Dritter Teil des Skriptes "Theorie der Wärme SoSe 2001" von Felix v. Oppen

III. GRUNDLAGEN DER STATISTISCHEN MECHANIK

1 Klassische statistische Mechanik

1.1 Statistisches Ensemble

In Teil II haben wir gesehen, dass der Gleichgewichtszustand eines verdünnten Gases universell ist in dem Sinne, dass der Zustand nicht von der speziellen Form der Streuung zwischen den Teilchen abhängt. In diesem Kapitel wollen wir diese Erkenntnis auf beliebige Systeme verallgemeinern. Genau wie im Falle des verdünnten Gases wollen wir dann die Resultate der Thermodynamik aus diesem mikroskopischen Zugang herleiten. Dies ist der Inhalt der statistischen Mechanik.

Die statistische Mechanik folgt in keiner Weise aus der Mechanik, sei es der klassischen Mechanik oder der Quantenmechanik. Vielmehr beruht die statistische Mechanik auf einem von der Mechanik unabhängigen Postulat, das seine Berechtigung in dem erfolgreichen Vergleich mit dem Experiment hat.[1] Wir wollen nun zunächst dieses Postulat für die auf der klassischen Mechanik aufbauenden Statistik plausibel machen.

Im Rahmen der klassischen Mechanik beschreiben wir den mikroskopischen Zustand eines Systems aus N Teilchen zur Zeit t durch die Angabe der Koordinaten und Impulse aller Teilchen – d.h. durch einen Punkt im Phasenraum Γ. Ein abgeschlossenes System entwickelt sich mit der Zeit nach den Hamilton'schen Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik,

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \tag{1}$$

$$-\frac{dp_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial r_i}, \tag{2}$$

wobei $i = 1, 2, \ldots, 3N$. Wir werden im folgenden die Gesamtheit der N Impulse p_i (Orte r_i) häufig summarisch mit p (bzw. r) bezeichnen. Weiter werden wir ein kleines Phasenraumvolumen durch

$$dp\,dr = d^{3N}p\,d^{3N}r \tag{3}$$

[1] Natürlich gab und gibt es grosse Anstrengungen, das Postulat der statistischen Mechanik weiter theoretisch zu begründen.

abkürzen. Offensichtlich werden sich zwei makroskopisch identische Systeme im allgemeinen nicht in demselben mikroskopischen Zustand befinden. Tatsächlich ändert sich natürlich sogar im Gleichgewicht der mikroskopische Zustand eines Systems als Funktion der Zeit, obwohl sich der makroskopische Zustand nicht ändert. Dem makroskopischen Zustand kann also nur eine *Wahrscheinlichkeitsverteilung* mikroskopischer Zustände entsprechen. Diese Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$\rho(p, r, t) dp\, dr \tag{4}$$

gibt zum einen an, welchen Anteil der Zeit ein makroskopisches System in Zuständen in einem gewissen Phasenraumvolumen $dpdr$ verbringt.[2] Zum anderen kann man ein ganzes statistisches Ensemble von makroskopisch identischen Systemen betrachten. Dann gibt die Wahrscheinlichkeit an, welcher Anteil der Systeme sich zur Zeit t in mikroskopischen Zuständen in dem betrachteten Phasenraumvolumen befindet.

Es ist wichtig, den Unterschied zwischen der hier definierten Phasenraumverteilung und der in der kinetischen Gastheorie definierten Verteilungsfunktion zu verstehen. Während die Verteilungsfunktion eine Funktion von einem Impuls und einem Ort war, ist die hier definierte Phasenraumverteilung eine Funktion *aller* N Impulse und *aller* N Orte. Letztere ist also wirklich eine Wahrscheinlichkeitsverteilung auf dem gesamten Phasenraum. Während demnach die Verteilungsfunktion eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für *ein* Teilchen ist, ist die Phasenraumverteilung eine Verteilung für N-Teilchen-Zustände!

Die zentrale Aufgabe der statistischen Mechanik ist es also, diese Phasenraumverteilung für beliebige Systeme im Gleichgewicht anzugeben. Ist diese Verteilung erst gefunden, können wir beliebige Observable $O(p, r)$ berechnen, indem wir die entsprechenden Mittelwerte über das statistische Ensemble berechnen,

$$\langle O \rangle = \frac{\int dpdr O(p, r)\rho(p, r)}{\int dpdr \rho(p, r)}. \tag{5}$$

Der Mittelwert $\langle O \rangle$ entspricht natürlich nur dann dem experimentell gemessenen Wert, wenn die Fluktuationen der Messgrösse O über das statistische Ensemble klein sind. Wir werden nun ein heuristisches Argument dafür angeben, dass dies für makroskopische Systeme sehr allgemein der Fall ist.

Ein wichtiges formales Konstrukt in diesem Zusammenhang ist der sogenannte thermodynamische Limes

$$\begin{aligned} N &\to \infty & (6)\\ V &\to \infty & (7)\\ V/N &\to v, & (8) \end{aligned}$$

[2] Diese Wahrscheinlichkeit kann selbst noch eine Funktion der Zeit sein, da die mikroskopischen Zustände auf extrem kurzen, weil mikroskopischen Zeitskalen durchlaufen werden. Die Zeitabhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsverteilung ist dagegen auf makroskopischen Skalen gedacht.

wobei das spezifische Volumen v eine gegebene *endliche* Zahl ist. Dieser Limes formalisiert die Tatsache, dass wir es mit makroskopischen Systemen mit vielen Teilchen und grossem Volumen zu tun haben.

Wir zerlegen nun ein homogenes Gesamtsystem in gleiche Teilsysteme, die für sich genommen auch als makroskopisch betrachtet werden können. Die Energie der Wechselwirkung zwischen zwei solchen Untersystemen ist typischerweise klein gegenüber der inneren Energie eines Teilsystemes. Dies folgt daher, dass sich mit zunehmender Grösse ein immer kleinerer Anteil der Teilchen nahe der Oberfläche befindet und dass die Wechselwirkung zwischen den Teilchen meist als kurzreichweitig angenommen werden kann. Da wir also die Wechselwirkung zwischen den Teilsystemen in guter Näherung vernachlässigen können, ist es plausibel, dass die Wahrscheinlichkeitsverteilungen der Untersysteme als statistisch unabhängig betrachtet werden können. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung ρ des Gesamtsystems hängt also mit den Wahrscheinlichkeitsverteilungen ρ_i der Teilsysteme über

$$\rho = \prod_i \rho_i \tag{9}$$

zusammen. Viele physikalische Grössen sind nun additiv, d.h. ihr Wert f für das Gesamtsystem ist gleich der Summe der Werte f_i für die Teilsysteme. Dies gilt z.B. für die Energie, wenn wir die Wechselwirkungsenergie zwischen den Teilsystemen vernachlässigen. Betrachten wir nun eine solche additive Grösse f, so gilt

$$\langle f \rangle = \sum_{i=1}^{M} \langle f_i \rangle, \tag{10}$$

wobei M die Anzahl der Teilsysteme bezeichnet. Daraus folgt, dass $\langle f \rangle$ linear mit der Anzahl der Teilsysteme anwächst. Entsprechend gilt aufgrund der statistischen Unabhängigkeit für die mittleren quadratischen Fluktuationen von $\Delta f = f - \langle f \rangle$

$$\begin{aligned}
\langle (\Delta f)^2 \rangle &= \langle (\sum_{i=1}^{M} \Delta f_i)^2 \rangle \\
&= \sum_{i=1}^{M} \langle (\Delta f_i)^2 \rangle + \sum_{i,j=1; i \neq j}^{M} \langle \Delta f_i \Delta f_j \rangle \\
&= \sum_{i=1}^{M} \langle (\Delta f_i)^2 \rangle + \sum_{i,j=1; i \neq j}^{M} \langle \Delta f_i \rangle \langle \Delta f_j \rangle \\
&= \sum_{i=1}^{M} \langle (\Delta f_i)^2 \rangle.
\end{aligned} \tag{11}$$

Wir finden also, dass auch die quadratischen Fluktuationen linear mit M anwachsen. Die relativen Fluktuationen verhalten sich demnach umgekehrt proportional zu $\sqrt{M}$,

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta f)^2\rangle}}{\langle f\rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{M}}. \tag{12}$$

Schliesslich ist es klar, dass die Anzahl der statistisch unabhängigen Teile, in die wir einen homogenen makroskopischen Körper zerlegen können, proportional zur Anzahl N der im Körper enthaltenen Teilchen ist. Wir können also auch

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta f)^2\rangle}}{\langle f\rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{13}$$

schreiben. Daraus folgt, dass die Grösse f praktisch konstant gleich ihrem Mittelwert ist. Insbesondere werden die relativen Fluktuationen im themodynamischen Limes verschwindend klein.

