

Ebenso behandeln wir Gleichung (11.3.1):

$$\begin{aligned}
 \frac{PV}{k_B T} &= -(2S+1) \ln(1-\sigma) - \sum_{p \neq 0} \ln\left(1 - \sigma e^{-\frac{\epsilon_p}{k_B T}}\right) \\
 &= -(2S+1) \ln(1-\sigma) - \frac{4\pi V(2S+1)}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \ln\left(1 - \sigma e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}}\right)
 \end{aligned}$$

also

$$\frac{PV}{k_B T} = -(2S+1) \ln(1-\sigma) + \frac{V(2S+1)}{\lambda^3} g_{\frac{3}{2}}(\sigma) \tag{11.3.6}$$

Für  $\sigma = 1$  erhalten wir nach (11.2.1) und (11.2.2)

$$\begin{aligned}
 g_{\frac{5}{2}}(1) &= \sum_{v=1}^{\infty} v^{-\frac{5}{2}} = \zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 1,341 \\
 g_{\frac{3}{2}}(1) &= \sum_{v=1}^{\infty} v^{-\frac{3}{2}} = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2,612
 \end{aligned}$$

jeweils die Riemann-Zeta-Funktion für halbzahlige Werte, die man numerisch berechnen kann.

Weiterhin ist  $g_{\frac{3}{2}}(\sigma)$  im Bereich  $0 \leq \sigma \leq 1$  von Null bei  $\sigma = 0$  monoton ansteigend.

Wir schreiben (11.3.3) als

$$n = \frac{N}{V} = \frac{2S+1}{V} \frac{\sigma}{1-\sigma} + \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{\frac{3}{2}}(\sigma)$$

und berechnen die Teilchendichte des  $(2S+1)$ -fach entarteten tiefsten Ein-Teilchen-Energieniveaus ( $\epsilon(\vec{p}=0) = 0$ ) zu

$$n_0 = \frac{2S+1}{V} \frac{\sigma}{1-\sigma} = n - \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{\frac{3}{2}}(\sigma) \quad (11.3.7)$$

Weil  $g_{\frac{3}{2}}(\sigma)$  für  $0 < \sigma \leq 1$  auf die Werte von 0 bis 2,612 beschränkt ist, sind Temperaturen  $T$  (über  $\lambda$ ) und Teilchendichten  $n$  denkbar, für die

$$n > \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{\frac{3}{2}}(1) \quad (11.3.8)$$

gilt. Dann ist aber  $n_0 > 0$ , d. h. ein endlicher (makroskopischer) Anteil der Bosonen besetzt das Grundzustandsniveau. Dieses Phänomen wird *Bose-Einstein-Kondensation* genannt.

An dieser makroskopischen Grundzustandsbesetzung wäre nichts besonderes, wenn sie bei Temperaturen einsetzen würde, für die

$$k_B T < \epsilon_1 - \epsilon(\vec{p}=0) = \epsilon_1,$$

also unterhalb der ersten angeregten Niveaus (entspräche  $T < 10^{-20}$  K). Das Spektakuläre an der Bose-Einstein-Kondensation ist jedoch, dass die Besetzung des Grundzustands schon bei wesentlich höheren Temperaturen einsetzt!

Der Übergang ins Kondensationsgebiet wird nach (11.3.8) durch die Bedingung

$$n\lambda^3 \stackrel{!}{=} (2S+1)g_{\frac{3}{2}}(1) \quad (11.3.9)$$

reguliert. Für feste Teilchenzahl definiert dies die kritische Temperatur  $T_c$  durch

$$\frac{2S+1}{n} g_{\frac{3}{2}}(1) = \lambda_c^3 = \left( \frac{h^2}{2\pi m k_B T_c} \right)^{\frac{3}{2}}$$

zu

$$k_B T_c(n) = \frac{h^2}{2\pi m} \left[ \frac{n}{(2S+1)g_{\frac{3}{2}}(1)} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (11.3.10)$$

Umgekehrt erhalten wir bei fester Temperatur aus (11.3.9) eine kritische Teilchendichte zu

$$n_c(T) = \frac{2S+1}{\lambda^3} g_{\frac{3}{2}}(1) = (2S+1)g_{\frac{3}{2}}(1) \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (11.3.11)$$

$n^{1/3}$  ist umgekehrt proportional zum mittleren Teilchenabstand  $d$ , d. h. nach (11.3.9) setzt die Bose-Einstein-Kondensation ein, wenn die thermische de Broglie-Wellenlänge  $\lambda$  ungefähr gleich dem mittleren Teilchenabstand ist.

Vergleichen wir  $T_c$  des idealen Bose-Gases (11.3.10) mit der Fermi-Temperatur  $T_F$  des idealen Fermi-Gases (10.4.6), so erhalten wir für  $S = \frac{1}{2}$ -Fermionen mit der Masse  $m_f$  und für  $S = 0$ -Bosonen der Masse  $m_b$  bei gleicher Teilchendichte

$$\begin{aligned} T_F &= \frac{h^2}{2m_f k_B} \left( \frac{3}{8\pi} n \right)^{\frac{2}{3}} \\ T_c &= \frac{h^2}{2\pi m_b k_B} \left( \frac{n}{g_{\frac{3}{2}}(1)} \right)^{\frac{2}{3}} \\ \Rightarrow \frac{T_F}{T_c} &= \frac{2\pi m_b}{2m_f} \left[ \frac{3g_{\frac{3}{2}}(1)}{8\pi} \right]^{\frac{2}{3}} \\ &= \pi \left[ \frac{3 \cdot 2,612}{8\pi} \right]^{\frac{2}{3}} \frac{m_b}{m_f} = 1,44 \frac{m_b}{m_f} \end{aligned} \quad (11.3.12)$$

Bei Leitungselektronen und  $^4\text{He}$ -Atomen ist das Massenverhältnis  $\frac{m_b}{m_f} \approx 8000 \Rightarrow \frac{T_F}{T_c} \approx 12000$ . Mit  $T_F \approx O(10^4 \text{ K})$  liegt  $T_c \approx 0,86 \text{ K}$  bei einigen Kelvin (immerhin nicht  $10^{-20} \text{ K}!$ ). Für Masse von  $^4\text{He}$ -Atom und empirische Dichten von flüssigem  $^4\text{He}$  ergibt sich

$$T_c \approx 3,13 \text{ K} \quad (^4\text{He})$$

## 11.4 Erklärung der Kondensation

Wir schreiben die kritische Temperatur als

$$T_c(n) = \frac{h^2}{2\pi m k_B} \left[ \frac{n}{(2S+1)g_{\frac{3}{2}}(1)} \right]^{\frac{2}{3}}$$

mit  $T\lambda^2(T) = T \left( \frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{h^2}{2\pi k_B m}$ , d. h.  $\frac{h^2}{2\pi k_B m} = T\lambda^2(T) = T(\lambda^3)^{\frac{2}{3}}$ , sodass

$$T_c(n) = T \left[ \frac{n\lambda^3(T)}{(2S+1)g_{\frac{3}{2}}(1)} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (11.4.1)$$

Mit diesem  $T_c(n)$  schreiben wir Gleichung (11.3.4) als

$$N = N_0 + N_g = N_0 + \frac{(2S+1)V}{\lambda^3} g_{\frac{3}{2}}(\sigma)$$

um. Nach (11.4.1)

$$\left( \frac{T_c}{T} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{n\lambda^3}{(2S+1)g_{\frac{3}{2}}(1)} \Rightarrow \frac{1}{\lambda^3} = \frac{n}{(2S+1)g_{\frac{3}{2}}(1)} \left( \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}}$$

und damit mit  $nV = N$

$$N = N_0 + \cancel{(2S+1)V} g_{\frac{3}{2}}(\sigma) \cdot \frac{n}{\cancel{(2S+1)g_{\frac{3}{2}}(1)}} \left( \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$N = N_0 + \left( \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} N \frac{g_{\frac{3}{2}}(\sigma)}{g_{\frac{3}{2}}(1)} \quad (11.4.2)$$

Wir definieren

$$a(T, n, \sigma) \equiv \left( \frac{T}{T_c(n)} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{g_{\frac{3}{2}}(\sigma)}{g_{\frac{3}{2}}(1)} \quad (11.4.3)$$

Somit ergibt sich

$$N = N_0 + N \cdot a \quad (11.4.4)$$

Wir erhalten dann für die Teilchenzahl im Grundzustandsbesetzung

$$N_0 = N(1 - a) \quad (11.4.5)$$

und für die Teilchenzahl in den übrigen Niveaus

$$N_g = N \cdot a \quad (11.4.6)$$

Die Kurve  $T_c(n)$  trennt den Zustandsraum in zwei Bereiche. Für  $T < T_c(n)$  befindet sich ein endlicher Anteil der Teilchen im Grundzustand, was für  $T > T_c(n)$  nicht der Fall ist. Wir untersuchen nun die Zustandsgleichung in diesen beiden Bereichen. Hierfür bestimmen wir zunächst  $\sigma$  mit Hilfe von (11.3.5) und (11.4.5)

$$\begin{aligned} N_0 &= (2S + 1) \frac{\sigma}{1 - \sigma} = N(1 - a) \\ \Rightarrow \frac{\sigma}{1 - \sigma} &= \frac{N}{(2S + 1)} (1 - a) \\ \sigma &= \frac{N(1 - a)}{2S + 1} - \frac{N(1 - a)}{2S + 1} \sigma \\ \sigma \left[ 1 + \frac{N(1 - a)}{2S + 1} \right] &= \sigma \left[ \frac{2S + 1 + N(1 - a)}{2S + 1} \right] = \frac{N(1 - a)}{2S + 1} \\ \Rightarrow \sigma &= \frac{N(1 - a)}{N(1 - a) + (2S + 1)} \end{aligned}$$

Diese Gleichung ist noch keine Lösung für  $\sigma$ , weil  $a$  selbst noch eine Funktion von  $\sigma$  ist (siehe (11.4.3)). Für  $T < T_c(n)$  liegt  $a$  im Bereich  $0 < a < 1$  und für  $N \gg 1$  (sodass  $N(1 - a) \gg 1$ ) folgt die Näherung

$$\sigma = \frac{1}{1 + \frac{2S+1}{N(1-a)}} \simeq 1 - \frac{2S+1}{N(1-a)} \simeq 1$$

Für  $N \rightarrow \infty$  bei  $\frac{N}{V} = \text{const.}$  gilt das exakte Resultat  $\sigma = 1$ .

Für  $T > T_c(n)$  ist dagegen  $\frac{T}{T_c} > 1$  und mit wachsenden Temperaturen nähert sich  $a \simeq 1$  sehr schnell, sodass  $N_0 = 0$ .

$a$  ist immer  $\leq 1$ , weil sonst wegen  $N_0 = N(1 - a)$ ,  $N_0$  negativ würde.

Aus (11.4.4) und (11.3.4) folgt

$$\begin{aligned} N &= N_0 + \frac{(2S + 1)V}{\lambda^3} g_{\frac{3}{2}}(\sigma) = N_0 + N \cdot a \\ \Rightarrow a &= \frac{V}{N\lambda^3} (2S + 1) g_{\frac{3}{2}}(\sigma) \end{aligned} \quad (11.4.7)$$

Somit erhalten wir folgende Resultate

$$\sigma = \begin{cases} 1 & \text{für } T \leq T_c(n) \\ \text{Lösung von } \frac{V}{N\lambda^3}(2S+1)g_{\frac{3}{2}}(\sigma) = 1 & \text{für } T > T_c(n) \text{ weil dort } a = 1 \end{cases}$$

und

$$a = \begin{cases} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}} & \text{für } T \leq T_c(n) \\ 1 & \text{für } T > T_c(n) \end{cases}$$

Damit folgt für  $T > T_c(n)$ :

$$N = N_g = g_{\frac{3}{2}}(\sigma)V \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}, \quad N_0 = 0 \quad (11.4.8)$$

und für  $T \leq T_c(n)$ :

$$N_g = N \cdot a = \mathcal{N} \frac{V}{\lambda^3} (2S+1)g_{\frac{3}{2}}(1) = (2S+1)Vg_{\frac{3}{2}}(1) \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} = N \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (11.4.9)$$

$$N_0 = N - (2S+1) \frac{V}{\lambda^3} g_{\frac{3}{2}}(1) = N \left[ 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

und

$$P = \frac{k_B T}{V} \left[ -(2S+1) \ln(1-\sigma) + \frac{V(2S+1)}{\lambda^3} g_{\frac{5}{2}}(\sigma) \right]$$

Wir vernachlässigen den ersten Term  $T_1$ :

für konstantes  $\frac{N}{V}$  geht mit  $N \rightarrow \infty$  auch  $V \rightarrow \infty$ , sodass  $T_1$  für  $\sigma \neq 1$  wie  $\frac{1}{V}$  verschwindet. Für  $\sigma$  nahe bei 1 gilt  $\sigma \simeq 1 - \frac{2S+1}{N(1-a)} \Rightarrow \ln(1-\sigma) \simeq \ln \frac{2S+1}{N(1-a)} \Rightarrow T_1 \simeq V^{-1} \ln(N)$  gegen Null für  $V \rightarrow \infty$ . Daher folgt

$$P \simeq \frac{2S+1}{\lambda^3} k_B T g_{\frac{5}{2}}(\sigma)$$

$$P \simeq \begin{cases} \frac{2S+1}{\lambda^3} k_B T g_{\frac{5}{2}}(1) = \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} (k_B T)^{\frac{5}{2}} (2S+1) g_{\frac{5}{2}}(1) & \text{für } T \leq T_c(n) \quad (11.4.10) \\ (2S+1) \frac{k_B T}{\lambda^3} g_{\frac{5}{2}}(\sigma) & \text{für } T > T_c(n) \quad (11.4.11) \end{cases}$$

Gleichung (11.4.10) zeigt, dass im Falle  $\sigma = 1$  für  $T \leq T_c$  der Druck nur noch von der Temperatur  $T$  aber nicht vom Volumen  $V$  abhängt!

Im Bereich der horizontalen Isotherme liegt ein Zwei-Phasengebiet vor: Gemisch aus der Gasphase im Zustand G und dem Kondensat im Grundzustand K.

Die Grenzkurve zwischen den Ein- und Zwei-Phasengebiet erhält man, indem man im Dampfdruck (11.4.10)  $T = T_c(n)$  setzt

$$\frac{P}{(2S+1)} = \frac{k_B T}{\lambda^3(T)} g_{\frac{5}{2}}(1) = \frac{k_B T_c(n)}{\lambda^3(T_c)} g_{\frac{5}{2}}(1)$$

$T_c$  wird definiert durch (11.3.9):  $n\lambda^3(T_c) = (2S+1)g_{\frac{3}{2}}(1)$

$$\Rightarrow \frac{P}{(2S+1)} = k_B T_c(n) g_{\frac{5}{2}}(1) \underbrace{\frac{1}{\lambda^3(T_c)}}_{\frac{n}{(2S+1)g_{\frac{3}{2}}(1)}} = \frac{k_B T_c(n) n g_{\frac{5}{2}}(1)}{(2S+1)g_{\frac{3}{2}}(1)}$$

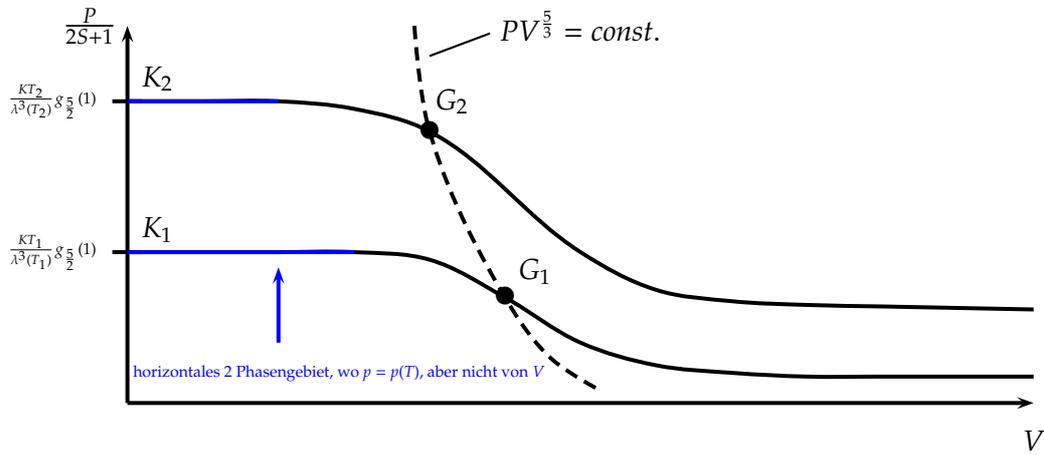
$$P = \frac{g_{\frac{5}{2}}(1)}{g_{\frac{3}{2}}(1)} k_B T_c n \quad \text{mit (11.3.10)}$$

Die innere Energie des Bose-Gases kann mit (11.4.10) und (11.4.11) wie folgt beschrieben werden:

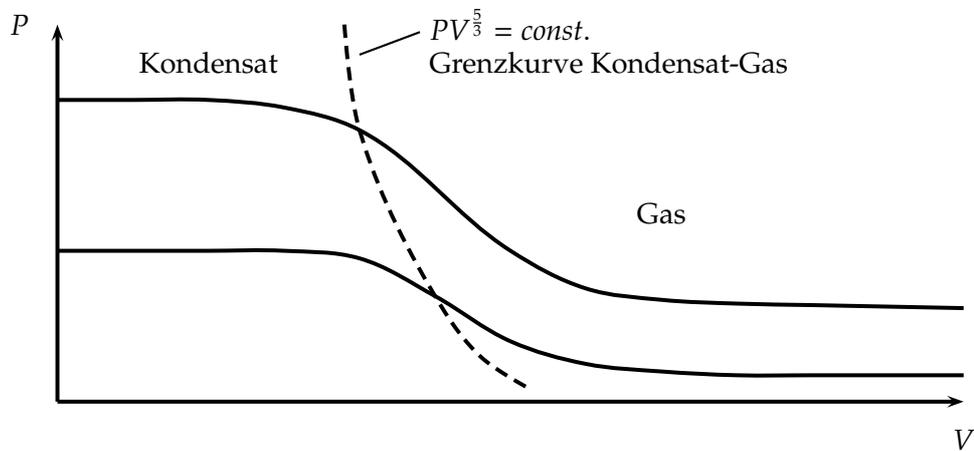
$$U = \frac{3}{2}PV = \begin{cases} \frac{3}{2} \frac{V(2S+1)k_B T}{\lambda^3} g_{\frac{5}{2}}(\sigma) & \text{für } T \geq T_c(n) \\ \frac{3}{2} \frac{V(2S+1)k_B T}{\lambda^3} g_{\frac{5}{2}}(1) & \text{für } T \leq T_c(n) \end{cases}$$

Das Kondensat selbst trägt nichts bei, weil  $\epsilon_0 = 0$  ist!

## 11.5 Isothermen und Entropie des idealen Bosegases



$$U = \begin{cases} \frac{3}{2} \frac{V k_B T}{\lambda^3} (2S+1) g_{\frac{5}{2}}(\sigma) & \text{für } T > T_c(n) \\ \frac{3}{2} \frac{V k_B T}{\lambda^3} (2S+1) g_{\frac{5}{2}}(1) & \text{für } T < T_c(n) \end{cases}$$



Grenzkurve: in (11.4.10)  $T_c$  einsetzen

$$\begin{aligned}
 P &\simeq \frac{2S+1}{\lambda_c^3} k_B T_c g_{\frac{5}{2}}(\sigma) = \frac{g_{\frac{5}{2}}(1)}{g_{\frac{3}{2}}(1)} k_B T_c n \\
 \Rightarrow P &= \frac{2S+1}{\lambda_c^3} k_B T_c g_{\frac{5}{2}}(1) \\
 \frac{1}{\lambda_c^3} &= \frac{n}{(2S+1)g_{\frac{3}{2}}(1)} \quad , \quad k_B T_c = \frac{\hbar^2}{2\pi m} \left[ \frac{n}{(2S+1)g_{\frac{3}{2}}(1)} \right]^{\frac{2}{3}} \\
 \Rightarrow P &= \frac{g_{\frac{5}{2}}(1)n}{g_{\frac{3}{2}}(1)} \frac{\hbar^2}{2\pi m} \left[ \frac{n}{(2S+1)g_{\frac{3}{2}}(1)} \right]^{\frac{2}{3}} \\
 P &= \frac{n^{\frac{5}{3}}}{2\pi m} \hbar^2 \frac{g_{\frac{5}{2}}(1)}{g_{\frac{3}{2}}(1)^{\frac{5}{3}} (2S+1)^{\frac{2}{3}}} = \left( \frac{N}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \frac{\hbar^2}{2\pi m} \frac{g_{\frac{5}{2}}(1)}{(2S+1)^{\frac{2}{3}} g_{\frac{3}{2}}^{\frac{5}{3}}(1)}
 \end{aligned}$$

$$k_B T_c = \frac{\hbar^2}{2\pi m} \left[ \frac{n}{(2S+1)g_{\frac{3}{2}}(1)} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (11.5.1)$$

$$P = \frac{g_{\frac{5}{2}}(1)}{g_{\frac{3}{2}}(1)} n (k_B T_c) \quad (11.5.2)$$

Wir setzen (11.5.1) in (11.5.2) ein und erhalten

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{g_{\frac{5}{2}}(1)}{g_{\frac{3}{2}}(1)} n \frac{\hbar^2}{2\pi m} \left[ \frac{n}{(2S+1)g_{\frac{3}{2}}(1)} \right]^{\frac{2}{3}} \\
 P &= n^{\frac{5}{3}} \frac{\hbar^2}{2\pi m (2S+1)^{\frac{2}{3}}} \frac{g_{\frac{5}{2}}(1)}{g_{\frac{3}{2}}^{\frac{5}{3}}(1)} \quad (11.5.3)
 \end{aligned}$$

$$P = \left( \frac{N}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \frac{\hbar^2}{2\pi m (2S+1)^{\frac{2}{3}}} \frac{g_{\frac{5}{2}}(1)}{g_{\frac{3}{2}}^{\frac{5}{3}}(1)}$$

Offensichtlich ist  $PV^{\frac{5}{3}} = \text{const.}$ !

### 11.5.1 Entropie des Bosegases

$$S = \frac{1}{T} \left( \underset{\frac{3}{2}PV}{U} + PV - \mu N \right) = \frac{1}{T} \left( \frac{5}{2}PV - Nk_B T \ln(\sigma) \right)$$

Wir erhalten mit (11.4.10) und (11.4.11) für  $T > T_c(n)$ :

$$\begin{aligned} S &= \frac{5V}{2T} \cdot (2S + 1) \frac{k_B T}{\lambda^3} g_{\frac{5}{2}}(\sigma) - k_B N \ln(\sigma) \\ S &= \frac{5}{2} \frac{V k_B}{\lambda^3} \cdot (2S + 1) g_{\frac{5}{2}}(\sigma) - k_B N \ln(\sigma) \end{aligned} \quad (11.5.4)$$

und für  $T < T_c(n)$  mit  $\ln(\sigma) = \ln(1) \simeq 0$

$$S = \frac{5}{2} \frac{V}{T} \cdot \frac{(2S + 1)}{\lambda^3} k_B T g_{\frac{5}{2}}(1) = \frac{5}{2} \frac{k_B V}{\lambda^3} (2S + 1) g_{\frac{5}{2}}(1) \propto T^{\frac{3}{2}} \quad (11.5.5)$$

sodass  $S \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$ .

Auch das ideale Bosegas erfüllt den 3. Hauptsatz. Das Kondensat weist nur einen einzigen  $(2S + 1)$ -fach entarteten Mikrozustand auf und hat daher die Entropie  $S_0 = 0$  (Entartungsentropie vernachlässigen).

---

---

# Kapitel 12

## Photonengas

---

---

### 12.1 Photonen im Vakuum

Photonen sind Bosonen, haben aber eine verschwindende Ruhemasse im Vakuum. Deshalb gilt als Beziehung zwischen Energie und Impuls  $\varepsilon = pc$ . Mit  $\omega = 2\pi\nu$  gilt

$$pc = \varepsilon = h\nu = \hbar\omega = \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{2\pi}k = \hbar kc \Leftrightarrow p = \hbar k \quad (12.1.1)$$

Die Verteilungsfunktion für ein Bose-Gas lautet

$$n_j = \frac{1}{\exp\left[\frac{\varepsilon_j - \mu}{k_B T}\right] - 1} \quad (12.1.2)$$

In einem Bose-Gas mit gegebener Temperatur wurde die Anzahldichte der Teilchen  $N = \sum_j n_j$  durch das chemische Potential  $\mu$  bestimmt, oder umgekehrt bei gegebenem  $N \Rightarrow \mu = \mu(N)$ . Photonen verhalten sich hier gesondert anders:

Wegen der verschwindenden Ruhemasse findet bei der Erzeugung und Vernichtung von Photonen kein Umsatz an Ruheenergie statt. Photonen können bei beliebigen Temperaturen ohne jegliche Schwelle thermisch erzeugt und vernichtet werden. Die mittlere Teilchenzahl  $N$  der Photonen stellt sich als Funktion der Temperatur selbst ein und kann nicht durch Randbedingungen unabhängig kontrolliert werden, z. B. durch entsprechend impermeable Wände wie bei Teilchen mit endlicher Ruhemasse. Die in einem System von Photonen vorhandenen Wände emittieren und absorbieren ständig Photonen. Das

bedeutet, dass deren Term  $\mu dN$  in der Grundrelation der Thermodynamik (1.8.1) für die innere Energie

$$dU = T dS - p dV + \mu dN \quad (12.1.3)$$

nicht auftritt, obwohl  $dN \neq 0$ . Daraus folgt sofort, dass das chemische Potential von Photonen verschwindet:

$$\mu = 0 \quad (12.1.4)$$

Für Photonen bei gegebener Temperatur und festem Volumen folgt mit (12.1.3) und  $\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}$

$$\begin{aligned} \delta S = \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,T} \delta N = -\frac{\mu}{T} \delta N = 0 \\ \Rightarrow \mu = 0 \end{aligned}$$

Die Verteilungsfunktion (12.1.2) reduziert sich dann auf

$$n_j = \frac{1}{\exp\left[\frac{\epsilon_j}{k_B T}\right] - 1} \quad (12.1.5)$$

Die Anzahl von Zuständen für ein Teilchen mit dem Spin  $I$  ist

$$(2I + 1) \frac{d^3 p d^3 q}{h^3} \quad (12.1.6)$$

Für masselose Teilchen allerdings darf es aufgrund der relativistischen Invarianzforderung nur 2 Spinzustände für jeden Wert  $I \neq 0$  geben. Damit erhält man für die Zahl der Photonen  $N(\epsilon)$  mit Energien zwischen  $\epsilon$  und  $\epsilon + d\epsilon$

$$N(\epsilon) d\epsilon = 2n_j \frac{d^3 p d^3 q}{h^3} = \frac{2}{e^{\frac{\epsilon}{k_B T}} - 1} \frac{d^3 p d^3 q}{h^3} \quad (12.1.7)$$

Mit  $d^3 p = 4\pi p^2 dp = \frac{4\pi}{c^3} \epsilon^2 d\epsilon$  folgt nach Integration über das Volumen:

$$N(\epsilon) d\epsilon = \frac{8\pi V}{c^3 h^3} \frac{\epsilon^2}{e^{\frac{\epsilon}{k_B T}} - 1} d\epsilon$$

also

$$N(\epsilon) = \frac{8\pi V}{(c \cdot h)^3} \frac{\epsilon^2}{e^{\frac{\epsilon}{k_B T}} - 1} \quad (12.1.8)$$

und für die differentielle Anzahldichte

$$n(\varepsilon) = \frac{N(\varepsilon)}{V} = \frac{8\pi}{(c \cdot h)^3} \frac{\varepsilon^2}{e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} - 1} \quad (12.1.9)$$

Für die Energiedichte folgt

$$u(\varepsilon) = \varepsilon n(\varepsilon) = \frac{8\pi}{(c \cdot h)^3} \frac{\varepsilon^3}{e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} - 1} \quad (12.1.10)$$

„Planck-Gesetz“

Die totale Energiedichte folgt dann zu

$$U_{\text{tot}} = \int_0^{\infty} d\varepsilon u(\varepsilon) = \frac{8\pi}{(c \cdot h)^3} \int_0^{\infty} d\varepsilon \frac{\varepsilon^3}{e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} - 1}$$

mit  $x = \frac{\varepsilon}{k_B T} \Rightarrow \varepsilon = k_B T x$  ergibt sich

$$U_{\text{tot}} = \frac{8\pi(k_B T)^4}{(c \cdot h)^3} \underbrace{\int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1}}_{\zeta(4)\Gamma(4)=6\zeta(4)=6\frac{\pi^4}{90}=\frac{\pi^4}{15}}$$

$$\Rightarrow U_{\text{tot}} = \frac{8\pi^5(k_B T)^4}{15(c \cdot h)^3}$$

mit  $h = 2\pi\hbar \Rightarrow h^3 = 8\pi^3\hbar^3$  folgt

$$U_{\text{tot}} = \frac{\pi^2 k_B^4}{15(c \cdot h)^3} T^4 = \sigma_{SB} T^4 \quad (12.1.11)$$

das sogenannte *Stefan-Boltzmann-Gesetz* mit  $\sigma_{SB} = \frac{\pi^2 k_B^4}{15(c \cdot h)^3}$  („*Stefan-Boltzmann-Konstante*“).  
Für später berechnen wir mit

$$n(k) dk = n(\varepsilon) d\varepsilon$$

und (12.1.1)

$$\varepsilon = \hbar ck = \hbar \omega$$

$$n(k) = n(\varepsilon) \frac{d\varepsilon}{dk} = \hbar cn(\varepsilon)$$

Mit (12.1.9) folgt die differenzielle Dichte

$$n(k) = \frac{8\pi}{\varnothing^3 h^3} \frac{\hbar^3 \varnothing^3 k^2}{e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} - 1} = \frac{1}{\pi^2} \frac{k^2}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (12.1.12)$$

Für die Dichte gilt dann allgemein

$$n = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty dk \frac{k^2}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (12.1.13)$$

und für die totale Energiedichte

$$U_{\text{tot}} = \int_0^\infty dk \hbar\omega n(k) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty dk \frac{k^2 \hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (12.1.14)$$

Für die Zustandsgleichung (9.0.1) ergibt sich mit  $\sigma = 1$

$$\frac{PV}{k_B T} = -\frac{8\pi V}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \ln\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}\right)$$

und somit folgt für den Druck

$$P = -\frac{8\pi k_B T}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \ln\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}\right)$$

mit  $p = \hbar k = \frac{h}{2\pi} k$  ergibt sich dann

$$P = -\frac{k_B T}{\pi^2} \int_0^\infty dk k^2 \ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}\right) \quad (12.1.15)$$