1.2 Das Postulat

Wir betrachten zunächst ein abgeschlossenes System mit N Teilchen in einem Volumen V und einer Hamilton-Funktion $H(p,r)$, dessen Energie E demnach eine Erhaltungsgrösse ist und einen festen Wert annimmt. Im Prinzip ist ein makroskopischer Zustand kompatibel mit jedem mikroskopischen Zustand des Systems, in dem das System die Energie E besitzt. *Basierend auf der klassischen Mechanik gibt es keinen Grund, warum im Gleichgewicht irgendeiner dieser Zustände ausgezeichnet sein soll.* Diese Überlegung führt zu dem folgenden
Postulat der klassischen statistischen Mechanik: *Ein abgeschlossenes makroskopisches System der Energie E im thermodynamischen Gleichgewicht ist mit gleicher Wahrscheinlichkeit in jedem mit den makroskopischen Bedingungen verträglichen Zustand. Mathematisch wird dies durch die zeitunabhängige Phasenraumverteilung*

$$\rho(p,r) = \text{const} \times \delta(E - H(p,r)) \tag{14}$$

beschrieben, wobei const *eine Normierungskonstante darstellt. Ein Ensemble, das dieser Phasenraumverteilung genügt, wird als* mikrokanonisches Ensemble *bezeichnet.*

Grundlegend muss man an eine Gleichgewichtsverteilung die Forderung stellen, dass sie als Funktion der Zeit unverändert bleibt. Dies folgt für die angegebene Verteilung aus dem
Liouville-Theorem: *Eine Phasenraumverteilungsfunktion $\rho(p,r,t)$ gehorcht der Bewegungsgleichung*

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{\partial\rho}{\partial p_i}\frac{dp_i}{dt} + \frac{\partial\rho}{\partial r_i}\frac{dr_i}{dt}\right) = 0. \tag{15}$$

Aus dem Liouville-Theorem folgt unter Ausnutzung der Hamilton'schen Bewegungsgleichungen unmittelbar, dass für jede Verteilung, die von p,r nur über die Hamilton-Funktion abhängt, $\partial\rho/\partial t = 0$ gilt. Insbesondere ist also auch die mikrokanonische Verteilungsfunktion unabhängig von der Zeit.

Der Beweis des Liouville-Theorems folgt aus der Bemerkung, dass die Gesamtzahl der Systeme in einem Ensemble erhalten bleibt.[3] Damit muss ρ eine verallgemeinerte Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}\rho) = 0 \tag{16}$$

erfüllen. In unserem $6N$-dimensionalen Phasenraum entspricht ∇ den Vektor der Ableitungen nach allen Impuls- und Ortskoordinaten und die Geschwindigkeit entspricht dem Vektor

$$\mathbf{v} = (dp_1/dt, \dots, dp_{3N}/dt, dr_1/dt, \dots, dr_{3N}/dt). \tag{17}$$

Zunächst bemerken wir, dass

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{v} &= \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial (dp_i/dt)}{\partial p_i} + \frac{\partial (dr_i/dt)}{dr_i} \right) \\ &= \sum_{i=1}^{3N} \left(-\frac{\partial^2 H}{\partial r_i p_i} + \frac{\partial H}{dp_i dr_i} \right) = 0, \end{aligned} \tag{18}$$

wobei wir die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen ausgenutzt haben.[4] Damit erhalten wir aus der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho = 0. \tag{19}$$

Schreiben wir nun das Skalarprodukt im zweiten Term auf der linken Seite in Komponenten aus, so erhalten wir das angegebene Liouville-Theorem.

1.3 Mikrokanonisches Ensemble

1.3.1 Die Zustandsdichte

Im Prinzip kann man mit Hilfe der durch das Postulat gegebenen Verteilung nun die Mittelwerte verschiedener Grössen berechnen. Anstatt dies direkt zu tun, werden wir hier zeigen, wie die Thermodynamik aus diesem Postulat abgeleitet werden kann.

[3] Hier gehen wir von der oben erwähnten Vorstellung aus, dass die Phasenraumverteilung angibt, welcher Anteil eines Ensembles makroskopisch identischer Systeme sich in mikroskopischen Zuständen in einem bestimmten Phasenraum-Volumenelement befindet. Die den Systemen entsprechenden Phasenraumpunkte werden dann wie die Teilchen eines "Gases" betrachtet.

[4] Die Bedingung $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ kann so interpretiert werden, dass das "Gas" der Phasenraumpunkte inkompressibel ist.

Um die thermodynamischen Grössen zu identifizieren, werden wir zwei Systeme A und A' betrachten. Während das Gesamtsystem $A + A'$ abgeschlossen sei, sollen die beiden Systeme A und A' untereinander Energie austauschen können. Wir wissen aus der Thermodynamik, dass dann im Gleichgewicht beide Teilsysteme die gleiche Temperatur haben. Eine analoge Bedingung wollen wir nun aus dem Postulat der klassischen statistischen Mechanik herleiten.

Die Energie E des Gesamtsystems kann auf beliebige Weise auf die Energien E_1 und E_2 der beiden Untersysteme verteilt werden. Wir werden davon ausgehen, dass die beiden Teilsysteme nur schwach miteinander gekoppelt sind, so dass die Hamilton-Funktion H des Gesamtsystems durch die Summe der Hamilton-Funktionen $H_1(p_1, r_1)$ und $H_2(p_2, r_2)$ der Teilsysteme genähert werden kann,

$$H = H_1(p_1, r_1) + H_2(p_2, r_2). \tag{20}$$

Die Begründung für diese Näherung ist wieder die Kurzreichweitigkeit der Wechselwirkungen und der geringe Anteil der Teilchen an der Oberfläche. Allerdings muss natürlich tatsächlich eine wenn auch sehr kleine Wechselwirkung zwischen den Teilsystemen bestehen, damit sie überhaupt untereinander Energie austauschen können. Wir wollen nun die Wahrscheinlichkeit $P(E_1, E_2)$ dafür angeben, dass im thermodynamischen Gleichgewicht System A_1 die Energie E_1 hat und System A_2 die Energie E_2. Da das Gesamtsystem abgeschlossen ist, ist diese Wahrscheinlichkeit nach dem Postulat gegeben durch

$$\begin{aligned} P(E_1, E_2) &= \mathrm{const} \int dp_1 dr_1\, dp_2 dr_2\, \delta(E - H_1 - H_2)\delta(E_1 - H_1)\delta(E_2 - H_2) \\ &= \mathrm{const}\, \delta(E - E_1 - E_2) \int dp_1 dr_1\, dp_2 dr_2\, \delta(E_1 - H_1)\delta(E_2 - H_2) \\ &= \mathrm{const}\, \delta(E - E_1 - E_2)\omega_1(E_1)\omega_2(E_2) \qquad (21) \\ &\equiv \delta(E - E_1 - E_2)P(E_1) \qquad (22) \end{aligned}$$

Hier haben wir in der letzten Zeile die Funktion

$$P(E_1) = \int dE_2 P(E_1, E_2) = \mathrm{const}\, \omega_1(E_1)\omega_2(E - E_1) \tag{23}$$

eingeführt, die die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, dass das System A_1 die Energie E_1 hat, unabhängig von der Energie des Systems A_2. Die Konstante const muss aus der Normierungsbedingung

$$\int dE_1 dE_2 P(E_1, E_2) = 1 \tag{24}$$

bestimmt werden. Ausserdem haben wir hier eine für die statistische Mechanik zentrale Grösse, die <u>Zustandsdichte</u>

$$\omega(E) = \int dp dr \delta(E - H), \tag{25}$$

für die Teilsysteme A_1 und A_2 definiert. Die Zustandsdichte $\omega(E)$ gibt an, wieviele Zustände es mit Energie nahe E gibt. Um dies zu sehen, definieren wir das Phasenraumvolumen aller Zustände mit Energie kleiner als E,[5]

$$\Sigma(E) = \int dp\, dr \theta(E - H(p,r)). \tag{26}$$

Das Phasenraumvolumen aller Zustände mit Energien zwischen E und $E + \delta E$ ist dann durch

$$\Omega(E) = \Sigma(E + \delta E) - \Sigma(E) \tag{27}$$

gegeben. Eigentlich müsste Ω auch ein Argument δE haben, welches aber gewöhnlich unterdrückt wird. Ist das Energieintervall δE genügend klein verglichen mit E, so können wir

$$\Omega(E) \simeq \frac{d\Sigma(E)}{dE}\delta E = \omega(E)\delta E. \tag{28}$$

nähern. Dies zeigt, dass $\omega(E)$ tatsächlich die Zahl der Zustände pro Energieeinheit angibt.

Wir werden nun zeigen, dass die Funktion $P(E_1)$ ein sehr scharfes Maximum hat. Dazu müssen wir zunächst das Verhalten der Zustandsdichte als Funktion der Energie etwas näher untersuchen. Die folgenden Überlegungen sind nur recht grob, allerdings für unsere hiesigen Zwecke völlig ausreichend. Wir betrachten also ein makroskopisches System mit f (mechanischen) Freiheitsgraden. Für ein System von N Massepunkten ist z.B. $f = 3N$ und damit in makroskopischen Systemen eine grosse Zahl (von der Grössenordnung der Avogadro'schen Zahl, d.h. etwa 10^{24}). Ist E die Energie des betrachteten Systems, so ist die Energie pro Freiheitsgrad $\epsilon \sim E/f$. Das Phasenraumvolumen eines Freiheitsgrades für Zustände mit Energie kleiner ϵ wächst typischerweise mit einer Potenz α von der Ordnung 1. Da wir jeden Zustand eines Freiheitsgrades mit jedem Zustand eines anderen Freiheitsgrades kombinieren können, ist demnach das Phasenraumvolumen für Zustände des Gesamtsystems mit Energien kleiner E von der Ordnung

$$\Sigma(E) \sim [(E/f)^\alpha]^f. \tag{29}$$

Damit finden wir für die Zustandsdichte

$$\omega(E) = \frac{d\Sigma(E)}{dE} \sim \alpha(E/f)^{\alpha f - 1}. \tag{30}$$

Da f eine riesige Zahl ist, folgt daraus, dass die Zustandsdichte sehr allgemein eine extrem schnell anwachsende Funktion von E sein muss. Wir sehen, dass der spezielle Wert von α für diese Schlussfolgerung keine wesentliche Rolle spielt. Betrachten wir nun die Funktion

$$P(E_1) = \text{const}\, \omega_1(E_1)\omega_2(E - E_1), \tag{31}$$

[5]Die Funktion $\theta(x)$ ist hier definiert durch $\theta(x) = 0$ für $x < 0$ und $\theta(x) = 1$ für $x > 0$.

so sehen wir, dass sie durch ein Produkt gegeben ist, dessen einer Faktor $\omega_1(E_1)$ extrem schnell mit E_1 anwächst, während der zweite Faktor $\omega_2(E - E_1)$ extrem schnell mit E_1 abfällt. Die Funktion $P(E_1)$ wird also ein sehr scharfes Maximum haben.