Für Photonen im Vakuum ist  $\hbar\omega = \varepsilon = pc = \hbar kc$ , also  $k = \frac{\omega}{c}$ . Somit ergibt sich

$$P = -\frac{k_B T}{\pi^2} \frac{1}{c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 \ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}\right)$$

Wir setzen  $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \Rightarrow d\omega = \frac{k_B T}{\hbar} dx$ . Dann folgt

$$P = -\frac{k_B T}{\pi^2} \frac{\hbar^{\cancel{3}} (k_B T)^3}{c^3 \hbar^{\cancel{3}}} \int_0^{\infty} dx x^2 \ln(1 - e^{-x})$$

$$P = -\frac{(k_B T)^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^{\infty} dx x^2 \ln(1 - e^{-x})$$

Mit Hilfe von partieller Intergration ergibt sich für das Integral

$$I = \int_0^{\infty} dx x^2 \ln(1 - e^{-x})$$

mit  $u = \ln(1 - e^{-x})$  und  $v' = x^2$ . Somit

$$v = \frac{1}{3}x^3, \quad u' = \frac{1}{1 - e^{-x}}e^{-x} = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} \cdot \frac{e^x}{e^x} = \frac{1}{e^x - 1}$$

und daraus dann

$$\begin{aligned} I &= [uv]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} dx u'v = \frac{1}{3}x^3 \ln(1 - e^{-x}) \Big|_0^{\infty} - \frac{1}{3} \int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \\ &= 0 - \frac{1}{3} \Gamma(4)\zeta(4) = -\frac{\pi^4}{3 \cdot 15} = -\frac{\pi^4}{45} \end{aligned}$$

$$P = \frac{(k_B T)^4 \pi^4}{3 \cdot \pi^2 c^3 \hbar^3 \cdot 15} = \frac{\pi^2 k_B^4 T^4}{3 \cdot c^3 \hbar^3 \cdot 15} = \frac{1}{3} U_{\text{tot}} \quad (12.1.16)$$

Mit der inneren Energie des Photonengases  $U_{\text{tot}} = \frac{U}{V}$  erhalten wir

$$PV = \frac{1}{3}U \quad (12.1.17)$$

als Zustandsgleichung.

Für die Entropie des Photonengases folgt nach dem 1. Hauptsatz

$$S = \frac{1}{T}(PV + U - \mu N) = \frac{1}{T} \left( \frac{1}{3}U + U \right) = \frac{4}{3} \frac{U}{T} = \frac{4}{3} \frac{U_{\text{tot}} V}{T} = \frac{4}{3} \sigma_{SB} T^3 V \quad (12.1.18)$$

Somit ist der 3. Hauptsatz erfüllt.  
Für die spezifische Wärme folgt

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = V \left( \frac{\partial U_{tot}}{\partial T} \right)_V = 4\sigma_{SB}VT^3 \quad (12.1.19)$$

d. h. die Wärmekapazität verhält sich proportional zu  $T^3$

## 12.2 Wiensches Verschiebungsgesetz

*Frage:* Bei welcher Photonenenergie hat das Planck-Gesetz bei festem  $T$  sein Maximum?  
Nach (12.1.10)

$$\left( \frac{\partial u}{\partial \varepsilon} \right)_T = \frac{8\pi}{(ch)^3} \left[ \frac{3\varepsilon^2}{e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} - 1} - \frac{\varepsilon^3 e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} \frac{1}{k_B T}}{\left( e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} - 1 \right)^2} \right] = \frac{8\pi}{(ch)^3} \frac{\varepsilon^2}{e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} - 1} \left[ 3 - \frac{\frac{\varepsilon}{k_B T} e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} - 1} \right] = 0$$

Mit  $x = \frac{\varepsilon}{k_B T}$  ist die Bedingung für ein Extremum

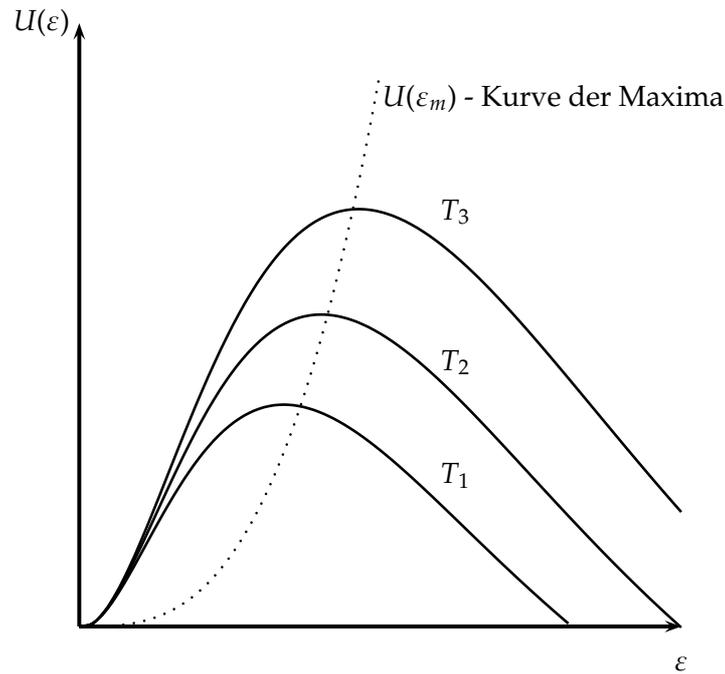
$$\begin{aligned} 3 &= \frac{x e^x}{e^x - 1} \Rightarrow 3e^x - 3 = x e^x \\ &\Rightarrow \boxed{(3-x)e^x = 3} \text{ oder } \boxed{e^x = \frac{3}{3-x}} \\ &\Rightarrow x = A = 2,821 \end{aligned} \quad (12.2.1)$$

Die maximale Energie oder Frequenz ist gegeben durch

$$\varepsilon_m = h\nu_m = Ak_B T$$

Somit ergibt sich nach Elimination von  $T = \frac{\varepsilon_m}{Ak_B}$  aus Gleichung (12.1.10) die Kurve der Maxima zu

$$u(\varepsilon_m) = \frac{8\pi}{(ch)^3} \frac{\varepsilon_m^3}{e^A - 1} = const. \cdot \varepsilon_m^3 \quad (12.2.2)$$



Wir betrachten hierzu analog die Spektralverteilung bezüglich der Wellenlänge  $\lambda$ . Nach (12.1.1) gilt

$$\varepsilon = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow d\varepsilon = -\frac{hc}{\lambda^2} d\lambda$$

sodass mit  $u(\lambda) d\lambda = u(\varepsilon) d\varepsilon$  folgt

$$u(\lambda) = u(\varepsilon) \frac{d\varepsilon}{d\lambda} = -\frac{hc}{\lambda^2} u(\varepsilon = \frac{hc}{\lambda})$$

und es ist

$$U_{tot}(T) = \int_0^{\infty} d\varepsilon u(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\infty} d\lambda u(\lambda)$$

*Anmerkung:* Das Minuszeichen verschwindet, da die Integrationsgrenzen vertauscht wurden!

Wir erhalten somit

$$\begin{aligned}
 U_{\text{tot}}(T) &= \frac{8\pi}{(ch)^3} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^3}{e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} - 1} = \frac{8\pi}{(ch)^3} (hc) \int_0^\infty d\lambda \frac{1}{\lambda^2} \frac{(hc)^3}{\lambda^3 \left( e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1 \right)} \\
 &= 8\pi hc \int_0^\infty d\lambda \frac{1}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1}
 \end{aligned}$$

woraus folgt

$$u(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 \left[ e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1 \right]} \quad (12.2.3)$$

Wir bestimmen nun wieder das Maximum aus:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right)_T = 8\pi hc \left[ -\frac{5}{\lambda^6 \left[ e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1 \right]} - \frac{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} \left( -\frac{hc}{\lambda^2 k_B T} \right)}{\lambda^5 \left[ e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1 \right]^2} \right] = \frac{8\pi hc}{\lambda^6 \left[ e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1 \right]} \left[ -5 + \frac{hc}{\lambda k_B T} \frac{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}}}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1} \right] = 0$$

Wir setzen  $y = \frac{hc}{\lambda k_B T}$  und erhalten die Bedingung

$$\begin{aligned}
 \frac{ye^y}{e^y - 1} &= 5 \Rightarrow ye^y = 5e^y - 5 \\
 &\Rightarrow (5 - y)e^y = 5 \\
 \boxed{e^y = \frac{5}{5 - y}} &\text{ mit der Lösung } y = 4,965 \\
 \Rightarrow \frac{hc}{\lambda_{\text{max}} k_B T} &= 4,965 \quad \text{oder}
 \end{aligned}$$

$$\lambda_{\text{max}} T = \frac{hc}{4,965 k_B} = 0,289 \text{ cm} \cdot \text{K} \quad (12.2.4)$$

Dies ist das „Wiensche Verschiebungsgesetz“.

Das Maximum von  $U(\lambda, T)$  verschiebt sich mit steigender Temperatur zu kleineren Wellenlängen, d. h. zu höheren Frequenzen.

---

---

# Kapitel 13

## Phononengas

---

---

Weil der Festkörper ein kompliziertes System aus vielen Teilchen ist, spielt auch hier die Quantenstatistik eine zentrale Rolle. Der erste große Erfolg der Festkörper-Quantentheorie war die Erklärung der spezifischen Wärmen der festen Körper durch Einstein, Debye u. a.. Die Gitter-Schwingungs-Quanten, auch als *Phononen* bezeichnet, spielen dabei eine ähnliche Rolle wie die Photonen in der Strahlungstheorie (Kapitel 12). Insbesondere gehorchen sie der Bose-Statistik, sie sind also Bosonen.

### 13.1 Der Gleichverteilungssatz der Energie

Die mittlere Energie eines thermodynamischen Systems ist

$$U = \sum_i \varepsilon_i N_i \quad (13.1.1)$$

wobei  $\varepsilon_i$  die Energie eines Teilchens im Zustand  $i$  ist. Bei *genügend hohen Temperaturen* benutzen wir für die mittlere Teilchenzahl  $N_i$  im Zustand  $i$  die Maxwell-Boltzmann-Statistik

$$N_{i_{MB}} = e^{-\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}} \quad (13.1.2)$$

Der Übergang zu kontinuierlichen Variablen  $\sum_i \rightarrow \frac{1}{h^3} \int d^3q d^3p$  ergibt für  $N$  und  $U$  dann

$$N = \frac{e^{\frac{\mu}{k_B T}}}{h^3} \int e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{k_B T}} d^3p d^3q \quad (13.1.3)$$

$$U = \frac{e^{\frac{\mu}{k_B T}}}{h^3} \int \varepsilon(p,q) e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{k_B T}} d^3p d^3q = N \frac{\int d^3p d^3q \varepsilon(p,q) e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{k_B T}}}{\int d^3p d^3q e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{k_B T}}} \quad (13.1.4)$$

Beide Ausdrücke gelten allgemein für wechselwirkungsfreie Teilchen (ideale Gase) genügend hoher Temperatur.

Im allgemeinen sind mehr als jene 3 Freiheitsgrade der Bewegung möglich, die beim 1-atomigen Gas auftreten. Z. B. können beim mehratomigen Molekül neben der Translation auch noch Drehungen und Schwingungen auftreten. Allgemein wird also  $\varepsilon(p,q)$  in 2 Teile aufspaltbar sein (wir bezeichnen die Variablen  $(p,q)$  durchlaufend mit  $x_1, \dots, x_g$ ):

$$\varepsilon(x_1, \dots, x_g) = \varepsilon_f(x_1, \dots, x_f) + \varepsilon_g(x_{f+1}, \dots, x_g) \quad (13.1.5)$$

mit  $x_1, \dots, x_f$ : die Variablen, die quadratisch in  $\varepsilon$  vorkommen

$x_{f+1}, \dots, x_g$ : die anderen

Meistens ist  $\varepsilon_f$  mit der kinetischen Energie identisch und  $x_1, \dots, x_f$  sind die Impulse, während  $\varepsilon_g$  irgendeine potentielle Energie bezeichnet, aber nicht die des harmonischen Oszillators, da diese wegen  $\frac{m}{2}\omega^2 x^2$  zu  $\varepsilon_f$  zu zählen ist. Mit (13.1.5) folgt für (13.1.4)

$$U = U_f + U_g \text{ mit}$$

$$U_f = N \frac{\int e^{-\frac{\varepsilon_f + \varepsilon_g}{k_B T}} \varepsilon_f dx_1 \dots dx_g}{\int e^{-\frac{\varepsilon_f + \varepsilon_g}{k_B T}} dx_1 \dots dx_g} \quad (13.1.6)$$

$$U_g = N \frac{\int e^{-\frac{\varepsilon_f + \varepsilon_g}{k_B T}} \varepsilon_g dx_1 \dots dx_g}{\int e^{-\frac{\varepsilon_f + \varepsilon_g}{k_B T}} dx_1 \dots dx_g} \quad (13.1.7)$$

Mit der Eulerschen Differentialgleichung für homogene Funktionen

$$x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} + \dots = r f \text{ für homogene Funktionen } r\text{-ten Grades}$$

$$f(\lambda x, \lambda y, \dots) = \lambda^r f(x, y, \dots)$$

folgt mit  $r = 2$  für  $\varepsilon_f$ :

$$\varepsilon_f(x_1, \dots, x_f) = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \varepsilon_f}{\partial x_1} x_1 + \dots + \frac{\partial \varepsilon_f}{\partial x_f} x_f \right)$$

und damit für (13.1.6):

$$\int e^{-\frac{\varepsilon_f}{k_B T}} \varepsilon_f dx_1 \dots dx_f = \frac{1}{2} \int e^{-\frac{\varepsilon_f}{k_B T}} \left[ \frac{\partial \varepsilon_f}{\partial x_1} x_1 + \dots + \frac{\partial \varepsilon_f}{\partial x_f} x_f \right] dx_1 \dots dx_f$$

Mit partieller Integration:

$$\begin{aligned} \int e^{-\frac{\varepsilon_f}{k_B T}} x_1 \frac{\partial \varepsilon_f}{\partial x_1} dx_1 &= \int dx_1 x_1 \left[ -k_B T \frac{\partial}{\partial x_1} e^{-\frac{\varepsilon_f}{k_B T}} \right] \\ &= -k_B T \int dx_1 x_1 \cdot \frac{\partial}{\partial x_1} e^{-\frac{\varepsilon_f}{k_B T}} \\ &\stackrel{\substack{\uparrow \\ \text{p.l.}}}{=} -k_B T \left\{ \underbrace{\left[ x_1 \cdot e^{-\frac{\varepsilon_f(x_1^2, \dots, x_f^2)}{k_B T}} \right]_{x_1=-\infty}^{x_1=\infty}}_{=0} - \int dx_1 e^{-\frac{\varepsilon_f}{k_B T}} \right\} \\ &= +k_B T \int dx_1 e^{-\frac{\varepsilon_f}{k_B T}} \end{aligned}$$

Ergänzung durch die übrigen Integrationen und  $f$ -malige Durchführung ergibt

$$\int e^{-\frac{\varepsilon_f}{k_B T}} \varepsilon_f dx_1 \dots dx_f = \frac{f}{2} k_B T \int e^{-\frac{\varepsilon_f}{k_B T}} dx_1 \dots dx_f$$

und wir erhalten für (13.1.6)

$$U_f = N \frac{f}{2} k_B T \frac{\int e^{-\frac{\varepsilon_f + \varepsilon_g}{k_B T}} dx_1 \dots dx_g}{\int e^{-\frac{\varepsilon_f + \varepsilon_g}{k_B T}} dx_1 \dots dx_g} = N f \frac{k_B T}{2} \quad (13.1.8)$$

oder

$$U_f = N \bar{\varepsilon}_f \quad , \quad \bar{\varepsilon}_f = f \frac{k_B T}{2} \quad (13.1.9)$$

$\bar{\varepsilon}_f$  ist der quadratische Anteil der mittleren Energie pro Molekül und  $f$  die Anzahl der in  $\varepsilon$  quadratisch vorkommenden Variablen.