Im thermodynamischen Gleichgewicht nimmt demnach E_1 praktisch mit Wahrscheinlichkeit eins einen Wert sehr nahe beim Maximum von $P(E_1)$ an, so dass beide Systeme A_1 und A_2 sehr scharf definierte Energien $\overline{E}_1$ und $\overline{E}_2 = E - \overline{E}_1$ haben. Die Werte dieser Energien folgen aus der Bedingung $dP(E_1)/dE_1 = 0$. Äquivalenterweise können wir $d \ln P(E_1)/dE_1 = 0$ fordern und erhalten damit

$$\frac{\partial \ln \omega_1(\overline{E}_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln \omega_2(\overline{E}_2)}{\partial E_2} \tag{32}$$

mit $E = \overline{E}_1 + \overline{E}_2$. Die Einführung des Logarithmus ist dadurch motiviert, dass erstens $\ln \omega \sim (\alpha f - 1) \ln(E/f) \sim \alpha f \ln(E/f)$ das in der Thermodynamik typische extensive Verhalten zeigt[6] und zweitens damit Gleichung (32) der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung $T_1 = T_2$ sehr ähnlich wird. Dies legt uns jetzt in der Tat nahe, die folgenden Identifizierungen vorzunehmen. Die Entropie eines Systems werden wir als

$$S = k_B \ln \omega(E) \tag{33}$$

definieren. Dann nimmt unsere Gleichgewichtsbedingung die Form

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{V_2} \tag{34}$$

an und wir können die absolute Temperatur definieren über

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V . \tag{35}$$

Mit dieser Definition nimmt die Gleichgewichtsbedingung der statistischen Mechanik tatsächlich die aus der Thermodynamik bekannte Form an.

1.3.2 Die Entropie

Die obigen Identifikationen sind zwar plausibel, wir müssen aber noch zeigen, dass die Entropie tatsächlich die aus der Thermodynamik bekannten Eigenschaften hat. Insbesondere muss gelten, dass die so definierte Entropie eine additive und damit extensive Grösse ist und dass sie die aus dem zweiten Hauptsatz folgenden Eigenschaften hat.

[6] Bezüglich der Extensivität der Entropie gibt es noch eine Komplikation, auf die wir weiter unten zu sprechen kommen.

Um die Additivität zu zeigen, betrachten wir wieder die beiden Systeme A_1 und A_2, die miteinander im thermischen Kontakt stehen. Dann gilt

$$\begin{aligned}\omega(E) &= \int dp_1 dr_1\, dp_2 dr_2\, \delta(E - H_1 - H_2) \\ &= \int dE_1 \int dp_1 dr_1\, dp_2 dr_2\, \delta(E - H_1 - H_2)\delta(E_1 - H_1) \\ &= \int dE_1 \int dp_1 dr_1\, \delta(E_1 - H_1) \int dp_2 dr_2\, \delta(E - E_1 - H_2) \\ &= \int dE_1 \omega_1(E_1)\omega_2(E - E_1). \end{aligned} \tag{36}$$

Wir wissen bereits aus dem letzten Abschnitt, dass der Integrand in der letzten Zeile ein sehr scharfes Maximum als Funktion von E_1 hat. Bezeichnen wir mit $\overline{E}_1$ das Maximum und mit ΔE die Breite des Maximums, so dass

$$\omega(E) \simeq \omega_1(\overline{E}_1)\omega_2(E - \overline{E}_1)\Delta E, \tag{37}$$

so finden wir für die Entropie des Gesamtsystems

$$S = S_1(\overline{E}_1) + S_2(\overline{E}_2) + k_B \ln \Delta E. \tag{38}$$

Wir hatten bereits gezeigt, dass die S_i proportional zu den Teilchenzahlen N_i sind. Auf der anderen Seite ist ΔE klein in dem Sinne, dass es von der Grössenordnung $N^{1/2}$ ist. Dies folgt zum einen aus den oben angestellten allgemeinen Überlegungen zu den Fluktuationen additiver Grössen und wird auch weiter unten noch einmal bestätigt werden. Damit finden wir, dass

$$S = S_1(\overline{E}_1) + S_2(\overline{E}_2) + \mathcal{O}(\ln N). \tag{39}$$

Berücksichtigen wir schliesslich, dass für sehr grosse Zahlen $\ln N$ absolut vernachlässigbar ist verglichen mit N,[7] so finden wir, dass die Entropie tatsächlich additiv ist,

$$S = S_1(\overline{E}_1) + S_2(\overline{E}_2). \tag{40}$$

Ein Nebenprodukt dieser Bemerkungen ist, dass wir die Entropie im Prinzip auch über die Beziehungen

$$S(E) = k_B \ln \Sigma(E) \tag{41}$$
$$S(E) = k_B \ln \Omega(E) \tag{42}$$

definieren könnten. Denn wir wissen bereits, dass $\Sigma \sim \alpha(E/f)\omega$, so dass

$$k_B \ln \Sigma = k_B \ln \omega + k_B \ln(\alpha E/f) = S + \mathcal{O}(1). \tag{43}$$

[7] Als Beispiel sei erwähnt, dass $\ln 10^{24} \simeq 57$!

Gleichermassen gilt

$$k_B \ln \Omega = k_B \ln \omega + k_B \ln \delta E = S + \mathcal{O}(\ln N), \tag{44}$$

wobei wir angenommen haben, dass $\delta E \ll E$. Streng genommen haben diese weiteren Definitionen der Entropie eine andere Dimension als die ursprüngliche Definition mit Hilfe von $\omega(E)$. Wir werden auf diesen Punkt zurückkommen.

Schliesslich müssen wir noch zeigen, dass die so definierte Entropie die aus dem zweiten Hauptsatz folgenden Eigenschaften hat. Im Rahmen der Thermodynamik hatten wir gesehen, dass die Entropie in abgeschlossenen Systemen niemals abnimmt. Betrachten wir also zwei sich anfänglich im Gleichgewicht befindliche Systeme mit Energien E_1 und E_2, die wir anschliessend in thermischen Kontakt bringen. Die anfängliche Entropie $S_<$ des Gesamtsystems ist also gegeben durch

$$S_< = k_B \ln \omega_1(E_1) + k_B \ln \omega_2(E_2) = k_B \ln[\omega_1(E_1)\omega_2(E_2)]. \tag{45}$$

Nachdem wir die beiden Systeme in thermischen Kontakt gebracht haben, nehmen sie nach dem oben gesagten die Energien $\overline{E}_1$ und $\overline{E}_2$ an, wobei $E_1 + E_2 = \overline{E}_1 + \overline{E}_2$ gilt. Damit wird die Entropie $S_>$ zu

$$S_> = k_B \ln \omega_1(\overline{E}_1) + k_B \ln \omega_2(\overline{E}_2) = k_B \ln[\omega_1(\overline{E}_1)\omega_2(\overline{E}_2)]. \tag{46}$$

Wir hatten schon gesehen, dass das Produkt $\omega_1(E_1)\omega_2(E_2)$ gerade im Gleichgewicht seinen grössten Wert annimmt, so dass wir die Ungleichung

$$S_> \geq S_< \tag{47}$$

finden. Das Gleichheitszeichen gilt für den Spezialfall $E_i = \overline{E}_i$.

1.3.3 Der Druck

Um den Druck einzuführen, betrachten wir zwei Systeme, die nicht nur thermisch, sondern auch mechanisch gekoppelt sind. Die mechanische Kopplung wird über einen beweglichen Kolben vermittelt, so dass die Teilvolumina V_1 und V_2 variieren können bei konstantem Gesamtvolumen $V = V_1 + V_2$. Die Zustandsdichte des Gesamtsytems ist dann analog zu den nur thermisch gekoppelten Systemen gegeben durch

$$\omega(E, V) = \int dV_1 \int dE_1 \omega_1(E_1, V_1)\omega_2(E - E_1, V - V_1). \tag{48}$$

Man überzeugt sich leicht davon, dass der Integrand auch als Funktion von V_1 ein sehr scharfes Maximum hat, da typischerweise $\omega(E, V) \sim V^N$, wobei N die Teilchenzahl ist. Da $\omega_1(E_1, V_1)\omega_2(E - E_1, V - V_1)$ auch proportional zur Wahrscheinlichkeit ist, dass die beiden Teilsysteme im Gleichgewicht die

Energien E_1 bzw. $E_2 = E - E_1$ und die Volumina V_1 bzw. $V_2 = V - V_1$ haben, nehmen die Energien und Volumina mit überwältigender Wahrscheinlichkeit die Werte am Maximum an. Die Bedingung für das Maximum von $\omega_1(E_1, V_1)\omega_2(E - E_1, V - V_1)$ nimmt die Form

$$\left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{V_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{V_2}\right] dE_1 + \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{E_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{E_2}\right] dV_1 = 0 \qquad (49)$$

an. Vergleich mit der Gleichgewichtsbedingung in der Thermodynamik führt auf die Identifikation

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E . \qquad (50)$$

Diese Gleichung kann als Definition des Druckes in der statistischen Mechanik betrachtet werden.

Dies führt also zu dem folgenden Schema für Rechnungen im mikrokanonischen Ensemble. Berechne zunächst die Entropie aus der Zustandsdichte $\omega(E)$ bzw. dem Phasenraumvolumen $\Sigma(E)$ oder $\Omega(E)$. Der erste Hauptsatz ist dann eine Definition der Wärmemenge Q. Alle weiteren thermodynamischen Grössen können dann aus den thermodynamischen Beziehungen hergeleitet werden.