Jeder Freiheitsgrad der Bewegung oder des Ortes, der nur quadratisch in der Teilchenenergie vorkommt, trägt bei hohen Temperaturen (klassisch) den Betrag  $\frac{1}{2}k_B T$  zur thermodynamischen Systemenergie bei.

Dies wird als *Gleichverteilungssatz* bezeichnet.

Die Quantenstatistik ergibt bei tiefen Temperaturen Abweichungen von diesem Gesetz

## 13.2 Spezifische Wärme nach dem Gleichverteilungssatz

Die spezifische Wärme pro Mol eines idealen (nicht-wechselwirkenden) Gases erhält man durch Einsetzen der Loschmidtschen Zahl als Teilchenzahl  $N = L$  in Gleichung (13.1.9)

$$U = U_f = fL \frac{k_B T}{2}$$

Die Differentiation nach der Temperatur ( $U_g = 0$ , da im idealen Gas in  $\varepsilon$  nur quadratische Terme vorkommen!) ergibt

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{2} f L k_B T \right) = \frac{1}{2} f L k_B = f \frac{R}{2} \quad (13.2.1)$$

Für 1-atomige Gase: es existieren nur die 3 Freiheitsgrade der kinetischen Energie des Atomes  $\Rightarrow f = 3$

$$C_V = \frac{3}{2} R \simeq 3 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (13.2.2)$$

mit  $R \simeq 2 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$  und damit  $C_p = C_V + R = \frac{5}{2} R \Rightarrow \kappa = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3} = 1,66$  in guter Übereinstimmung mit Experimenten im entsprechendem Temperaturbereich.

Für 2-atomige Gase: Hier kommen zu den 3 Freiheitsgraden der kinetischen Energie nach dem Hantelmodell noch 2 Freiheitsgrade der Rotation um die beiden Achsen senkrecht zur Verbindungslinie der Atome.  $\Rightarrow f = 5 \Rightarrow C_V = \frac{5}{2} R, C_p = \frac{7}{2} R, \kappa = \frac{7}{5} = 1,4$

Für 3- und mehr-atomige Gase: hier berücksichtigt man alle 3 Freiheitsgrade der Rotation. Somit ergibt sich  $f = 6$  und  $C_V = 3R, C_p = 4R \Rightarrow \kappa = \frac{4}{3} = 1,33$

Bei *festen Körpern* stellen wir uns die Wärmebewegung so vor, dass die einzelnen Atome um ihre Gitterplätze als 3-dimensionale Oszillatoren schwingen. Die Schwingungsenergie des Oszillators

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{m\omega^2}{2} (x^2 + y^2 + z^2) \quad (13.2.3)$$

mit der Federkonstanten  $m\omega^2$  enthält 6 *quadratisch* vorkommende Variablen, somit ist unsere Rechnung auch dafür anwendbar. Mit  $f = 6$  folgt für die spezifische Wärme des festen Körpers das *Gesetz von Dulong-Petit*

$$C_V = \frac{fR}{2} = 3R \approx 6 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (13.2.4)$$

Die Erfahrung zeigt: dieses Gesetz gilt für manche Stoffe (Diamant) erst bei sehr hohen Temperaturen (einige Tausend Kelvin), während die spezifische Wärme bei kleinen Temperaturen für alle Stoffe abfällt (auch nach dem 3. Hauptsatz). Wir können diese Theorie verbessern, indem wir den harmonischen Oszillator nicht klassisch sondern quantenmechanisch berechnen (siehe 13.4).

### 13.3 Spezifische Wärme des idealen 2-atomigen Gases

Wir untersuchen nun das 2-atomige Gas quantenmechanisch, behalten aber die korrigierte Maxwell-Boltzmann-Statistik bei. Die entscheidende Größe ist die kanonische Zustandssumme (siehe (6.2.2))

$$Z(N) = \frac{1}{N!} z^N \quad \text{mit } z = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} \quad (13.3.1)$$

( $\frac{1}{N!}$ : von Ununterscheidbarkeit der Moleküle)

Wir betrachten Moleküle mit verschiedenen Atomkernen, vernachlässigen aber deren Kernspin. Vernachlässigt man weiterhin die Kopplung zwischen der Rotation und der Vibration des 2-atomigen Moleküls, so können wir die Energiezustände des Moleküls als Summe von Translations-, Rotations- und Vibrationsanteil angeben:

$$\varepsilon_{ijk} = \varepsilon_i^{tr} + \varepsilon_j^{rot} + \varepsilon_k^{vib} \quad (13.3.2)$$

Dadurch schreibt sich die kanonische Zustandssumme als Produkt:

$$Z = \sum_{ijk} \exp \left[ -\frac{1}{k_B T} (\varepsilon_i^{tr} + \varepsilon_j^{rot} + \varepsilon_k^{vib}) \right]$$

$$\Rightarrow Z = Z_{tr} Z_{rot} Z_{vib} \quad (13.3.3)$$

mit

$$Z_{tr} = \frac{1}{N!} \left( \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i^{tr}}{k_B T}} \right)^N = \frac{1}{N!} (z_{tr})^N \quad (13.3.4)$$

$$Z_{rot} = \left( \sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j^{rot}}{k_B T}} \right)^N = (z_{rot})^N \quad (13.3.5)$$

$$Z_{vib} = \left( \sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k^{vib}}{k_B T}} \right)^N = (z_{vib})^N \quad (13.3.6)$$

Die Faktorisierung (13.3.3) von  $Z$  bewirkt eine additive Aufspaltung der thermodynamischen Größen in Translations-, Rotations- und Vibrationsterme. Somit ergibt sich für die Freie Energie:

$$F = U - TS = -k_B T \ln Z$$

$$= F_{tr} + F_{rot} + F_{vib} \quad (13.3.7)$$

mit

$$F_{tr} = -k_B T \ln Z_{tr}, F_{rot} = -k_B T \ln Z_{rot}, F_{vib} = -k_B T \ln Z_{vib}$$

Es folgt

$$S_{rot} = - \left( \frac{\partial F_{rot}}{\partial T} \right)_{V,N}, U_{rot} = F_{rot} + TS_{rot} \quad (13.3.8)$$

$$S = S_{tr} + S_{rot} + S_{vib}$$

$$U = U_{tr} + U_{rot} + U_{vib}$$

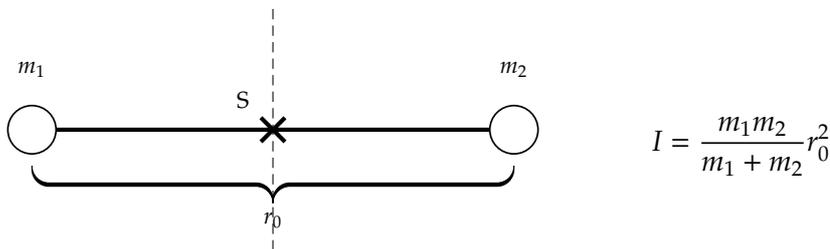
Wir untersuchen im Folgenden die einzelnen Anteile.

### 13.3.1 Rotation

Die Rotationsenergie des 2-atomigen Moleküls ist

$$\varepsilon_i^{rot} = \frac{L^2}{2I} \quad (13.3.9)$$

wobei  $\vec{L}$  der Drehimpuls des Moleküls und  $I$  das Trägheitsmoment (Mechanik-Vorlesung) ist. Wenn wir die Atome als punktförmig annehmen, ist das Trägheitsmoment in Bezug auf eine senkrechte Achse (durch den Schwerpunkt, senkrecht zur Verbindungslinie)



Nach der Quantentheorie können der Drehimpuls  $L$  und eine Komponente (z. B. die  $z$ -Komponente  $L_z$ ) nur die diskreten Werte

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar, l = 0, 1, 2, \dots \quad (13.3.10)$$

$$L_z = m\hbar, m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

annehmen. Für jedes  $l$  sind daher  $(2l+1)$ -verschiedene Zustände möglich. Nach Summation über alle Zustände  $j = (l, m)$  in  $z$  erhalten wird

$$z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left[-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2Ik_B T}\right],$$

also mit

$$\Theta_{rot} \equiv \frac{\hbar^2}{2Ik_B} \quad (13.3.11)$$

zu

$$z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left[-\Theta_{rot} \frac{l(l+1)}{T}\right] \quad (13.3.12)$$

## Kapitel 13 Phononengas

---

Für  $\Theta_{rot} \gg T$  zeigt (13.3.12) das sog. *Einfrieren* der Rotationsfreiheitsgrade: alle Summenglieder in (13.3.12) mit Ausnahme von  $l = 0$  gehen dann gegen Null und es wird

$$z_{rot} = 1 \quad \text{für} \quad \Theta_{rot} \gg T \quad (13.3.13)$$

und der Freiheitsgrad der Rotation liefert wegen  $\ln 1 = 0$  keinen Beitrag zur freien Energie  $F$ .  $\Theta_{rot}$  ist für:

$$\begin{aligned} H_2 : 58,4K \quad , \quad HD : 64K \quad , \quad D_2 : 43K \\ HCl : 15,2K \quad , \quad O_2 : 2,1K \quad , \quad N_2 : 2,9K \\ NO : 2,4K \quad , \quad CCl_2 : 0,36K \end{aligned}$$

Für  $T \gg \Theta_{rot}$  ersetzen wir die Summe in (13.3.12) durch ein Integral. Mit der fast kontinuierlichen Variablen

$$x_l \equiv \frac{\Theta_{rot}}{T}(l^2 + l) \Rightarrow \Delta x_l \approx \frac{\Theta_{rot}}{T}(2l + 1) \underbrace{\Delta l}_{=1}, x_l \rightarrow x$$

finden wir

$$z_{rot} = \sum_l e^{-x_l} \underbrace{(2l + 1)}_{\frac{T}{\Theta_{rot}} \Delta x_l} = \frac{T}{\Theta_{rot}} \sum_l e^{-x_l} \Delta x_l \approx \frac{T}{\Theta_{rot}} \int_0^\infty dx e^{-x} = -\frac{T}{\Theta_{rot}} [e^{-x}]_0^\infty = \frac{T}{\Theta_{rot}} \quad ,$$

also

$$z_{rot} \approx \frac{T}{\Theta_{rot}} \quad (13.3.14)$$

Hieraus folgt

$$Z_{rot} \approx \left( \frac{T}{\Theta_{rot}} \right)^N \quad , \quad F_{rot} \approx -Nk_B T \ln \frac{T}{\Theta_{rot}}$$

sodass

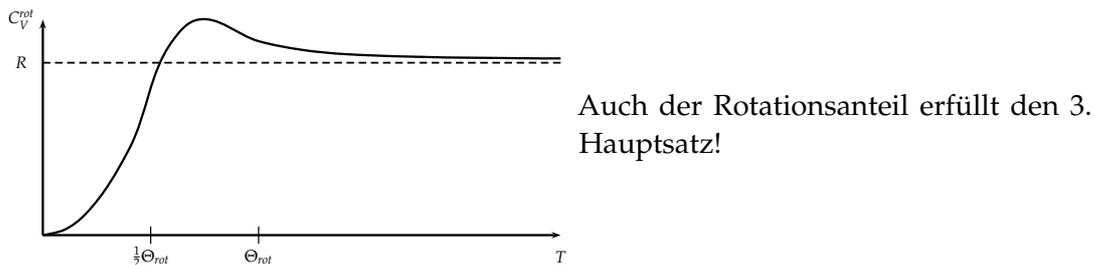
$$\begin{aligned} S_{rot} &= - \left( \frac{\partial F_{rot}}{\partial T} \right)_{V,N} \approx Nk_B \ln \frac{T}{\Theta_{rot}} + Nk_B T \frac{\Theta_{rot}}{T} \frac{1}{\Theta_{rot}} \\ &= Nk_B \ln \frac{T}{\Theta_{rot}} + Nk_B \end{aligned}$$

und somit

$$U_{rot} = F_{rot} + TS_{rot} \approx Nk_B T \quad (13.3.15)$$

$$C_V^{rot} \approx R \quad (13.3.16)$$

Das Ergebnis entspricht den Ergebnissen des Gleichverteilungssatzes für 2 Freiheitsgrade. Allgemeiner Verlauf



Weil  $F_{rot}$  nicht von  $V$  abhängt, liefert der Rotationsanteil keinen Beitrag zum Druck des Gases, er ändert also nicht deren Zustandsgleichung.

Für Moleküle aus 2 gleichen Atomen ( $H_2$ ,  $D_2$ ,  $O_2$ ) ist die Nichtunterscheidbarkeit der Atomkerne im Molekül, die eine Änderung des Verhaltens bei tiefen Temperaturen bewirkt, in (13.3.12) zu berücksichtigen. Nur von Bedeutung für  $H_2$  und  $D_2$ , da sie nur für diese beiden Stoffe in den Bereich des Gaszustandes fällt. Wir betrachten  $H_2$  als Beispiel.

### 13.3.2 Para- und Orthowasserstoff

Wegen der kleinen Masse der Elektronen sind Effekte der Hülle nachrangig, während die Rotation der Protonen wichtig ist. Für gleiche Fermionen-Teilchen im Molekül verlangt die Quantentheorie, dass die Gesamtzustandsfunktion gegenüber Teilchenaustausch antisymmetrisch ist. Die Gesamtzustandsfunktion ist das Produkt aus Ortsanteil (Orbitalfunktion) und Spinanteil. Wir erreichen die Antisymmetrie durch

#### Para-Wasserstoff

Symmetrischer Ortsanteil ( $l = 0, 2, 4, \dots$ ) und antisymmetrischer Spinanteil (Singulettzustand mit Gesamtspin 0)

oder

### Ortho-Wasserstoff

Antisymmetrischer Ortsanteil ( $l = 1, 3, \dots$ ) und symmetrischer Spinanteil (Triplett, Gesamtspin 1, drei Einstellmöglichkeiten des Spins)

Weil die Energie der Molekülzustände nur von  $l$  abhängt

$$\varepsilon_l^{rot} = \frac{1}{2I} l(l+1) \hbar^2$$

kann in der Zustandssumme über alle anderen Quantenzahlen (Zustände) bereits summiert werden:

- a) über die möglichen Spineinstellungen
- b) über  $(2l + 1)$  mögliche Einstellungen des Bahndrehimpulses mit der Quantenzahl  $l$

$$z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{SE} (2l+1) e^{-\frac{\varepsilon_l^{rot}}{k_B T}} = 1 \cdot z_{rot}^g + 3 \cdot z_{rot}^u = z_{para} + 3z_{ortho} \quad (13.3.17)$$

wobei

$$z_{rot}^g = \sum_{l=0,2,4,\dots} (2l+1) e^{-\Theta_{rot} \frac{l(l+1)}{T}} = z_{para} = 1 + 5e^{-\frac{6\Theta_{rot}}{T}} + \dots$$

$$z_{rot}^u = \sum_{l=1,3,5,\dots} (2l+1) e^{-\Theta_{rot} \frac{l(l+1)}{T}} = z_{ortho} = 3e^{-\frac{2\Theta_{rot}}{T}} + \dots$$

Entsprechend den Gesamtspins der Kerne (Protonen) ergibt sich bei Parawasserstoff (Singulett) der Faktor 1 und bei Orthowasserstoff (Triplett) der Faktor 3.