1.3.4 Fluktuationen

Bevor wir ein Beispielsystem im mikrokanonischen Ensemble durchrechnen, wollen wir noch kurz auf die Genauigkeit eingehen, mit der Mittelwerte wie die Energien der Teilsysteme im Gleichgewicht bestimmt sind. Betrachten wir dazu zwei thermisch gekoppelte, aber mechanisch isolierte Systeme. Die oben definierte Wahrscheinlichkeit $P(E_1)$ für die Energie des Systems A_1 nimmt die Form

$$P(E_1) \sim \omega_1(E_1)\omega_2(E - E_1) \sim \exp\left\{\frac{1}{k_B}[S_1(E_1) + S_2(E - E_1)]\right\} \qquad (51)$$

an. Wir haben schon gesehen, dass das Maximum von $P(E_1)$ dadurch bestimmt ist, dass der Exponent stationär wird. Für Energien E_1 in der Nähe des Maximums $\overline{E}_1$ können wir also den Exponenten zu quadratischer Ordnung in $E_1 - \overline{E}_1$ entwickeln. Dies führt auf

$$P(E_1) \sim \exp\left\{\frac{1}{2k_B}\left[\left(\frac{\partial^2 S_1(\overline{E}_1)}{\partial E_1^2}\right) + \left(\frac{\partial^2 S_2(\overline{E}_2)}{\partial E_2^2}\right)\right](E_1 - \overline{E}_1)^2\right\} . \qquad (52)$$

Der Exponent enthält hier die zweite Ableitung der Entropie der Teilsysteme *im Gleichgewicht*. Nach den vorhergehenden Abschnitten können wir diese Ableitung nun mit Hilfe der Thermodynamik berechnen und finden

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right) = \frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right) = -\frac{1}{T^2 C_V} . \qquad (53)$$

Damit erhalten wir schliesslich

$$P(E_1) \sim \exp\left\{-\frac{1}{2k_BT^2}\left(\frac{1}{C_{V,1}}+\frac{1}{C_{V,2}}\right)(E_1-\overline{E}_1)^2\right\}. \tag{54}$$

Da die Wärmekapazität C_V eine extensive Grösse ist, folgt daraus wie angekündigt und in Übereinstimmung mit den allgemeinen Bemerkungen, dass

$$\langle (E_1-\overline{E}_1)^2\rangle^{1/2} \sim \sqrt{N}. \tag{55}$$

Hier haben wir angenommen, dass beide Systeme ähnlich gross sind. Die Fluktuationen der Energie sind also durch die Wärmekapazitäten der beiden Teilsysteme bestimmt. Dies ist ein Beispiel aus einer Reihe von Relationen, die zweite Ableitungen der thermodynamischen Potentiale mit den Fluktuationen bestimmter Grössen verknüpft.

1.4 Das ideale Gas im mikrokanonischen Ensemble

Um das mikrokanonische Ensemble zu illustrieren, werden wir nun die Thermodynamik eines idealen Gases aus dem allgemeinen Formalismus herleiten. Im Limes eines stark verdünnten Gases können wir in nullter Ordnung die Wechselwirkung zwischen den Teilchen vernachlässigen, so dass die Hamilton-Funktion

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} \tag{56}$$

einfach die Summe der kinetischen Energien aller Teilchen ist. Das Phasenraumvolumen $\Sigma(E)$ der Zustände mit Energie $H \le E$ ist dann

$$\Sigma(E) = \int d^3p_1 \dots d^3p_N\, d^3r_1 \dots d^3r_N \theta(E-H). \tag{57}$$

Die Ortsraumintegrale sind trivial und die Impulsintegrale geben das Volumen einer Kugel im $3N$-dimensionalen Raum mit Radius $(2mE)^{1/2}$. Damit finden wir[8]

$$\Sigma(E) = C_{3N}\left[V(2mE)^{3/2}\right]^N \tag{64}$$

[8] Das Volumen V_n einer n-dimensionalen Kugel mit Radius R lässt sich wie folgt durch die Gamma-Funktion

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty dt e^{-t} t^{x-1}. \tag{58}$$

ausdrücken. Zunächst bemerken wir, dass das Volumen sicher proportional zu R^n ist, $V_n = C_n R^n$, wobei C_n das Volumen einer n-dimensionalen Einheitskugel bezeichnet. Um C_n zu berechnen, starten wir von der Identität

$$I_n \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dn_n \exp[-(x_1^2+\dots+x_n^2)] = \pi^{n/2}. \tag{59}$$

Unter Ausnutzen der Stirling'schen Näherung [9] der Γ-Funktion für grosse Argumente,

$$\Gamma(x+1) \simeq \sqrt{2\pi x} x^x e^{-x}, \tag{69}$$

Die linke Seite können wir in verallgemeinerten Kugelkoordinaten ausdrücken durch

$$I_n = S_n \int_0^\infty dR R^{n-1} \exp(-R^2), \tag{60}$$

wobei S_n die Oberfläche einer n-dimensionalen Kugel bezeichnen soll. Beachten wir, dass $S_n = nC_n$, so finden wir die Relation

$$\begin{aligned} I_n &= nC_n \int_0^\infty dR R^{n-1} \exp(-R^2) \\ &= \frac{1}{2} nC_n \int_0^\infty dt\, t^{(n/2)-1} e^{-t} \\ &= \frac{1}{2} nC_n \Gamma(n/2) \\ &= C_n \Gamma(n/2+1). \end{aligned} \tag{61}$$

Hier haben wir im letzten Schritt die Identität $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$ benützt. Damit finden wir schliesslich

$$C_n = \pi^{n/2}/\Gamma(n/2+1) \tag{62}$$

für das Volumen und

$$S_n = 2\pi^{n/2}/\Gamma(n/2) \tag{63}$$

für die Oberfläche einer n-dimensionalen Einheitskugel.

[9] Die Stirling'sche Formel können wir durch asymptotische Auswertung der Integraldarstellung

$$\Gamma(x+1) = \int_0^\infty dt e^{-t} t^x \tag{65}$$

der Gamma-Funktion erhalten. Dazu schreiben wir

$$\begin{aligned} \Gamma(x+1) &= \int_0^\infty dt\, e^{-t+x\ln t} \\ &= x \int_0^\infty dt e^{-x(t-\ln xt)} \\ &= x x^x \int_0^\infty e^{-x(t-\ln t)}. \end{aligned} \tag{66}$$

Der Exponent hat bei $t = 1$ ein Minimum, um das herum wir ihn durch die Taylorreihe

$$t - \ln t \simeq 1 + \frac{x}{2}(t-1)^2 \tag{67}$$

nähern können. Da nur Werte in der Nähe des Minimums des Exponenten signifikant zum Integral beitragen, erhalten wir

$$\Gamma(x+1) \simeq x x^x e^{-x} \sqrt{2\pi/x} \tag{68}$$

und daraus die Stirling'sche Formel.

erhalten wir

$$\begin{aligned} C_{3N} &\simeq \pi^{3N/2} \left(\frac{2}{3N}\right)^{3N/2} e^{3N/2}/\sqrt{3\pi N} \\ &= \left(\frac{2\pi e}{3N}\right)^{3N/2} /\sqrt{3\pi N} \end{aligned} \tag{70}$$

und damit für die Entropie

$$\begin{aligned} S(E,V) &= k_B \ln\left\{ C_{3N}[V(2mE)^{3/2}]^N \right\} \\ &= k_B \ln\left\{ \left[\left(\frac{2\pi e}{3N}\right)^{3/2} V(2mE)^{3/2} \right]^N \right\} + \mathcal{O}(\ln N) \\ &= k_B N \ln\left\{ \left(\frac{4\pi e m E}{3N}\right)^{3/2} V \right\} + \mathcal{O}(\ln N). \end{aligned} \tag{71}$$

Hieraus können wir nun nach den allgemeinen Regeln der Thermodynamik die restlichen thermodynamischen Grössen bestimmen. Für die Temperatur finden wir

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = k_B N \frac{3}{2E}. \tag{72}$$

Damit finden wir für die innere Energie $U = E$ das Resultat

$$U = \frac{3}{2} k_B T N. \tag{73}$$

Dieses Resultat hatten wir schon im Rahmen der kinetischen Gastheorie erhalten. Daraus folgt weiter die Wärmekapazität bei konstantem Volumen

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} N k_B. \tag{74}$$

Die Zustandsgleichung eines idealen Gases erhalten wir, indem wir den Druck berechnen,

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = T k_B N/V. \tag{75}$$

Das mikrokanonische Ensemble reproduziert also die Thermodynamik eines idealen Gases, wenn man von der Hamilton-Funktion nicht-wechselwirkender Teilchen ausgeht. Dies ist eine Bestätigung, dass unser fundamentales Postulat der statistischen Mechanik richtig ist. Es ist interessant, dass man im Rahmen der statistischen Mechanik zur Berechnung der Gleichgewichtseigenschaften eines idealen Gases die Wechselwirkung zwischen den Teilchen vernachlässigen kann. Dies steht im Gegensatz zu unserer Diskussion des idealen Gases im Rahmen der kinetischen Gastheorie, bei der die Stösse und damit die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen eine zentrale Rolle gespielt haben. Dies hat damit zu tun, dass wir im Rahmen der kinetischen Gastheorie auch die Frage stellen, wie das System den Gleichgewichtszustand erreicht. Im Gegensatz dazu kann die statistische Mechanik auf diese Frage in keiner Weise antworten.