Wir bestimmen nun das Verhältnis  $\eta$  von Ortho- zu Parazuständen im Gleichgewicht. Dazu bilden wir die Summe der Wahrscheinlichkeiten für Orthozustände und teilen durch die Summe der Wahrscheinlichkeiten für Parazustände:

$$\eta(T) = \frac{z_{ortho}(T)}{z_{para}(T)} \simeq \begin{cases} 3 & \text{für } T \gg \Theta_{rot} \\ 3e^{-\frac{2\Theta_{rot}}{T}} & \text{für } T \ll \Theta_{rot} \end{cases} \quad (13.3.18)$$

### 13.3 Spezifische Wärme des idealen 2-atomigen Gases

---

Dabei haben wir für große Temperaturen  $z_{ortho} \approx 3z_{para}$  gesetzt. Für die spezifische Wärme folgt aus (13.3.17):

$$\begin{aligned}
 Z_{rot} &= z_{rot}^N = (z_{para} + z_{ortho})^N \\
 \Rightarrow F_{rot} &= -k_B T \ln Z_{rot} \Rightarrow S_{rot} = - \left( \frac{\partial F_{rot}}{\partial T} \right)_{V,N} \\
 U_{rot} &= F_{rot} + TS_{rot} = -k_B T \ln Z_{rot} + T \left[ \frac{\partial}{\partial T} (k_B T \ln Z_{rot}) \right]_{V,N} \\
 &= -k_B T \ln Z_{rot} + k_B T \left[ \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z_{rot}) \right]_{V,N}
 \end{aligned}$$

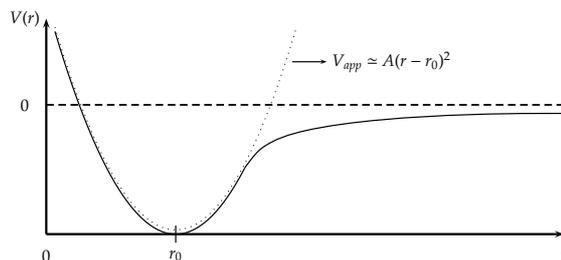
Damit

$$\begin{aligned}
 C_V^{rot} &= \left( \frac{\partial U_{rot}}{\partial T} \right)_{V,N} \\
 &= -k_B \left[ \frac{\partial (T \ln Z_{rot})}{\partial T} \right]_{V,N} + k_B \left[ \frac{\partial (T \ln Z_{rot})}{\partial T} \right]_{V,N} + k_B T \left[ \frac{\partial^2 (T \ln Z_{rot})}{\partial T^2} \right]_{V,N} \\
 &= k_B T \left[ \frac{\partial^2 (T \ln Z_{rot})}{\partial T^2} \right]_{V,N} \tag{13.3.19}
 \end{aligned}$$

$$\stackrel{\text{pro Mol}}{\Rightarrow} C_V^{rot} = Lk_B T \frac{\partial^2 (T \ln Z_{rot})}{\partial T^2} \tag{13.3.20}$$

#### 13.3.3 Vibration

Das Potential eines 2-atomigen Moleküls hat etwa folgende Form (mit  $r$ : Abstand der Atome,  $r_0$ : Gleichgewichtsabstand):



In der Nähe von  $r_0$  wird das Potential durch das Potential des linearen harmonischen Oszillators approximiert. Für kleinere Schwingungen um  $r_0$  wirkt das System daher wie ein linearer harmonischer Oszillator mit der Schwingung in der Verbindungslinie der beiden Atome. Rotiert das Molekül, kommt zum Potential  $V(r)$  noch das dynamische Potential der Fliehkraft hinzu, ist aber in den meisten Fällen klein gegen  $V(r)$ , sodass wir  $Z$  in  $Z_{rot}$  und  $Z_{vib}$  faktorisieren können.

Nach der Quantentheorie sind für den linearen harmonischen Oszillator nur diskrete Zustände mit den Energien

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad \text{für } n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (13.3.21)$$

möglich, wobei  $\nu$  die Eigenfrequenz des Oszillators ist.

Wir erhalten somit für den Vibrationsanteil (13.3.6)

$$\begin{aligned} Z_{vib} &= z_{vib}^N, z_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}} = e^{-\frac{h\nu}{2k_B T}} \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{h\nu n}{k_B T}}}_{\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}} \\ \Rightarrow z_{vib} &= \frac{e^{-\frac{h\nu}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \end{aligned} \quad (13.3.22)$$

Mit  $\varepsilon_0 \equiv \frac{h\nu}{2}$  gilt

$$z_{vib} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{2\varepsilon_0}{k_B T}}}, Z_{vib} = \left( \frac{e^{-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{2\varepsilon_0}{k_B T}}} \right)^N$$

Für die freie Energie folgt

$$\begin{aligned} F_{vib} &= -k_B T \ln Z_{vib} = -k_B T N \ln \frac{e^{-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \\ &= -k_B T N \left[ -\frac{\varepsilon_0}{k_B T} - \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \right) \right] \\ \Rightarrow F_{vib} &= N\varepsilon_0 + Nk_B T \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \right) \end{aligned} \quad (13.3.23)$$

$$\begin{aligned}
 S_{vib} &= \left( \frac{\partial F_{vib}}{\partial T} \right)_{V,N} = -Nk_B \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \right) - Nk_B T \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \left( 0 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \right) \cdot \frac{h\nu}{k_B T^2} \\
 &= -Nk_B \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \right) + \frac{h\nu N}{T} \frac{e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}
 \end{aligned} \quad (13.3.24)$$

Somit ergibt sich

$$\begin{aligned}
 U_{vib} &= (F + ST)_{vib} = N\varepsilon_0 + Nk_B T \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \right) - Nk_B T \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \right) + \frac{N h \nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \\
 U_{vib} &= N\varepsilon_0 + \frac{N h \nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \simeq \begin{cases} N\varepsilon_0 + N h \nu e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} & \text{für } T \gg \Theta_{vib} \\ N\varepsilon_0 + N k_B T & \text{für } T \ll \Theta_{vib} \end{cases}
 \end{aligned} \quad (13.3.25)$$

mit

$$\Theta_{vib} \equiv \frac{h\nu}{k_B} = \frac{2\varepsilon_0}{k_B} \quad (13.3.26)$$

Es folgt

$$\begin{aligned}
 C_V^{vib} &= \left( \frac{\partial U_{vib}}{\partial T} \right)_{V,N} = -\frac{N h \nu}{\left( e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 \right)^2} \left\{ e^{\frac{h\nu}{k_B T}} \left( -\frac{h\nu}{k_B T^2} \right) \right\} \\
 C_V^{vib} &= \frac{N h^2 \nu^2}{k_B T^2} \frac{e^{\frac{h\nu}{k_B T}}}{\left( e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 \right)^2}
 \end{aligned} \quad (13.3.27)$$

Für  $T \ll \Theta_{vib}$  ist  $\frac{h\nu}{k_B T} \gg 1$ . Somit

$$C_V^{vib} \simeq \frac{N h^2 \nu^2}{k_B T^2} e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}$$

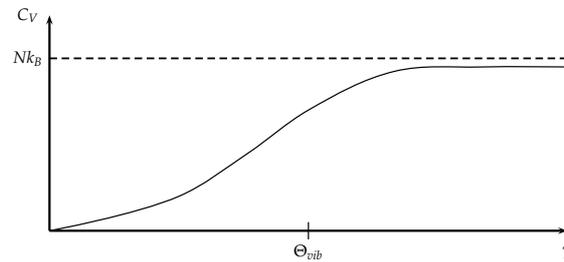
und für  $T \gg \Theta_{vib}$  folgt  $\frac{h\nu}{k_B T} \ll 1$ ,  $\frac{e^{\frac{h\nu}{k_B T}}}{\left( e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 \right)^2} \simeq \frac{k_B^2 T^2}{h^2 \nu^2}$ . Somit gilt  $C_V^{vib} \simeq N k_B$ , also

$$C_V^{vib} \simeq \begin{cases} \frac{N h^2 \nu^2}{k_B T^2} e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} & \text{für } T \ll \Theta_{vib} = \frac{h\nu}{k_B} \\ N k_B & \text{für } T \gg \Theta_{vib} \end{cases} \quad (13.3.28)$$

$C_V^{vib}$  erfüllt also auch den 3. Hauptsatz aufgrund der Energiequantelung. Für hohe Temperaturen gilt wieder der Gleichverteilungssatz für  $f = 2$ .

## Kapitel 13 Phononengas

---



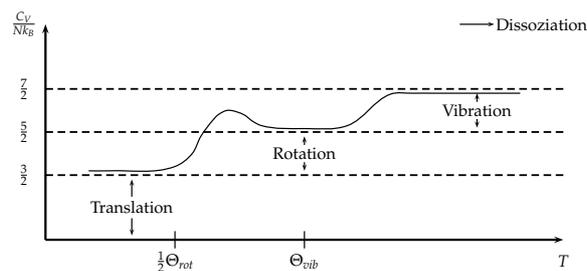
Da  $F_{vib}$  volumenunabhängig ist, hat auch der Vibrationsanteil keinen Einfluss auf die Zustandsgleichung des Gases.

$\Theta_{vib}$  liegt fast durchweg weit über der Zimmertemperatur: z. B.

$J_2$ : 310K	$Cl_2$ : 810K	$O_2$ : 2270K
$N_2$ : 3380K	$HCl$ : 4140K	$H_2$ : 6340K

Bei Zimmertemperatur ist der Vibrationsfreiheitsgrad praktisch immer eingefroren. Er kommt erst bei einigen tausend Kelvin zu Geltung.

In einem 2-atomigen Molekülgas gibt es 3 Freiheitsgrade der Translation, 2 Freiheitsgrade der Rotation und einen doppelt zu zählenden Schwingungsfreiheitsgrad ( $E = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2 x^2$ ; kinetische und potentielle Energie liefern je  $\frac{1}{2}k_B T$ ). Nach dem klassischen Gleichverteilungssatz ergibt sich die klassische spezifische Wärme zu  $\frac{C_V}{Nk_B} = \frac{7}{2}$ , wie es experimentell für hohe Temperaturen gefunden wird. Insgesamt ergibt sich folgendes Bild des Temperaturverlaufs der spezifischen Wärme



Die Kurve ist nicht bis zur Temperatur  $T = 0$  gezeichnet, da dort die Näherung des klassischen idealen Gases nicht mehr zutrifft.

## 13.4 Spezifische Wärme der Festkörper: Einstein-Modell

Beim einfachen Einstein-Modell des Festkörperkristalls wird angenommen, dass der Kristall aus  $N$  *ungekoppelten* 3-dimensionalen isotropen Oszillatoren gleicher Frequenz besteht gemäß (13.2.3). Beim *ungequantelten* Oszillator ergaben dessen 6 Freiheitsgrade für die spezifische Wärme das Gesetz von Dulong-Petit  $C_V = 3R$ .

Quantenmechanisch gesehen, haben wir  $3N$  lineare harmonische Oszillatoren der Frequenz  $\nu (= \frac{\omega}{2\pi})$  mit dem Energiespektrum

$$\varepsilon_n = h\nu\left(\frac{1}{2} + n\right), n = 0, 1, 2, \dots \quad (13.4.1)$$

Wir wenden die nicht korrigierte Maxwell-Boltzmann-Statistik an, weil die Atome im Kristall ortsgebunden sind und wir sie durch ihre Lage unterscheiden können. Damit folgt für den Kristall mit Gleichung (13.3.22)

$$Z_{vib} = z_{vib}^{3N} = \left( e^{-\frac{h\nu}{2k_B T}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}} \right)^{3N} = \left( \frac{e^{-\frac{h\nu}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \right)^{3N} \quad (13.4.2)$$

Damit

$$\begin{aligned} F_{vib} &= -k_B T \ln Z_{vib} = -3Nk_B T \ln \frac{e^{-\frac{h\nu}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \\ &= -3Nk_B T \left[ -\frac{h\nu}{2k_B T} - \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \right) \right] \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich

$$F_{vib} = \frac{3}{2}Nh\nu + 3Nk_B T \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \right) \quad (13.4.3)$$

und, mit analoger Rechnung,

$$U_{vib} = 3N \frac{h\nu}{2} + \frac{3Nh\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad (13.4.4)$$

$$C_V^{vib} = 3R \left( \frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{k_B T}}}{\left( e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 \right)^2} \simeq \begin{cases} 3R \left( \frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} & \text{für } T \ll \Theta_{vib} \\ 3R & \text{für } T \gg \Theta_{vib} \end{cases} \quad (13.4.5)$$

Für  $C_V$  gilt nun der 3. Hauptsatz und  $C_V$  fällt mit sinkender Temperatur gegen Null ab! Bei tiefen Temperaturen stellt man eine Abweichung von den gemessenen Werten fest: das Einstein  $C_V$  fällt zu stark gegen Null ab. Das verbesserte Modell von Debye führt zur besseren Übereinstimmung mit den Messungen.

## 13.5 Debye-Modell des Festkörpers

Debye verbesserte das Einstein-Modell, indem er den Kristall als ein System *gekoppelter* Oszillatoren behandelte. Der für die spezifische Wärme maßgebende Anteil der Hamilton-Funktion des Kristalls lautet dann

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^{3N} p_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} A_{ij} q_i q_j \quad (13.5.1)$$

wobei  $q_i$  die Auslenkung der Gitterionen aus ihren Ruhelagen sind.

Die Hamiltonfunktion (13.5.1) kann durch eine geeignete Koordinatentransformation in eine Summe separierter Terme, welche jeweils nur von einem Koordinatenpaar  $(Q_i, P_i)$  (Normalkoordinaten) abhängen, umgewandelt werden:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{1}{2} P_i^2 + \frac{\omega_i^2}{2} Q_i^2 \right) \quad (13.5.2)$$

Die Hamiltonschen Gleichungen

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial H}{\partial P_i}, \quad \dot{P}_i = -\frac{\partial H}{\partial Q_i}$$

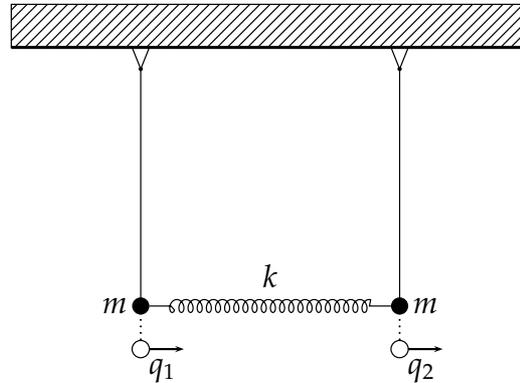
ergeben dann

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial P_i} = P_i &\Rightarrow \dot{Q}_i = P_i \\ \frac{\partial H}{\partial Q_i} = \omega_i^2 Q_i &\Rightarrow \dot{P}_i = -\omega_i^2 Q_i \\ \ddot{Q}_i + \omega_i^2 Q_i &= 0 \end{aligned} \quad (13.5.3)$$

Die Normalkoordinaten  $(Q_i, P_i)$  sind keine physikalischen Koordinaten bzw. Impulse im herkömmlichen Sinn, sondern Linearkombinationen der ursprünglichen Koordinaten. Illustrieren werden wir dies nun an einem einfachen Beispiel eines gekoppelten Fadenpendels.