1.5 Das Gibbs'sche Paradoxon

Unser Ergebnis für die Entropie im mikrokanonischen Ensemble, Gleichung (71), hat einen Schönheitsfehler – es ist nicht extensiv aufgrund des Termes $k_B N \ln V$. Eine ganz analoge Situation war uns schon im Rahmen der Thermodynamik begegnet. Dort hatten wir argumentiert, dass wir noch eine von N abhängige Konstante zu S addieren könnten, und hatten diese derart gewählt, dass die resultierende Entropie tatsächlich extensiv ist.

Dies ist nicht nur eine mathematische Spitzfindigkeit, sondern ein ernstes physikalisches Problem. Dazu betrachten wir zwei miteinander im Gleichgewicht befindliche, aber durch eine Wand getrennte Gase mit Volumina V_1 und V_2 und Teilchenzahlen N_1 und N_2. Berechnen wir nun die Änderung der Entropie ΔS, wenn wir die Trennwand herausziehen und die beiden Gase sich in dem Gesamtvolumen $V = V_1 + V_2$ mischen lassen. Dann finden wir

$$\Delta S = k_B[N_1 \ln(V/V_1) + N_2 \ln(V/V_2)] > 0. \tag{76}$$

Handelt es sich um zwei unterschiedliche Gase, so ist dieser Prozess tatsächlich irreversibel und die Entropie sollte anwachsen. Das sogenannte Gibs'sche Paradoxon erwächst, wenn beide Teilvolumina dasselbe Gas enthalten. Dann ist das Herausnehmen der Trennwand ein vollständig reversibler Prozess, mit dem keinerlei Entropieänderung verknüpft sein sollte.

Es stellt sich heraus, dass dieses Problem nur im Rahmen der Quantenstatistik zufriedenstellend gelöst werden kann. Der Fehler der klassischen Statistik liegt darin, dass es die einzelnen Teilchen eines Gases als unterscheidbar betrachtet. Dann stellt sich das obige Experiment derart dar, dass Teilchen 1 zunächst im Volumen V_1 ist, nach dem Herausnehmen der Trennwand aber im grösseren Volumen V. Dementsprechend nimmt das zugängliche Phasenraumvolumen zu. Wir wissen nun aber aus der Quantenmechanik, dass atomare Teilchen tatsächlich nicht unterscheidbar sind. Eine Permutation der N Teilchen generiert keinen neuen Zustand, sondern ist dem Ausgangszustand äquivalent. Dies führt dazu, dass in der Gleichung für das Phasenraumvolumen $\Sigma(E)$ ein zusätzlicher Faktor $1/N!$ auftritt. Interessanterweise wurde diese Lösung des Paradoxons von Gibbs schon auf empirischer Basis gefunden.

Ausserdem führt der klassische Limes der Quantenstatistik auf eine universelle Normierung des Phasenraumvolumens auf das Planck'sche Wirkungsquantum $\hbar$. Die korrigierte Version des Boltzmann'schen Phasenraumvolumens nimmt dann die Form

$$\Sigma(E) = \int \frac{d^3pd^3r}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \theta(E - H(p,q)) \tag{77}$$

an. Es sei betont, dass dieser zusätzliche Faktor hier zwar aus den Resultaten für ein ideales Gas motiviert wurde, er aber immer auftritt, solange die fundamentalen Anregungen (Teilchen) des Systems als ununterscheidbar betrachtet werden müssen. Allgemeiner müssen für ununterscheidbare Teilchen in der klassischen Statistik Integrale über den Phasenraum immer mit dem Intergrationsmass

$$dpdr \equiv \frac{d^3pd^3r}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \tag{78}$$

angesetzt werden. Alle bisher angegebenen Formeln müssen in diesem Sinne ergänzt werden.

Wiederholen wir die obige Rechnung für die Entropie eines idealen Gases im mikrokanonischen Ensemble unter Ausnutzung der Stirling'schen Formel $\ln N! = N \ln N - N + \mathcal{O}(N)$, so erhalten wir

$$S(E,V) = k_B N \ln \left\{ \left(\frac{emE}{3\pi\hbar^2 N} \right)^{3/2} \frac{Ve}{N} \right\} + \mathcal{O}(\ln N). \tag{79}$$

Diese Gleichung ist als Sackur-Tetrode-Gleichung bekannt. In dieser Form ist die Entropie nun tatsächlich extensiv.

Schliesslich machen wir noch, wie angekündigt, eine Bermerkung zur Dimension der Entropie. Durch das Planck'sche Wirkungsquantum $\hbar$ wird das Phasenraumvolumen dimensionslos. Nach den Definitionen von S durch Ω bzw. Σ hat die Entropie also die Dimension der Boltzmann-Konstanten. Dem gegenüber enthält die Entropie definiert durch die Zustandsdichte $\omega(E)$ den Logarithmus einer dimensionsbehafteten Grösse, da die Zustandsdichte auch mit dem korrigierten Phasenraummass die Dimension einer inversen Energie hat. Dies ist streng genommen falsch und wir sollten zur Definition der Entropie immer zumindest das Phasenraumvolumen eines Energieintervalls ΔE betrachten. Wie wir oben gesehen haben, ist die Wahl des Energieintervalls im thermodynamischen Limes für den Wert der Entropie unerheblich.

1.6 Ein alternativer Zugang

Der Zusammenhang zwischen statistischer Mechanik und Thermodynamik ist so wichtig, dass es sich lohnt, eine alternative Ableitung zu betrachten. Diese Ableitung ist in einigen Punkten allgemeiner, dafür aber auch etwas formaler. Nebenbei werden wir dabei auch adiabatische Prozesse im Rahmen der statistischen Mechanik verstehen.

1.6.1 Äussere Parameter

Wir betrachten ein System, dessen Hamilton-Funktion nicht nur von den Impulsen und Orten der Teilchen, sondern auch von einer Reihe von Parametern a_i abhängt. Die Parameter seien derart, dass sie sich zwar im allgemeinen nicht während der durch die Hamilton-Funktion beschriebenen Dynamik ändern, man es aber experimentell in der Hand hat, sie willkürlich zu beeinflussen. Beispiele für derartige Parameter sind das Volumen des Systems oder ein äusseres Magnetfeld.

Wenn sich nun der Parameter[10] a zeitlich ändert, so ändert sich die Energie E des Systems mit der Rate

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{dp_i}{dt} + \frac{\partial H}{\partial r_i}\frac{dr_i}{dt} \right) = \frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial a}\frac{da}{dt}, \tag{80}$$

wobei wir im vorletzten Schritt die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen ausgenutzt haben.[11] Betrachten wir eine kleine Änderung Δa des Parameters a und ist die Rate da/dt der Änderung des Parameters konstant, so ist die totale Energieänderung in einem Zeitintervall τ gegeben durch

$$\Delta E = \frac{da}{dt}\int_t^{t+\tau} d\tau' \frac{\partial H}{\partial a} = \overline{\frac{\partial H}{\partial a}}\Delta a. \tag{81}$$

Überstrichene Grössen

$$\overline{O} = \frac{1}{\tau}\int_t^{t+\tau} dt O \tag{82}$$

bezeichnen hier den zeitlichen Mittelwert. Ändern wir den Parameter genügend langsam, so können wir das Zeitmittel durch das mikrokanonische Ensemblemittel $\langle \ldots \rangle$ ersetzen. Dies folgt aus der fundamentalen Hypothese, dass die mikrokanonische Verteilungsfunktion entweder das Zeitmittel eines Systems oder das Mittel über ein Ensemble von makroskopisch identischen Systemen beschreibt. Damit können wir

$$\Delta E = \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle \Delta a \tag{83}$$

schreiben. Beachten wir nun, dass wir aus der Thermodynamik für abgeschlossene Systeme mit den Parametern Volumen V und Magnetfeld B

$$dE = -PdV - MdB \tag{84}$$

erwarten, können wir verschiedene Grössen identifizieren. Wählen wir als Parameter a das Volumen V, so finden wir für den Druck P den Ausdruck

$$P = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle. \tag{85}$$

[10] Der Einfachheit halber betrachten wir nur einen Parameter; die Verallgemeinerung auf mehrere Parameter ist trivial.

[11] Es sei daran erinnert, dass die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen auch für explizit zeitabhängige Hamilton-Funktionen gelten.

Analog finden wir für die Magnetisierung das Resultat

$$M = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial B} \right\rangle, \tag{86}$$

wenn wir als Parameter das Magnetfeld B wählen.

Diese Gleichungen geben uns Aufschluss darüber, wie Druck, Magnetisierung und ähnliche Grössen im Rahmen des mikrokanonischen Ensembles definiert werden können. Uns fehlt noch eine Definition der Entropie und der Wärme. Diese werden wir im nächsten Abschnitt angeben.

1.6.2 Die adiabatische Invarianz des Phasenraumvolumens

Ebenso wie die Energie wird auch das Phasenraumvolumen $\Sigma(E)$ von dem Parameter a abhängen. Betrachten wir das Phasenraumvolumen als Funktion der Energie und des Parameters, $\Sigma = \Sigma(E, a)$, so finden wir

$$\begin{aligned} d\Sigma &= \frac{\partial \Sigma}{dE} dE + \frac{\partial \Sigma}{\partial a} da \\ &= \omega dE - \int dpdr\, \delta(E-H) \frac{\partial H}{\partial a} da \\ &= \omega dE - \omega \frac{\int dpdr\, \delta(E-H)(\partial H/\partial a)}{\int dpdr\, \delta(E-H)} da \\ &= \omega \left[dE - \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle da \right]. \end{aligned} \tag{87}$$

Stellen wir dies um, so erhalten wir

$$dE = \frac{1}{\omega} d\Sigma + \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle da. \tag{88}$$

Den zweiten Term auf der rechten Seite haben wir schon im letzten Abschnitt gefunden, als wir die Energie als Funktion eines langsam veränderlichen Parameters in der Hamilton-Funktion betrachtet haben. Er gibt die an dem System durch die Änderung des Parameters verrichtete Arbeit wieder. Im *adiabatischen* Limes sehr langsamer Parameteränderungen hatten wir im vorigen Abschnitt gesehen, dass die Energieänderung des Systems nur diesen zweiten Term enthält. Dann ist also das Phasenraumvolumen unabhängig vom Parameterwert, die sogenannte adiabatische Invarianz des Phasenraumvolumens.

Hier sehen wir, dass im allgemeinen ein zweiter Term hinzukommt, der mit dem Phasenraumvolumen im Zusammenhang steht. Diesen Term können wir nun als die zugeführte Wärme deuten. Definieren wir auch hier die Entropie

$$S = k_B \ln \Sigma(E) \tag{89}$$

und

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_a, \tag{90}$$

so erhalten wir mit Hilfe der Gleichungen

$$\begin{aligned} dS &= k_B d\Sigma/\Sigma \\ 1/T &= \frac{k_B}{\Sigma}\frac{d\Sigma}{dE} = \frac{k_B}{\Sigma}\omega \end{aligned} \tag{91}$$

in der Tat

$$dE = TdS + \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle da. \tag{92}$$

Wählen wir insbesondere das Volumen als Parameter a, so erhalten wir die aus der Thermodynamik für reversible Prozesse bekannte Formel

$$dE = TdS - PdV. \tag{93}$$

Damit haben wir wieder die Thermodynamik aus der statistischen Mechanik erhalten.

Schliesslich bemerken wir, dass aus der adiabatischen Invarianz von Σ insbesondere folgt, dass langsame Prozesse ohne Entropieänderung vonstatten gehen. Dies stellt explizit die Verbindung zwischen den Begriffen der Adiabatizität in der Thermodynamik und der Mechanik her.

1.7 Das kanonische Ensemble

1.7.1 Die kanonische Verteilungsfunktion

Das mikrokanonische Ensemble beschreibt abgeschlossene Systeme. Tatsächlich hat man es aber fast immer mit Systemen zu tun, die in der einen oder anderen Weise an ihre Umgebung angekoppelt sind. Schliesslich ist es praktisch unmöglich, makroskopische Systeme gänzlich vom Rest der Welt zu isolieren. In vielen Fällen ist die Umgebung sehr viel grösser als das betrachtete System selbst und kann daher effektiv als Wärmereservoir der Temperatur T beschrieben werden.

Es ist eine natürliche Frage, wie die Verteilungsfunktion des betrachteten Sytems in diesem Fall aussieht. Um diese Frage zu beantworten, fassen wir das System A und seine Umgebung A' zu einem abgeschlossenen Gesamtsystem der Energie E zusammen, das wir dann als Ganzes durch das mikrokanonische Ensemble beschreiben können. Wir nehmen wieder an, dass die Wechselwirkungsenergie zwischen System und Umgebung im Vergleich zu den inneren Energien der beiden Teilsysteme vernachlässigt werden kann. Dann können wir die Hamilton-Funktion $\mathcal{H}(p, r, p', r')$ des Gesamtsystems schreiben als

$$\mathcal{H} = H(p, r) + H'(p', r'). \tag{94}$$

Wir werden annehmen, dass die Energie des Systems klein ist im Vergleich zur Energie der Umgebung, $H \ll H'$.

Wir stellen uns nun vor, dass sich das betrachtete System A in einem Mikrozustand p, r der Energie $H(p,r)$ befindet. Nach dem Postulat der klassischen statistischen Mechanik ist die Wahrscheinlichkeit $\rho(p,r)$ dieses Zustandes proportional zur Anzahl der Mikrozustände p', r' der Umgebung, die mit dem Mikrozustand p, r des Systems verträglich sind. Aus der Energieerhaltung folgt, dass die Umgebung die Energie $E - H(p,r)$ hat und dass demnach die Zahl der zugänglichen Mikrozustände der Umgebung proportional zur Zustandsdichte ω' der Umgebung bei dieser Energie ist,

$$\rho(p,r) \sim \omega'(E - H(p,r)). \tag{95}$$

Drücken wir die Zustandsdichte durch die Entropie S' der Umgebung aus, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \rho(p,r) &\sim \exp\{S'(E - H(p,r))/k_B\}. \\ &\sim \exp\left\{\frac{1}{k_B}\left[S'(E) - \frac{\partial S'}{\partial E} H(p,r)\right]\right\} \\ &\sim \exp\left\{-\frac{1}{k_B}\frac{\partial S'}{\partial E} H(p,r)\right\} \end{aligned} \tag{96}$$

Hier haben wir im zweiten Schritt ausgenutzt, dass die Energie des betrachteten Systems klein ist im Vergleich mit der Gesamtenergie E.[12] Im letzten Schritt haben wir einen Faktor, der nicht von p, r abhängt, in der Proportionalitätskonstante aufgehen lassen. Schliesslich ist die partielle Ableitung im Exponenten gerade die inverse Temperatur, so dass wir das sehr wichtige Resultat

$$\rho(p,r) \sim \exp\left\{-\frac{1}{k_B T} H(p,r)\right\} \tag{97}$$

finden. Dies ist die <u>kanonische Verteilungsfunktion</u> für ein System im Kontakt mit einem Wärmebad. Wir sehen, dass die Wahrscheinlichkeit nur vom betrachteten System abhängt und dass die Eigenschaften des Wärmebades einzig durch seine Temperatur T eingehen. Der hier nicht angebene Vorfaktor lässt sich wie üblich aus der Normierungsbedingung $\int dpdr\, \rho(p,r) = 1$ bestimmen. Der exponentielle Faktor in der kanonischen Verteilungsfunktion wird häufig als <u>Boltzmann-Faktor</u> bezeichnet.

Die kanonische Verteilungsfunktion ist qualitativ einfach zu verstehen. Alle Zustände des abgeschlossenen Gesamtsystems sind nach dem Postulat gleichwahrscheinlich. Ausserdem nimmt die Zahl der Zustände mit zunehmender Energie scharf zu. Wenn nun die Energie $H(p,r)$ des Systemzustandes zunimmt, so

[12] Man mag sich fragen, warum wir erst im Exponenten nach H entwickeln und nicht schon ω'. Der Grund dafür ist, dass ω' eine extrem schnell wachsende Funktion der Energie ist, für die eine solche Entwicklung nur für extrem kleine H sinnvoll wäre. Demgegenüber ist eine Entwicklung im Exponenten gleichbedeutend mit einer Entwicklung von $\ln \omega'$. Diese Grösse wächst sehr viel langsamer mit E und die Entwicklung ist gültig, solange $H \ll E$.

muss die Energie der Umgebung notwendigerweise abnehmen. Dies bedeutet, dass die Anzahl der für die Umgebung zugänglichen Zustände abnimmt und demnach auch die Wahrscheinlichkeit des Systemzustandes.

Wir betonen, dass wir hier an keiner Stelle angenommen haben, dass das betrachtete System makroskopisch ist! Wir können also die kanonische Verteilungsfunktion auch auf mikroskopische Systeme anwenden, solange die Hamilton-Funktion des Gesamtsystems durch die Summe der Hamilton-Funktionen der Teilsysteme genähert werden kann. Dies ist ein Resultat, das nur im Rahmen der statistischen Mechanik, nicht aber aus der Thermodynamik gewonnen werden kann.

Ein Beispiel, das diese Aussage illustriert, ist die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung. Da die Hamilton-Funktion eines idealen Gases

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \tag{98}$$

ist, können wir den Freiheitsgrad $i = 1$ als System betrachten, die anderen Freiheitsgrade als Wärmebad. Die Wahrscheinlichkeit $P(p_1, r_1)$ dafür, dass der Freiheitsgrad $i = 1$ den Mikrozustand p_1, r_1 einnimmt, ist demnach proportional zum Boltzmann-Faktor

$$P(p_1) \sim \exp[-p_1^2/2mk_BT]. \tag{99}$$

Dies ist aber gerade die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung.

1.7.2 Zusammenhang mit der Thermodynamik

Die kanonische Verteilungsfunktion gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass sich ein an ein Wärmebad gekoppeltes System in einem Mikrozustand p, r befindet. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(E)$ der Energie ist demnach durch

$$\begin{aligned} P(E) &\sim \int dpdr\, \delta(E - H(p,r)) \exp[-H(p,r)/k_BT] \\ &\sim \exp[-E/k_BT] \int dpdr\, \delta(E - H(p,r)) \\ &\sim \exp[-E/k_BT]\omega(E). \end{aligned} \tag{100}$$

Ist nun das System A ein makrokopisches System, so wächst die Zustandsdichte $\omega(E)$ sehr schnell mit der Energie, während der Boltzmann-Faktor eine mit der Energie exponentiell abnehmende Funktion ist. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(E)$ hat demnach ein sehr scharfes Maximum und die Energie des betrachteten Systems ist auch im kanonischen Ensemble sehr scharf definiert. Dies ist einfach ein Spezialfall des schon betrachteten Falles zweier beliebiger Systeme im thermischen Gleichgewicht.