### 13.5.1 Gekoppeltes Fadenpendel

2 gleiche Fadenpendel mit der Masse  $m$  besitzen im ungekoppelten Zustand die Eigenfrequenz  $\omega_0$ .



Wie lauten die Normalkoordinaten und die Hauptschwingungen, wenn beide Pendel über eine Feder mit der Federkonstanten  $k$  miteinander verbunden sind?

$q_1$  und  $q_2$  bezeichnen die Auslenkungen der Massen von ihren Ruhelagen:  
Die Bewegungsgleichungen der gekoppelten Pendel sind dann

$$\frac{d^2 q_1}{dt^2} + \omega_0^2 q_1 + \frac{k}{m}(q_1 - q_2) = 0 \quad (13.5.4)$$

$$\frac{d^2 q_2}{dt^2} + \omega_0^2 q_2 + \frac{k}{m}(q_2 - q_1) = 0 \quad (13.5.5)$$

Addition der Gleichungen (13.5.4) und (13.5.5) führt auf:

$$\frac{d^2(q_1 + q_2)}{dt^2} + \omega_0^2(q_1 + q_2) = 0 \quad (13.5.6)$$

Subtraktion auf:

$$\frac{d^2(q_1 - q_2)}{dt^2} + \left(\omega_0^2 + \frac{2k}{m}\right)(q_1 - q_2) = 0 \quad (13.5.7)$$

Als Normalkoordinaten bieten sich an:

$$Q_1 \equiv q_1 + q_2 \quad , \quad Q_2 \equiv q_1 - q_2 \quad (13.5.8)$$

Es gelten dann die *entkoppelten* Gleichungen

$$\ddot{Q}_1 + \omega_1^2 Q_1 = 0 \quad \text{mit } \omega_1 = \omega_0 \quad (13.5.9)$$

$$\ddot{Q}_2 + \omega_2^2 Q_2 = 0 \quad \text{mit } \omega_2 = \sqrt{\omega_0^2 + \frac{2k}{m}} \quad (13.5.10)$$

Im allgemeinen überlagern sich beide Hauptschwingungen mit  $\omega_1$  und  $\omega_2$ . Wie dies geschieht, hängt von der Anfangsbedingung ab.

Dabei besteht auch die Möglichkeit, dass nur die 1. oder 2. Hauptschwingung allein angeregt ist:

z. B.  $Q_2 = 0 \Rightarrow q_1 = q_2$  gleichphasig

z. B.  $Q_1 = 0 \Rightarrow q_1 = -q_2$  gegenphasig

Die beiden Pendel schwingen dann mit gleicher oder entgegengesetzter Phase.

### 13.5.2 Debye-Gesetz

Die Gleichungen (13.5.2)-(13.5.3) beschreiben den linearen harmonischen Oszillator der Eigenfrequenz  $\nu_i = \frac{\omega_i}{2\pi}$  mit den quantenmechanischen Energieniveaus

$$\varepsilon_i = \hbar\omega_i\left(\frac{1}{2} + n_i\right) = h\nu_i\left(\frac{1}{2} + n_i\right) \quad , \quad n_i = 0,1,2,3,\dots, i = 1,2,\dots,3N \quad (13.5.11)$$

Die Energiequanten  $h\nu_i$ , welche den Schallschwingungen des Festkörperkristalls entsprechen, nennt man *Phononen* (in Analogie zu Photonen). Es gibt im Kristall, der aus  $N$  Atomen besteht, den Freiheitsgraden der Bewegung entsprechend,  $3N$  verschiedene Typen von Phononen (Hauptschwingungen oder auch Moden genannt) mit den charakteristischen Frequenzen  $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_i, \dots, \nu_{3N}$ .

Der Mikrozustand des Systems ist durch den Satz der  $n_i (i = 1, \dots, 3N)$  gegeben, der angibt, wieviele Phononen in jeder Hauptschwingung  $i$  vorkommen. Damit berechnen wir die Energie des Kristalls

$$E_{n_1 \dots n_{3N}} = \sum_{i=1}^{3N} h\nu_i \left(\frac{1}{2} + n_i\right) \quad (13.5.12)$$

Für die kanonische Zustandssumme erhalten wir dann

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_{\text{alle Sätze der } n_i} e^{-\frac{E_{n_1 \dots n_{3N}}}{k_B T}} = \sum_{\text{alle Sätze der } n_i} \exp \left[ - \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{k_B T} \left( \frac{1}{2} + n_i \right) \right] \\
 &= \exp \left[ - \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{2k_B T} \right] z_1 z_2 \dots z_{3N} \\
 &= \exp \left[ - \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{2k_B T} \right] \prod_{i=1}^{3N} z_i
 \end{aligned} \tag{13.5.13}$$

mit der geometrischen Reihe

$$z_i = \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T} n_i} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}}} \tag{13.5.14}$$

Für die freie Energie folgt

$$F = -k_B T \ln Z = \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{2} + k_B T \sum_{i=1}^{3N} \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}} \right) \tag{13.5.15}$$

Somit erhalten wir für die innere Energie

$$\begin{aligned}
 U &= F + TS = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \\
 \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} &= k_B \sum_{i=1}^{3N} \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}} \right) + k_B T \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}}} \left( 0 - e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}} \frac{h\nu_i}{k_B T^2} \right) \\
 T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} &= k_B T \sum_{i=1}^{3N} \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}} \right) - \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}}} \\
 \Rightarrow U &= \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{2} + k_B T \sum_{i=1}^{3N} \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}} \right) - k_B T \sum_{i=1}^{3N} \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}} \right) + \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{e^{\frac{h\nu_i}{k_B T}} - 1} \\
 U &= U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{e^{\frac{h\nu_i}{k_B T}} - 1}
 \end{aligned} \tag{13.5.16}$$

mit

$$U_0 = \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{2} \quad (13.5.17)$$

Im Grenzfall  $V \rightarrow \infty$  werden die diskreten Werte  $\nu_i$  kontinuierlich, sie reichen dann von Null bis zu einer oberen Grenze  $\nu_D$ . Diese obere Grenze  $\nu_D$  ist durch die Anzahl der Freiheitsgrade  $3N$  des  $N$ -atomigen Kristalls bestimmt. Die Summation über alle Schwingungen ergibt daher

$$3N = \sum_{i=1}^{3N} 1 \quad (13.5.18)$$

Der Summationsindex  $i$  ist für Kristalle bestimmt durch (1) die Schwingungsrichtung (Amplitude)  $\sigma$  der Welle (zwei transversale und eine longitudinale Schwingungsrichtung, d. h.  $\sigma = 1,2,3$ ), also ähnlich zur Polarisation bei Photonen, und (2) durch den Ausbreitungsvektor  $\vec{k}$ . Also  $i = (\sigma, \vec{k})$ . Die Gleichung (13.5.18) führt im kontinuierlichen Fall zu der oberen Grenze  $\nu_D$ . Debye machte dabei drei Annahmen über die Wellengeschwindigkeit der Phononen:

**1. Annahme:** Die Wellengeschwindigkeit der Phononen  $c$ , d. h. die Schallgeschwindigkeit, ist von der Schwingungsrichtung unabhängig, d. h.  $\omega = kc$  mit  $k = |\vec{k}|$ . Die  $\sigma$ -te Komponente der Schallwelle  $\vec{a}e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}$  hat die Amplitude  $a_\sigma$  in  $\sigma$ -Richtung.

**2. Annahme:**  $c$  ist von  $\omega$  unabhängig, d. h. nicht-dispersive Wellen.

**3. Annahme:** Transversale und longitudinale Wellen haben die gleiche obere Frequenzgrenze  $\nu_D$ .

Also nur  $c$  und  $\nu_D$  sind gitterspezifisch. Sehr vereinfachend z. B.  $\omega = ck$  stimmt sicher nicht mehr, wenn  $\frac{1}{k}$  in Größenordnung der Atomabstände kommt!

Wegen der periodischen Randbedingungen des Kristalls ist Ausbreitungsvektor  $\vec{k}$  gegeben durch

$$k_\alpha = \frac{2\pi}{V^{1/3}} j_\alpha \quad , \quad j_\alpha = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \alpha = 1,2,3 \quad (\text{für Quader mit } V = L^3) \quad (13.5.19)$$

Für  $V \rightarrow \infty$  werden  $k$  und damit  $\omega = 2\pi\nu$  kontinuierlich: Gleichungen (13.5.18)-(13.5.19) ergeben dann mit

$$1 = \underbrace{\Delta j_1}_1 \underbrace{\Delta j_2}_1 \underbrace{\Delta j_3}_1 = \frac{V}{(2\pi)^3} \Delta k_1 \Delta k_2 \Delta k_3 \quad (13.5.20)$$

und mit Kugelkoordinaten für  $\vec{k}$  erhalten wird

$$3N = \sum_{i=1}^{3N} 1 = \sum_{\sigma=1}^3 \sum_{j_1, j_2, j_3} 1 = 3 \sum_{k_1, k_2, k_3} \frac{V}{(2\pi)^3} \Delta k_1 \Delta k_2 \Delta k_3 \approx 3V \int_{k \leq k_D} \frac{1}{(2\pi)^3} d^3k = \frac{3V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_D} 4\pi k^2 dk \quad (13.5.21)$$

Mit  $\omega = ck$  und  $\omega = 2\pi\nu$  folgt  $k = \frac{2\pi}{c}\nu$ , sodass  $dk = \frac{2\pi}{c} d\nu$

$$3N = \frac{3V}{(2\pi)^3} 4\pi \cdot \frac{(2\pi)^2 \cdot 2\pi}{c^3} \int_0^{\nu_D} \nu^2 d\nu = \frac{12\pi V}{c^3} \int_0^{\nu_D} \nu^2 d\nu = \int_0^{\nu_D} D(\nu) d\nu = \frac{4\pi V}{c^3} \nu_D^3 \quad (13.5.22)$$

wobei

$$D(\nu) d\nu \equiv \frac{12\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (13.5.23)$$

die Anzahl der Hauptschwingungen im Intervall  $[\nu_D, \nu_D + \nu_D]$  bezeichnet. Außerdem ist

$$k_D \equiv \frac{2\pi}{c} \nu_D \quad (13.5.24)$$

Aus Gleichung (13.5.22) folgt

$$\nu_D = \left( \frac{3N}{4\pi V} \right)^{\frac{1}{3}} c \quad (13.5.25)$$

für die Frequenzgrenze.

Ähnlich zu (13.5.21) können wir im kontinuierlichen Fall jede Summe über  $i$  ersetzen durch:

$$\sum_{i=1}^{3N} \dots \rightarrow \int_0^{\nu_D} d\nu D(\nu) = \frac{12\pi V}{c^3} \int_0^{\nu_D} d\nu \nu^2 \dots \quad (13.5.26)$$

Mit dieser Vorschrift folgt für Gleichung (13.5.16)

$$U = U_0 + \frac{12\pi V}{c^3} \int_0^{\nu_D} \frac{h\nu^3 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad (13.5.27)$$

## Kapitel 13 Phononengas

---

Aus (13.5.22) folgt  $12\pi V = \frac{9Nc^3}{v_D^3} \Rightarrow$

$$U = U_0 + 3N \frac{3}{v_D^3} \int_0^{v_D} dv \frac{hv^3}{e^{\frac{hv}{k_B T}} - 1} \quad (13.5.28)$$

Wir substituieren  $x = \frac{hv}{k_B T} \Rightarrow v = \frac{k_B T}{h} x$  und definieren die „Debye-Temperatur“

$$\Theta_D \equiv \frac{hv_D}{k_B} \quad (13.5.29)$$

über

$$x_D \equiv \frac{hv_D}{k_B T} = \frac{\Theta_D}{T} \quad (13.5.30)$$

$$\begin{aligned} dv v^3 &= \left(\frac{k_B T}{h}\right)^4 x^3 dx \\ \Rightarrow U &= U_0 + 3N \frac{3}{v_D^3} \left(\frac{k_B T}{h}\right)^4 h \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \\ U &= U_0 + 3N k_B T \cdot \frac{3}{x_D^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \end{aligned}$$

Wir definieren die „Debye-Funktion“

$$D(x_D) \equiv \frac{3}{x_D^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (13.5.31)$$

Es folgt für die innere Energie des Kristalls

$$U = U_0 + 3N k_B T D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \quad (13.5.32)$$

Debye-Funktion für  $x_D \ll 1$ :

$$D(x_D \ll 1) \simeq \frac{3}{x_D^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{x} = \frac{3}{x_D^3} \cdot \frac{x_D^3}{3} = 1$$

Debye-Funktion für  $x_D \gg 1$ :

$$D(x_D \gg 1) \approx \frac{3}{x_D^3} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{3}{x_D^3} \Gamma(4) \zeta(4) = \frac{3}{x_D^3} \frac{\pi^4}{15} = \frac{\pi^4}{5x_D^3}$$

also

$$D(x_D) \approx \begin{cases} \frac{\pi^4}{5x_D^3} & \text{für } x_D \gg 1 \\ 1 - \frac{3}{8}x_D & \text{für } x_D \ll 1 \end{cases} \quad (13.5.33)$$

Es folgt

$$U \approx \begin{cases} U_0 + \frac{3\pi^4}{5} k_B N \frac{T^4}{\Theta_D^3} & \text{für } T \ll \Theta_D \\ U_0 + 3k_B N T & \text{für } T \gg \Theta_D \end{cases} \quad (13.5.34)$$

und für die spezifische Wärme:

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \begin{cases} \frac{12\pi^4}{5} k_B N \frac{T^3}{\Theta_D^3} & \text{für } T \ll \Theta_D \\ 3k_B N & \text{für } T \gg \Theta_D \end{cases} \quad (13.5.35)$$

$$\Rightarrow C_V^{\text{mol}} = \begin{cases} \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 & \text{für } T \ll \Theta_D \\ 3R & \text{für } T \gg \Theta_D \end{cases} \quad (13.5.36)$$

Für hohe Temperaturen ergibt sich wieder das Dulong-Petit-Gesetz. Bei kleinen Temperaturen folgt das berühmte, klassisch unverstandene Debyesche  $T^3$ -Gesetz! Dies ist ein spektakulärer Erfolg der Quantenstatistik! Insbesondere ist der 3. Hauptsatz erfüllt! Gleichung (13.5.28) zeigt, dass wir die Phononen als ideales Bosegas mit  $\mu = 0$  auffassen dürfen. Dies ist sofort klar weil:

1. die harmonischen Oszillatoren können jede Zahl von Quanten (Phononen) enthalten  $\rightarrow$  Bose-Statistik
2. chemische Potential  $\mu$  ist wie beim Photonengas Null, da hier ebenfalls die Anzahl der Phononen nicht beliebig vorgegeben werden kann. Sie stellt sich vielmehr bei gegebener Temperatur im Gleichgewicht von selbst ein.  $\mu$  ist hier das chemische Potential der Phononenzahl, also kein Bezug zur atomaren Teilchenzahl  $N$  im Kristall.



---

---

## Kapitel 14

# Magnetische und elektrische Eigenschaften der Materie

---

---

Bringt man Materie in ein magnetisches (elektrisches) Feld, so entsteht eine makroskopische Magnetisierung (Polarisation). Dabei spielen die beiden folgenden Effekte eine Rolle:

1. Schon vorhandene Dipolmomente (permanente Dipolmomente) werden im äußeren Feld ausgerichtet. Dies führt zum temperaturabhängigen *Paramagnetismus* bzw. dem entsprechenden elektrischen Analogon, der *Orientierungspolarisation*.
2. Äußere Felder können Dipolmomente induzieren: ein elektrisches Feld kann die Schwerpunkte positiver und negativer Ladungen in Atomen und Molekülen gegeneinander verschieben und so elektrische Dipole erzeugen oder verändern. Magnetische Felder ändern die Elektronenzustände, insbesondere deren Bahndrehimpuls; damit verknüpft ist eine Änderung der atomaren magnetischen Momente: *Diamagnetismus*

Das an einem atomaren Moment angreifende Feld setzt sich zusammen aus dem *äußeren Feld* und dem von den *atomaren Momenten* der Umgebung *erzeugten Feld*. Letzteres ist essentiell für den *Ferromagnetismus*. Das äußere Feld bewirkt Para- und Diamagnetismus.

Im folgenden untersuchen wir einige einfache Fälle, wobei wir dabei zeitlich und räumlich konstante Felder voraussetzen.

## 14.1 Definitionen

Als Betrag der Magnetisierung definieren wir

$$M = |\vec{M}| \equiv - \left\langle \frac{\partial H}{\partial B} \right\rangle, \quad B = |\vec{B}| \quad (14.1.1)$$

wobei die Feldstärke  $B$  als klassische Größe in den Hamilton-Operator  $H$  des Systems bei Anwesenheit des äußeren Feldes eingeht. Diese Definition ist plausibel, da  $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$  die Energie des magnetischen Moment  $\vec{\mu}$  im Feld  $\vec{B}$  darstellt.

Entsprechend definiert man

$$P \equiv - \left\langle \frac{\partial H}{\partial E_l} \right\rangle \quad (14.1.2)$$

für den Betrag der Polarisation.  $E_l = |\vec{E}_l|$  ist der Betrag des elektrischen Feldes.

## 14.2 Theorem von Bohr-van Leeuwen

Im Rahmen einer streng klassischen Theorie ist die Magnetisierung stets Null.

**Beweis:** Die Hamilton-Funktion geladener Teilchen im Magnetfeld lautet

$$H(\vec{q}, \vec{p}) = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2m_j} \left( \vec{p}_j - \frac{e_j}{c} \vec{A}(\vec{q}) \right)^2 + H_1(\vec{q}), \quad (14.2.1)$$

wobei  $H_1$  den Magnetfeld-unabhängigen Anteil bezeichnet und  $\vec{B} = \text{rot } \vec{A}$ .

Mit der kanonischen Zustandssumme  $Z_N$  folgt für die Magnetisierung (14.1.1)

$$M = \frac{\int \int d^{3N}q \, d^{3N}p \, M e^{-\frac{H(\vec{q}, \vec{p})}{k_B T}}}{\int \int d^{3N}q \, d^{3N}p \, e^{-\frac{H(\vec{q}, \vec{p})}{k_B T}}} = \frac{k_B T}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial B}$$

Mit (14.2.1) folgt für die Zustandssumme

$$Z_N(T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int d^3q_1 \dots d^3q_N \exp\left(-\frac{H_1(\vec{q})}{k_B T}\right) \cdot \prod_{j=1}^N \int d^3p_j \exp\left[-\frac{1}{2m_j k_B T} \left(\vec{p}_j - \frac{e_j}{c} \vec{A}\right)^2\right]$$

Bei der Substitution  $\vec{u}_j = \vec{p}_j - \frac{e_j}{c} \vec{A}(\vec{q})$  ändern sich die Integrationsgrenzen ( $\pm\infty$ ) nicht und

$$\int d^3p_j \cdots = \int_{-\infty}^{\infty} dp_{j_x} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{j_y} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{j_z} \cdots = \int_{-\infty}^{\infty} du_{j_x} \int_{-\infty}^{\infty} du_{j_y} \int_{-\infty}^{\infty} du_{j_z} \cdots = \int d^3u_j$$

Für die Zustandssumme erhalten wir

$$Z_N(T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int d^3q_1 \dots d^3q_N \exp\left(-\frac{H_1(\vec{q})}{k_B T}\right) \cdot \prod_{j=1}^N \int d^3u_j \exp\left(-\frac{\vec{u}_j^2}{2m_j k_B T}\right)$$

unabhängig von  $B$  obwohl  $\vec{B} \neq 0$ . Es folgt  $\frac{\partial Z_N}{\partial B} = 0$  und  $M = 0$ . Q.E.D.

Magnetismus ist ein quantenmechanischer Effekt.  
Streng klassisch ist das resultierende magnetische Gesamtmoment stets Null.

## 14.3 Paramagnetismus

### 14.3.1 Spin $\frac{1}{2}$ -Teilchen

Wir betrachten zunächst einen Stoff, der  $N_0$  magnetische Atome pro Volumeneinheit enthält und der sich in einem äußeren Magnetfeld  $\vec{B}$  befindet. Jedes Atom habe den Spin  $\frac{1}{2}$ , der einem ungepaarten Elektron entspricht, sowie ein inneres magnetisches Moment  $\mu$ .

Das magnetische Moment eines jeden Atoms kann parallel oder antiparallel zum äußeren Feld ausgerichtet sein. Wir berechnen das mittlere magnetische Moment  $\bar{\mu}_B$  in Richtung von  $\vec{B}$  eines solchen Atoms bei der Temperatur  $T$ . Die Wechselwirkung unter den Atomen wird vernachlässigt.

Bei parallelem Spin zu  $\vec{B}$  ist die magnetische Energie des Atoms

$$\varepsilon_+ = -\mu B \tag{14.3.1}$$

bei antiparallelem Spin folgt

$$\varepsilon_- = \mu B \tag{14.3.2}$$

Im Falle von (14.3.1) gilt für die Wahrscheinlichkeit, ein Atom in diesem Zustand vorzufinden:

$$P_+ = Ce^{-\frac{\varepsilon_+}{k_B T}} = Ce^{\frac{\mu B}{k_B T}} \quad (14.3.3)$$

Für den Fall (14.3.2) folgt analog

$$P_- = Ce^{-\frac{\varepsilon_-}{k_B T}} = Ce^{-\frac{\mu B}{k_B T}} \quad (14.3.4)$$

Der (+)-Zustand ist wahrscheinlicher, also muss das mittlere magnetische Moment  $\bar{\mu}_B$  in die Richtung des äußeren Feldes  $\vec{B}$  zeigen. Der wesentliche Parameter ist der Quotient aus magnetischer und thermischer Energie

$$y = \frac{\mu B}{k_B T} \quad (14.3.5)$$

Für den Mittelwert  $\bar{\mu}_B$  gilt

$$\bar{\mu}_B = \frac{P_+ \mu + P_- (-\mu)}{P_+ + P_-} = \mu \frac{e^{\frac{\mu B}{k_B T}} - e^{-\frac{\mu B}{k_B T}}}{e^{\frac{\mu B}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu B}{k_B T}}} = \mu \tanh \frac{\mu B}{k_B T} = \mu \tanh y(\mu) \quad (14.3.6)$$

Die Magnetisierung  $M$ , das mittlere Moment pro Volumeneinheit, ist dann in der Richtung von  $\vec{B}$  gegeben durch

$$M = N_0 \bar{\mu}_B \quad (14.3.7)$$

Wir benutzen  $\tanh(y \ll 1) \simeq y$  und  $\tanh(y \gg 1) \simeq 1$ , sodass

$$\bar{\mu}_B \simeq \frac{\mu^2 B}{k_B T} \quad \text{für hohe Temperaturen } T \gg \frac{\mu B}{k_B} \quad (14.3.8)$$

und

$$\bar{\mu}_B \simeq \mu \quad \text{für niedrige Temperaturen } T \ll \frac{\mu B}{k_B} \quad (14.3.9)$$

Im Hochtemperaturfall (14.3.8) folgt

$$M = \chi B \quad (14.3.10)$$

mit magnetischer Suszeptibilität

$$\chi = \frac{N_0 \mu^2}{k_B T} \quad (14.3.11)$$

unabhängig von  $B$ . Die Abhängigkeit  $\chi \propto \frac{1}{T}$  für hohe Temperaturen ist das *Curie-Gesetz*. Im Niedertemperaturfall (14.3.9) haben wir

$$M \simeq N_0 \mu \quad (14.3.12)$$

unabhängig vom äußeren Magnetfeld  $B$ . Dies ist das Maximum der Magnetisierung, die eine Substanz aufzeigen kann und entspricht der Sättigung.

### 14.3.2 Beliebige Spins

Wir verallgemeinern unsere Untersuchung auf den Fall beliebiger Spins. Das äußere Magnetfeld zeige in  $z$ -Richtung und unser System bestehe aus  $N$  nicht-wechselwirkenden Atomen in einer Substanz der absoluten Temperatur  $T$ .

Die magnetische Energie eines Atoms ist dann gegeben durch

$$\varepsilon = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad , \quad (14.3.13)$$

wobei das magnetische Moment  $\vec{\mu}$  des Atoms proportional zum Gesamtdrehimpuls  $\hbar \vec{j}$  des Atoms ist (siehe Quantenmechanikvorlesung/Kapitel 8.4):

$$\vec{\mu} = g \mu_0 \vec{j} \quad (14.3.14)$$

mit dem Bohrschen Magneton

$$\mu_0 = \frac{e \hbar}{2 m_e c} \quad (14.3.15)$$

Der  $g$ -Faktor des Atoms oder der Lande-Faktor  $g$  ist eine Zahl der Größenordnung 1 und hängt von den Quantenzahlen  $l$ ,  $s$  und  $j$  ab. Für ein einzelnes Elektron ist  $g = 2$ .

Das Magnetfeld  $\vec{B}$  ist die lokale magnetische Feldstärke; wir nehmen an, dass diese gleich dem äußeren Feld ist und vernachlässigen das von den anderen Atomen generierte Magnetfeld. Wir erhalten somit aus (14.3.13) und (14.3.14)

$$\varepsilon = -g \mu_0 \vec{j} \cdot \vec{B} = -g \mu_0 j_z B \quad (14.3.16)$$

Aus der Quantenmechanik wissen wir  $j_z = m$  mit  $-j \leq m \leq j$ .  $m$  kann damit  $(2j+1)$ -Werte annehmen. Für die möglichen magnetischen Energien gilt dann

$$\varepsilon = \varepsilon_m = -g \mu_0 B m \quad , \quad -j \leq m \leq j \quad (14.3.17)$$

## Kapitel 14 Magnetische und elektrische Eigenschaften der Materie

---

Die Wahrscheinlichkeit  $P_m$ , dass sich ein Atom im Zustand  $m$  befindet, ist proportional zu

$$P_m \propto e^{-\frac{\epsilon_m}{k_B T}} = e^{-\frac{g\mu_0 B m}{k_B T}} \quad (14.3.18)$$

In diesem Zustand ist die z-Komponente des magnetischen Moments  $\mu_z = g\mu_0 m$ .

Die mittlere z-Komponente des magnetischen Moments ist deshalb

$$\bar{\mu}_z = \frac{\sum_{m=-j}^j g\mu_0 m e^{-\frac{g\mu_0 B m}{k_B T}}}{\sum_{m=-j}^j e^{-\frac{g\mu_0 B m}{k_B T}}} \quad (14.3.19)$$

Der Zähler kann ausgedrückt werden also

$$\sum_{m=-j}^j g\mu_0 m e^{-\frac{g\mu_0 B m}{k_B T}} = k_B T \frac{\partial Z}{\partial B}$$

mit der Verteilungsfunktion  $Z$  der Einzelatome

$$Z = \sum_{m=-j}^j e^{-\frac{g\mu_0 B m}{k_B T}} \quad (14.3.20)$$

Es ist also

$$\bar{\mu}_z = \frac{k_B T}{Z} \frac{\partial Z}{\partial B} = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial B} \quad (14.3.21)$$

Zur Berechnung von  $Z$  führen wir wieder das Verhältnis von magnetischer zu thermischer Energie ein:

$$\eta \equiv \frac{g\mu_0 B}{k_B T} \quad (14.3.22)$$

Damit gilt dann

$$Z = \sum_{m=-j}^j e^{\eta m} = e^{-\eta j} + e^{-\eta(j-1)} + \dots + e^{\eta j} \quad (14.3.23)$$

Diese geometrische Reihe ist leicht aufzusummieren. Haben wir die geometrische Reihe

$$S = a + af + af^2 + \dots + af^n \quad (14.3.24)$$

vorliegen mit dem Faktor  $f$ , so multiplizieren wir (14.3.24) mit  $f$ :

$$fS = af + af^2 + \dots + af^{n+1} \quad (14.3.25)$$

Wir subtrahieren (14.3.25) und (14.3.24):

$$(1 - f)S = a - af^{n+1}$$

und damit

$$S = a \frac{1 - f^{n+1}}{1 - f} \quad (14.3.26)$$

Mit  $a = e^{-\eta j}$  und  $f = e^\eta$  bekommen wir für (14.3.23)

$$Z = e^{-\eta j} \frac{1 - e^{\eta(n+1)}}{1 - e^\eta} = \frac{e^{-\eta j} - e^{\eta(n+1-j)}}{1 - e^\eta}$$

Mit  $n = 2j$  finden wird

$$Z = \frac{e^{-\eta j} - e^{\eta(j+1)}}{1 - e^\eta} \quad (14.3.27)$$

Wir erweitern mit  $e^{-\frac{\eta}{2}}$ :

$$Z = \frac{e^{-\frac{\eta}{2}} e^{-\eta j} - e^{\eta(j+1)}}{e^{-\frac{\eta}{2}} (1 - e^\eta)} = \frac{e^{-\eta(j+\frac{1}{2})} - e^{\eta(j+\frac{1}{2})}}{e^{-\frac{\eta}{2}} - e^{\frac{\eta}{2}}} = \frac{\sinh(j + \frac{1}{2})\eta}{\sinh \frac{\eta}{2}} \quad (14.3.28)$$

mit  $\sinh x = \frac{1}{2}(e^x + e^{-x})$ . Für (14.3.21) brauchen wir

$$\ln Z = \ln \sinh(j + \frac{1}{2})\eta - \ln \sinh \frac{\eta}{2}$$

und

$$\bar{\mu}_Z = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial B} = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial B} \quad (14.3.29)$$

mit  $\frac{\partial \eta}{\partial B} = \frac{g\mu_0}{k_B T}$  nach (14.3.22).