Diese Beobachtung können wir nun ausnutzen, um den Zusammenhang zwischen kanonischem Ensemble und Thermodynamik herzustellen. Dazu berechnen wir die sogenannte <u>Zustandssumme</u> (hier eigentlich Zustandsintegral)

$$Z = \int dpdr \exp\{-H(p,r)/k_B T\}. \tag{101}$$

Man findet leicht

$$\begin{aligned} Z &= \int dE \int dpdr\, \delta(E - H(p,r)) \exp\{-H(p,r)/k_B T\}. \\ &= \int dE \omega(E) \exp\{-E/k_B T\} \\ &\simeq \Delta E \omega(\overline{E}) \exp\{-\overline{E}/k_B T\}. \end{aligned} \tag{102}$$

Hier haben wir im letzten Schritt ausgenutzt, dass der Integrand nach den vorherigen Überlegungen ein scharfes Maximum als Funktion der Energie bei $\overline{E}$ hat. Die Breite des Maximums ΔE ist, wie wir wissen, von der Ordnung $\sqrt{N}$. Nehmen wir schliesslich den Logarithmus des letzten Ausdrucks, so finden wir bis auf Terme der Ordnung $\mathcal{O}(\ln N)$, dass

$$\ln Z = \frac{1}{k_B} S - \frac{E}{k_B T}. \tag{103}$$

Hier haben wir der Einfachheit halber die mittlere Energie einfach mit E bezeichnet. Damit können wir den Logarithmus der Zustandssumme bis auf einen Vorfaktor mit der freien Energie identifizieren,

$$F = -k_B T \ln Z = E - TS. \tag{104}$$

Alle anderen Grössen folgen dann wie in der Thermodynamik. Z.B. finden wir für die Ableitung der freien Energie nach der Temperatur

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial T} &= -k_B \ln Z - \frac{1}{T} \frac{\int dpdr\, H(p,r) \exp[-H(p,r)/k_B T]}{\int dpdr\, \exp[-H(p,r)/k_B T]} \\ &= \frac{F}{T} - \frac{1}{T} \langle H \rangle \\ &= -S. \end{aligned} \tag{105}$$

Dies ist genau das in der Thermodynamik erwartete Resultat. Für die Ableitung nach einem Parameter a der Hamilton-Funktion findet man analog

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial a} &= \frac{1}{Z} \int dpdr \frac{\partial H}{\partial a} \exp[-H/k_B T] \\ &= \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle. \end{aligned} \tag{106}$$

Wählen wir z.B. als Parameter das Volumen, so ist die rechte Seite dieser Gleichung das Negative des Drucks. Dies gibt die Beziehung[13]

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T . \tag{107}$$

Auch diese Gleichung nimmt also die aus der Thermodynamik bekannte Gestalt an.

Im Rahmen des kanonischen Ensembles reduziert sich demnach das Programm der statistischen Mechanik makroskopischer Systeme auf die Berechnung der Zustandssumme Z. Ist diese bekannt, so können wir die thermodynamischen Grössen durch Ableitungen nach verschiedenen Parametern gewinnen. Natürlich kann die Berechnung der Zustandssumme in der Praxis ein extrem schwieriges Problem sein.

1.7.3 Energiefluktuationen im kanonischen Ensemble

Die Energiefluktuationen im kanonischen Ensemble sind ein Spezialfall des schon behandelten Falles der Energiefluktuationen in einem aus zwei Teilsystemen zusammengesetzten Gesamtsystem. Wir wissen bereits, dass die Energiefluktuationen durch die Wärmekapazitäten der Teilsysteme bestimmt werden. Für das kanonische Ensemble ist eines der Systeme (die Umgebung) ein Wärmebad, das per definitionem eine unendliche Wärmekapazität hat.[14] Damit erhalten wir für die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Energie um den Mittelwert $\overline{E}$ im kanonischen Ensemble den Ausdruck

$$P(E) \sim \exp\left\{-\frac{1}{2k_B T^2}\frac{1}{C_V}(E-\overline{E})^2\right\} . \tag{108}$$

Die Fluktuationen der Energie hängen demnach nur von den Eigenschaften des betrachteten Systems ab (wenn man von der durch das Wärmebad gegebenen Temperatur absieht) und sind wie erwartet von der Ordnung $\sqrt{N}$ und damit in makroskopischen Systemen extrem klein.

Wir können die Energiefluktuationen im kanonischen Ensemble auch abschätzen, indem wir direkt die Varianz der Energie

$$\mathrm{var}(E) = \langle H^2\rangle - \langle H\rangle^2 \tag{109}$$

über das Ensemble berechnen. Dafür sind die Identitäten (mit der Standard-Definition $\beta = 1/k_B T$)

$$\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = \frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta} = -\langle H\rangle \tag{110}$$

[13] Streng genommen machen wir hier einen Fehler. Denn wir haben bisher nur gezeigt, dass das *mikrokanonische* Mittel von $\partial H/\partial a$ gleich dem negativen Druck ist. Hier taucht aber das kanonische Mittel auf! Wir werden im nächsten Abschnitt argumentiern, dass dies für makroskopische Systeme keinen Unterschied macht.

[14] Dies folgt auch daraus, dass das Wärmebad sehr viel grösser sein soll als das betrachtete Sytem. Demnach ist auch seine Wärmekapazität sehr viel grösser.

und

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2}\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2 = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 \tag{111}$$

nützlich. Die letzten Identitäten folgen hier jeweils durch explizites Ableiten der Zustandssumme nach β. Daraus folgt also, dass

$$\mathrm{var}(E) = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = -\frac{\partial^2}{\partial \beta^2}\frac{F}{k_B T}. \tag{112}$$

Die Ableitungen können nun nach den Regeln der Thermodynamik ausgewertet werden. Dazu bemerken wir, dass $\partial/\partial\beta = (\partial T/\partial\beta)\partial/\partial T = -k_B T^2 \partial/\partial T$. Daraus folgt

$$\begin{aligned}
\mathrm{var}(E) &= k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left\{-k_B T^2 \left[-\frac{1}{k_B T^2}F + \frac{1}{k_B T}\frac{\partial F}{\partial T}\right]\right\} \\
&= k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left\{\left[F - T\frac{\partial F}{\partial T}\right]\right\} \\
&= k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T}[F + TS] \\
&= k_B T^2 \frac{\partial E}{\partial T} \\
&= k_B T^2 C_V
\end{aligned} \tag{113}$$

Wir finden also auch auf diese Weise, dass die Energiefluktuationen durch die Wärmekapazität des Systems gegeben sind. Natürlich folgt dieser Ausdruck für $\mathrm{var}(E)$ auch direkt aus der Verteilungsfunktion $P(E)$.

Wir finden also, dass die relativen Fluktuationen der Energie im kanonischen Ensemble für makroskopische Systeme extrem klein werden. Demnach macht es keinen wesentlichen Unterschied, ob man ein makroskopisches System im mikrokanonischen oder im kanonischen Ensemble behandelt. Beide Zugänge liefern dieselben thermodynamischen Ergebnisse. Dies erwartet man natürlich auch auf der Basis der Physik. Denn ein grosses abgeschlossenes System kann man sich aus Untersystemen zusammengesetzt denken, die dann, da sie mit dem Rest des Systems im thermischen Gleichgewicht sind, eine wohldefinierte Temperatur haben. Diese Temperatur muss darüber hinaus durch das gesamte System konstant sein. Daraus folgt, dass ein abgeschlossenes makroskopisches System eine wohldefinierte Temperatur hat. Wenn wir dieses System nun in Kontakt mit einem Wärmereservoir eben dieser Temperatur bringen, so erwarten wir, dass das die thermodynamischen Eigenschaften des Systems nicht ändern wird - obwohl es nun im kanonischen Ensemble beschrieben werden muss.

1.8 Anwendungen des kanonischen Ensembles

Wir werden nun sehen, dass das kanonische Ensemble für konkrete Rechnungen häufig sehr viel günstiger ist als das mikrokanonische Ensemble.

1.8.1 Ideale Gase

Wir beginnen wieder mit unserem Standardbeispiel, dem idealen Gas. Nach dem Schema der Thermodynamik im kanonischen Ensemble müssen wir zunächst die Zustandssume berechnen. Diese nimmt für ein ideales Gas die Form

$$Z = \int \frac{\prod_i dp_i dr_i}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \exp\{-\sum_i p_i^2/2mk_BT\} \tag{114}$$

an. Die Ortsintegrationen sind trivial und die Impulsintegrationen sind einfache Gauss-Integrale. Führen wir diese aus, so erhalten wir

$$Z = \frac{V^N}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}(2\pi mk_BT)^{3N/2}. \tag{115}$$

Die freie Energie ergibt sich nun unter Ausnutzen der Stirling'schen Formel zu

$$F = -k_BT\ln Z = -k_BTN\ln\left\{\left(\frac{eV}{N}\right)\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right\} + \mathcal{O}(\ln N). \tag{116}$$

Hieraus folgen nun die verschiedenen thermodynamischen Grössen durch Differenzieren. Der Druck ist gegeben durch

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{Nk_BT}{V}, \tag{117}$$

woraus wir die Zustandsgleichung erhalten. Die Entropie ist

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = Nk_B\ln\left\{\left(\frac{eV}{N}\right)\left(\frac{emk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right\}. \tag{118}$$

Dies können wir nun nutzen, um die Wärmekapazität zu berechnen,

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}k_BN. \tag{119}$$

Schliesslich berechnen wir die innere Energie aus der Formel

$$U = F + TS = F - T\frac{\partial F}{\partial T} = -T^2\frac{\partial}{\partial T}\frac{F}{T}, \tag{120}$$

und erhalten

$$U = -T^2\frac{\partial}{\partial T}[-Nk_B\ln T^{3/2}] = \frac{3}{2}Nk_BT. \tag{121}$$

Natürlich stimmen alle diese Resultate mit den Ergebnissen des mikrokanonischen Ensembles und der kinetischen Gastheorie überein.