Es folgt

$$\begin{aligned}
 \bar{\mu}_Z &= g\mu_0 \frac{\partial \ln Z}{\partial \eta} \\
 &= g\mu_0 \left[ \frac{\partial}{\partial \eta} \ln \sinh\left(j + \frac{1}{2}\right)\eta - \frac{\partial}{\partial \eta} \ln \sinh \frac{\eta}{2} \right] \\
 &= g\mu_0 \left[ \frac{1}{\sinh\left(j + \frac{1}{2}\right)\eta} \cdot \cosh\left(j + \frac{1}{2}\right)\eta \cdot \left(j + \frac{1}{2}\right) - \frac{1}{\sinh \frac{\eta}{2}} \cdot \cosh \frac{\eta}{2} \cdot \frac{1}{2} \right] \\
 &= g\mu_0 \left[ \frac{\left(j + \frac{1}{2}\right) \cosh\left(j + \frac{1}{2}\right)\eta}{\sinh\left(j + \frac{1}{2}\right)\eta} - \frac{1}{2} \frac{\cosh \frac{\eta}{2}}{\sinh \frac{\eta}{2}} \right]
 \end{aligned}$$

Lässt sich schreiben als

$$\bar{\mu}_Z = g\mu_0 j B_j(\eta) \quad (14.3.30)$$

mit Brillouin-Funktion

$$B_j(\eta) \equiv \frac{1}{j} \left[ \left(j + \frac{1}{2}\right) \coth\left(j + \frac{1}{2}\right)\eta - \frac{1}{2} \coth \frac{\eta}{2} \right] \quad (14.3.31)$$

mit

$$\coth y \equiv \frac{\cosh y}{\sinh y} = \frac{e^y + e^{-y}}{e^y - e^{-y}} \quad (14.3.32)$$

und den Grenzfällen  $\coth(y \gg 1) \simeq 1$  sowie  $\coth(y \ll 1) \simeq \frac{1}{y}$ .

Für  $\eta \gg 1$  folgt

$$B_j(\eta) \simeq \frac{1}{j} \left[ j + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right] = 1 \quad (14.3.33)$$

Für  $\eta \ll 1$  folgt

$$\begin{aligned}
 y \ll 1 \text{ bei 2. Ordnung: } e^y &\simeq 1 + y + \frac{y^2}{2} + \frac{y^3}{6}, e^{-y} \simeq 1 - y + \frac{y^2}{2} - \frac{y^3}{6} \\
 \Rightarrow \coth y &\simeq \frac{2 + y^2}{2y + \frac{y^3}{3}} \simeq \frac{2(1 + \frac{y^2}{2})}{2y(1 + \frac{y^2}{6})} \\
 &= \frac{1}{y} \left[ 1 + \frac{y^2}{2} \right] \left[ 1 - \frac{y^2}{6} \right] \simeq \frac{1}{y} \left[ 1 + \underbrace{\left( \frac{1}{2} - \frac{1}{6} \right)}_{\frac{3-1}{6} = \frac{2}{6}} \right] = \frac{1 + \frac{y^2}{3}}{y} \\
 \Rightarrow B_j(\eta \ll 1) &\simeq \frac{1}{j} \left[ \left( j + \frac{1}{2} \right) \frac{1 + \frac{1}{3} \left( j + \frac{1}{2} \right)^2 \eta^2}{\left( j + \frac{1}{2} \right) \eta} - \frac{1}{2} \frac{2}{\eta} \left( 1 + \frac{\eta^2}{3 \cdot 4} \right) \right] \\
 &= \frac{1}{\eta j} \left[ \underbrace{\chi + \frac{1}{3} \left( j + \frac{1}{2} \right)^2 \eta^2 - \chi - \frac{\eta^2}{12}}_{\left( \frac{1}{3} \left( j^2 + j + \frac{1}{4} \right) - \frac{1}{12} \right) \eta^2} \right] \\
 &= \frac{j+1}{3} \eta \tag{14.3.34}
 \end{aligned}$$

Wenn sich in der Volumeneinheit  $N$  Atome befinden, erhalten wir für die Magnetisierung, also das magnetische Moment pro Volumeneinheit

$$M_Z = N \bar{\mu}_Z = Ng\mu_0 j B_j(\eta) \tag{14.3.35}$$

Für hohe Temperaturen ( $\eta \ll 1$ ) finden wir wieder das Curie-Gesetz:

$$M_Z = \chi B \tag{14.3.36}$$

mit magnetischer Suszeptibilität

$$\begin{aligned}
 \chi &= Ng\mu_0 j \frac{j+1}{3} \frac{\eta}{B} = \frac{1}{3} Ng\mu_0 j(j+1) \frac{g\mu_0}{k_B T} \\
 &= N \frac{g^2 \mu_0^2 j(j+1)}{3k_B T} \propto \frac{1}{T} \tag{14.3.37}
 \end{aligned}$$

Für niedrige Temperaturen ( $\eta \gg 1$ ) finden wir wieder das Sättigungsverhalten

$$M_Z = Ng\mu_0 j \tag{14.3.38}$$

unabhängig von der Temperatur und dem Wert von  $B$ ! Hier besetzt die  $z$ -Komponente des magnetischen Moments jedes einzelnen Atoms ihren maximal möglichen Wert.

## 14.4 Ferromagnetismus

Wir betrachten einen Festkörper aus  $N$  Atomen, die in einem regulären Gitter angeordnet sind. Jedes Atom weist einen resultierenden Elektronenspin  $\vec{S}$  und damit ein entsprechendes magnetisches Moment  $\vec{\mu}$  auf mit dem Zusammenhang

$$\vec{\mu} = g\mu_0\vec{S}$$

wobei  $\mu_0$  das Bohrsche Magneton bezeichnet.

Für ein äußeres Magnetfeld  $\vec{B}_0 \parallel \vec{e}_z$  folgt für den Wechselwirkungs-Hamilton-Operator

$$H_{int} = - \sum_{j=1}^N \vec{\mu}_j \cdot \vec{B}_0 = -g\mu_0 \sum_{j=1}^N \vec{S}_j \cdot \vec{B}_0 = -g\mu_0 B_0 \sum_{j=1}^N S_{jz} \quad (14.4.1)$$

Bei Ferromagneten dominiert nun aber noch die Wechselwirkung der Atome untereinander, sodass es selbst bei Abwesenheit eines äußeren Felder  $B_0 = 0$  zu Magnetismus kommt (Ferromagnetismus).

Im realen Festkörper wechselwirken die Spins miteinander. Der wesentliche Beitrag ist dabei nicht die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung, sondern die Coulombwechselwirkung im Zusammenspiel mit der Austauschsymmetrie. Die *Austauschwechselwirkung* zwischen zwei Atomen  $j$  und  $k$  kann approximativ dargestellt werden durch das „Heisenberg-Modell“:

$$H_{jk} = -2J\vec{S}_j \cdot \vec{S}_k \quad (14.4.2)$$

wobei der Parameter  $J > 0$  ein Maß für die Stärke der Austauschwechselwirkung ist. Für parallele Spinstellungen  $\vec{S}_j \cdot \vec{S}_k > 0$  ist die Wechselwirkungsenergie (14.4.2) kleiner als für antiparallele Stellungen: die Austauschwechselwirkung favorisiert daher die parallele Spinorientierung der Atome. Da energetisch niedriger, kann dieser Zustand leichter angeregt werden.

Um die Rechnung zu vereinfachen, ersetzt man (14.4.2) durch den Ausdruck (sog. „Ising-Modell“)

$$H_{jk} \simeq -2JS_{jz}S_{kz} \quad (14.4.3)$$

und man erhält den Zusätzlichen (zu (14.4.1)) Wechselwirkungs-Hamilton-Operator

$$H' = -2J \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N S_{jz}S_{kz} \quad (14.4.4)$$

Die Selbstwechselwirkung  $j = k$  wird ausgeschlossen.  $J$  ist die Austauschkonstante für benachbarte Atome. Der Index  $k$  bezieht sich auf Atome in der Schale der nächsten Nachbarn, die das Atom  $j$  umgeben. Der Gesamt-Hamilton-Operator ist dann

$$H = H_{int} + H' = -g\mu_0 B_0 \sum_{j=1}^N S_{jz} + (-2J \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N S_{jz} S_{kz}) = \sum_{j=1}^N H_j \quad (14.4.5)$$

mit

$$H_j = -g\mu_0 B_0 S_{jz} - 2J S_{jz} \sum_{k=1}^N S_{kz} \quad (14.4.6)$$

Der letzte Term stellt die Wechselwirkung des Atoms  $j$  mit den nächsten Nachbarn dar.

### 14.4.1 Molekularfeld-Näherung

Wir greifen ein bestimmtes Atom  $j$  heraus, das wir das Zentralatom nennen. Dann ersetzen wir näherungsweise die Summe über die Nachbarn im 2. Term von (14.4.6) durch einen Mittelwert (Mean-field approximation)

$$2J \overline{\sum_{k=1}^N S_{kz}} = g\mu_0 B_m \quad (14.4.7)$$

$B_m$  muss die Dimension einer magnetischen Feldstärke haben und wird „molekulares“ oder „inneres Feld“ genannt. Damit folgt für (14.4.6)

$$H_j = -g\mu_0 (B_0 + B_m) S_{jz} \quad (14.4.8)$$

Die Wirkung der Nachbaratome ist also einfach durch das effektive Magnetfeld  $H_m$  ersetzt worden.

Die Energieniveaus des  $j$ -ten Zentralatoms im äußeren Feld  $B_0 + B_m$  lauten

$$E_m = -g\mu_0 (B_0 + B_m) m_s \quad (14.4.9)$$

mit

$$m_s = -s, -s + 1, \dots, s \quad (14.4.10)$$

Dies behandeln wir nun völlig analog zum Paramagnetismus – vergleiche (14.3.17). Wir erhalten für die mittlere  $z$ -Komponente des Spins des Zentralatoms

$$\bar{S}_{jz} = SB_s(\eta) \quad (14.4.11)$$

mit

$$\eta = \frac{g\mu_0}{k_B T} (B_0 + B_m) \quad (14.4.12)$$

und Brillouin-Funktion

$$B_s(\eta) = \frac{1}{s} \left[ \left( s + \frac{1}{2} \right) \coth \left( s + \frac{1}{2} \right) \eta - \frac{1}{2} \coth \frac{\eta}{2} \right] \quad (14.4.13)$$

Nun muss noch  $B_m$  selbstkonsistent bestimmt werden. Das Zentralatom  $j$  ist nicht von seinen Nachbaratomen ausgezeichnet. Jedes Nachbaratom könnte selbst wieder Zentralatom sind. Das Einsetzen von (14.4.11) in (14.4.7) ergibt die Selbstkonsistenz-Gleichung

$$2Jn\bar{S}_{jz} = 2JnSB_s(\eta) = g\mu_0 B_m \quad (14.4.14)$$

wobei  $\eta$  durch (14.4.12) mit  $B_m$  verknüpft ist. Nach (14.4.12)

$$B_m = \frac{k_B T}{g\mu_0} \eta - B_0 \quad (14.4.15)$$

$$\stackrel{(14.4.14)}{\Rightarrow} B_s(\eta) = \frac{g\mu_0}{2JnS} \left[ \frac{k_B T}{g\mu_0} \eta - B_0 \right]$$

$$B_s(\eta) = \frac{k_B T}{2nJS} \left( \eta - \frac{g\mu_0 B_0}{k_B T} \right) \quad (14.4.16)$$

Durch Lösen dieser Gleichung können  $\eta$  und über (14.4.15) dann  $B_m$  bestimmt werden.

In Kapitel 14.3 wurde die mittlere Magnetisierung berechnet zu

$$M_Z = N\bar{\mu}_Z = N_0 g\mu_0 J B_j(\eta) \quad (14.4.17)$$

Entsprechend gilt hier

$$M = g\mu_0 \sum_j \bar{S}_{jz} = N g\mu_0 S B_s(\eta) \quad (14.4.18)$$

### 14.4.2 Fall ohne äußeres Magnetfeld ( $B_0 = 0$ )

Für  $B_0 = 0$  erhalten wir für (14.4.16)

$$B_s(\eta) = \frac{k_B T}{2nJS} \eta \quad (14.4.19)$$

Eine Lösung ist immer durch  $\eta = 0$  festgelegt, dann verschwindet aber auch  $B_m$  nach (14.4.15).

Aber es kann noch eine weitere Lösung mit  $\eta \neq 0$  existieren. Die entspricht der spontanen Magnetisierung bei Abwesenheit eines äußeren Feldes. Dazu vergleichen wir die Steigung der Brillouin-Funktion  $B_s(\eta)$  mit der Steigung der Geraden

$$y(\eta) = \frac{k_B T}{2nJS} \eta \quad (14.4.20)$$

Die Steigung der Brillouin-Funktion am Ursprung muss größer sein als die der Geraden: dann gibt es einen zweiten Schnittpunkt, denn für große  $\eta$  flacht  $B_s(\eta)$  ab. Es muss gelten

$$\left[ \frac{dB_s}{d\eta} \right]_{\eta=0} > \frac{k_B T}{2nJS} \quad (14.4.21)$$

Mit (14.3.34)

$$B_s(\eta \ll 1) \simeq \frac{S+1}{3} \eta$$

folgt

$$\frac{1}{3}S + 1 > \frac{k_B T}{2nJS}$$

oder

$$T < T_C$$

mit

$$k_B T_C = \frac{2nJS(S+1)}{3} \quad (14.4.22)$$

$T_C$  ist die Curie-Temperatur, unterhalb derer Ferromagnetismus auftreten kann!

Für  $T \rightarrow 0$  geht nach (14.4.12)  $\eta \rightarrow \infty$  und  $B_s(\eta) \rightarrow 1$ . Nach (14.4.18) erhalten wir für die Magnetisierung

$$M \rightarrow Ng\mu_0 S \quad (14.4.23)$$

Das ist das magnetische Moment, für das alle Spins vollständig parallel orientiert sind.

### 14.4.3 Fall mit äußerem Magnetfeld ( $B_0 \neq 0$ )

Wir betrachten nun den Fall eines schwachen äußeren Magnetfeldes, wobei  $T$  knapp oberhalb  $T_C$  sein soll. In dieser Region ist  $\eta$  klein, sodass  $B_s(\eta) \approx \frac{S+1}{3}\eta$  gilt. Die Selbstkonsistenz-Gleichung (14.4.16) lautet dann

$$\frac{S+1}{3}\eta \approx \frac{k_B T}{2nJS} \left( \eta - \frac{g\mu_0 B_0}{k_B T} \right)$$

Wir lösen nach  $\eta$  auf

$$\begin{aligned} \eta \left[ \frac{k_B T}{2nJS} - \frac{S+1}{3} \right] &= \frac{g\mu_0}{2nJS} B_0 \quad | \cdot 2nJS \\ \Rightarrow \eta \left[ k_B T - \frac{S+1}{3} 2nJS \right] &= g\mu_0 B_0 \end{aligned} \tag{14.4.24}$$

Nach (14.4.22) ist

$$\begin{aligned} 2nJS \left( \frac{S+1}{3} \right) &= k_B T_C \\ \Rightarrow \eta &= \frac{g\mu_0 B_0}{k_B (T - T_C)} \end{aligned} \tag{14.4.25}$$

Für die mittlere Magnetisierung folgt nach (14.4.18)

$$M = \frac{1}{3}(S+1)\eta N_0 g\mu_0 S = \frac{1}{3} N g\mu_0 S(S+1)\eta = \frac{1}{3} N \frac{g^2 \mu_0^2 S(S+1)}{3k_B(T - T_C)} B_0 \tag{14.4.26}$$

Die entsprechende magnetische Suszeptibilität ergibt das „Curie-Weiß-Gesetz“

$$\chi = \frac{M}{B_0} = \frac{N g^2 \mu_0^2 S(S+1)}{3k_B(T - T_C)} \tag{14.4.27}$$

Dies unterscheidet sich vom Curie-Gesetz (14.3.37) durch die Anwesenheit der Curie-Temperatur  $T_C$  im Nenner.  $\chi \rightarrow \infty$  wenn  $T \rightarrow T_C$ !