1.8.2 Reale Gase

Wir wollen nun den (realen) Fall betrachten, dass die Gasatome auch untereinander wechselwirken. Wir werden der Einfachheit halber ein einkomponentiges Gas betrachten, für das die Wechselwirkung U nur vom Abstand der Gasteilchen abhängt. Damit haben wir die Hamilton-Funktion

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j} U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \tag{122}$$

Es ist plausibel anzunehmen, dass die Wechselwirkung der Gasteilchen untereinander mit zunehmender Dichte wichtiger wird. Man kann daher versuchen, die thermodynamischen Grössen in eine Potenzreihe nach der Dichte zu entwickeln. Dies ist tatsächlich möglich und wird häufig als Virialentwicklung bezeichnet. Der führende Term dieser Entwicklung ist natürlich das ideale Gas. Hier wollen wir nun den ersten Korrekturterm berechnen.

Die typische Wechselwirkung U zweier Gasteilchen hat die in der Abbildung gezeigte Form - bei kleinen Abständen steigt die Wechselwirkung extrem schnell an, da die beiden Teilchen sich nicht durchdringen können, bei grossen Abständen ist die Wechselwirkung anziehend aufgrund der Van-der-Waals-Wechselwirkung und fällt mit der sechsten Potenz des Abstandes ab. Die Wechselwirkung wechselt bei einem Abstand von $2r_0$ das Vorzeichen und hat ein Minimum der Tiefe U_0.

Die Zustandssumme für die Hamilton-Funktion (122) zerfällt in zwei Faktoren. Das Impulsintegral nimmt die gleiche Form wie für ideale Gase an. Im Gegensatz zu idealen Gasen sind jetzt allerdings die Ortsintegrale nicht-trivial. Bezeichnen wir die Zustandssumme idealer Gase mit $Z_{\rm id}$, so finden wir

$$Z = Z_{\rm id} \frac{1}{V^N} \int d^3r_1 \dots d^3r_N \exp\{-\sum_{i<j} U(r_{i,j})/k_B T\}. \tag{123}$$

Hier bezeichnet $r_{i,j} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. Damit erhalten wir für die freie Energie eines realen Gases

$$F = F_{\rm id} - k_B T \ln \left\{ \frac{1}{V^N} \int d^3r_1 \dots d^3r_N \exp\{-\sum_{i<j} U(r_{i,j})/k_B T\} \right\}. \tag{124}$$

Hier ist $F_{\rm id}$ natürlich die freie Energie eines idealen Gases. Es ist hilfreich,[15] dies etwas umzuschreiben in

$$F = F_{\rm id} - k_B T \ln \left\{ 1 + \frac{1}{V^N} \int d^3r_1 \dots d^3r_N [\exp\{-\sum_{i<j} U(r_{i,j})/k_B T\} - 1] \right\}. \tag{125}$$

[15] da $\ln(1+x) \simeq x$ für kleine x.

Wir betrachten nun eine kleine Menge eines verdünnten Gases, so dass die Wechselwirkung zu jedem Zeitpunkt höchstens für ein Teilchenpaar relevant ist. Wir bemerken, dass eine Annahme über die Gesamtmenge des Gases den Gültigkeitsbereich der Ergebnisse keinesfalls einschränkt, da wir wissen, dass das Resultat extensiv sein muss, d.h. $F = Nf(T, N/V)$. Mit dieser Annahme können wir

$$\exp\{-\sum_{i<j} U(r_{i,j})/k_B T\} - 1 = \exp\{-U(r_{1,2})/k_B T\} - 1 \tag{126}$$

nähern, wobei wir die wechselwirkenden Teilchen mit 1,2 bezeichnet haben. Natürlich kann jedes beliebige der $N(N-1)/2$ Teilchenpaare wechselwirken. Daher erhalten wir insgesamt den Ausdruck

$$F = F_{\mathrm{id}} - k_B T \ln\left\{1 + \frac{1}{V^2}\frac{N(N-1)}{2}\int d^3r_1 d^3r_2 [\exp\{-U(r_{1,2})/k_B T\} - 1]\right\}. \tag{127}$$

Gehen wir über zur Integration über Schwerpunkts- und Relativkoordinaten, $\mathbf{R}$ und $\mathbf{r}$ mit $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = d\mathbf{R} d\mathbf{r}$ und nähern wir $N - 1 \simeq N$, so erhalten wir

$$F = F_{\mathrm{id}} - k_B T \ln\left\{1 + \frac{N^2}{2V}\int d\mathbf{r} [\exp\{-U(r)/k_B T\} - 1]\right\}. \tag{128}$$

Schliesslich haben wir angenommen, dass sowohl N als auch die Dichte N/V klein sind, so dass wir den Logarithmus entwickeln können,

$$F = F_{\mathrm{id}} + k_B T \frac{N^2}{2V}\int d\mathbf{r} [1 - \exp\{-U(r)/k_B T\}]. \tag{129}$$

Einschub: Die Annahme einer kleinen Teilchenzahl N mag einem seltsam vorkommen. Sie ist aber nur ein bequemer Rechentrick. Dies folgt explizit aus den folgenden Überlegungen, die auf dasselbe Resultat ohne diese Annahme führen. Betrachten wir ein Gas aus N Teilchen, so können wir den räumlichen Teil des Phasenraumes gedanklich in Teile zerlegen, in denen (a) keines der Teilchen mit einem anderen wechselwirkt, (b) eine beliebige Anzahl von Teilchenpaaren miteinander wechselwirkt, (c) eine beliebige Anzahl von Teilchentrios miteinander wechselwirkt etc. Hierbei wird angenommen, dass zwei Teilchen wechselwirken, wenn das Wechselwirkungspotential zwischen ihnen einen bestimmten Schwellenwert überschreitet. Betrachten wir nun das in der Zustandssumme enthaltene Integral

$$K = \frac{1}{V^N}\int d^3r_1 \ldots d^3r_N [\exp(-\sum_{i<j} U(r_{i,j}) - 1]. \tag{130}$$

Dann finden wir, dass der Beitrag des Bereiches, in dem kein Teilchen mit einem anderen wechselwirkt, keinen Beitrag liefert, da dann der Ausdruck in eckigen Klammern verschwindet. Betrachten wir nun eine beliebige Anzahl n von wechselwirkenden Paaren, so erhalten wir den Beitrag

$$\begin{aligned} &\frac{1}{V^{2n}}\frac{1}{n!}\frac{N(N-1)}{2}\frac{(N-2)(N-3)}{2}\cdots\frac{(N-2(n-1))(N-2(n-1)-1)}{2} \\ &\qquad \times\{\int dr_1^3 dr_2^3 [\exp(-U(r_{1,2}) - 1]\}^n \\ &= \frac{1}{V^n}\frac{1}{n!}\left(\frac{N^2}{2}\right)^n \{\int dr^3 [\exp(-U(r) - 1]\}^n. \end{aligned} \tag{131}$$

Der Faktor $1/n!$ bercuksichtigt hier die Tatsache, dass alle Teilchenpaare äquivalent sind. Nun können wir den Beitrag der Teilchenpaare aufsummieren, indem wir bemerken, dass wir es mit der Potenzreihenentwicklung der Exponentialfunktion zu tun haben,

$$K_{\text{Teilchenpaare}} = \exp\left\{ \frac{N^2}{2V} \int d^3r [\exp(-U(r)/k_B T) - 1] \right\}. \tag{132}$$

Der zugehörige Beitrag zur freien Energie gibt also

$$F = F_{\text{id}} - k_B T \frac{N^2}{2V} \int d^3r [\exp(-U(r)/k_B T) - 1]. \tag{133}$$

Damit haben wir das im Text erhaltene Resultat gewonnen, ohne die Annahme einer kleinen Teilchenzahl zu machen! Vielleicht ist die hier gezeigte Ableitung etwas befriedigender, auch wenn sie in keiner Weise allgemeiner ist als die im Text gezeigte.

Schliesslich ist es noch interessant abzuschätzen, wie gross der Beitrag von wechselwirkenden Teilchentrios ist. Betrachten wir nur ein einzigens solches Tripel, so erhalten wir einen Beitrag proportional zu

$$\frac{1}{V^3} N^3 V \int d^3r d^3r' \{\exp[-(U(r) - U(r') - U(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|))/k_B T] - 1\} \tag{134}$$

Dieser Beitrag enthält offensichtlich einen zusätzlichen Faktor N/V verglichen mit dem Beitrag eines Teilchenpaares und ist dementsprechend von höherer Ordnung im Rahmen der Virialentwicklung.

Wir führen schliesslich die Grösse

$$B(T) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} [1 - \exp\{-U(r)/k_B T\}] \tag{135}$$

ein, so dass

$$F = F_{\text{id}} + k_B T \frac{N^2 B(T)}{V}. \tag{136}$$

$B(T)$ wird auch als <u>zweiter Virialkoeffizient</u> bezeichnet. Hieraus können wir nun unmittelbar den Druck zu

$$P = \frac{N k_B T}{V} \left[1 + \frac{N}{V} B(T) \right] \tag{137}$$

berechnen. Wir sehen also, dass die Korrektur zur Zustandsgleichung idealer Gase proportional zu Dichte ist. Wir haben also wirklich in der Dichte der Teilchen entwickelt, wie angekündigt.

Zunächst betrachten wir den Fall sehr hoher Temperaturen, für den $k_B T \gg U_0$ gilt. Dann können wir den Virialkoeffizienten B folgendermassen berechnen. Wir spalten das Integral in zwei Terme

$$\begin{aligned} B(T) &= \frac{1}{2} \int_{r<2r_0} d^3r [1 - \exp\{-U(r)/k_B T\}] + \frac{1}{2} \int_{r>2r_0} d^3r [1 - \exp\{-U(r)/k_B T\}] \\ &\simeq \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} (2r_0)^3 + \frac{1}{2} \frac{1}{k_B T} 4\pi \int_{2r_0}^{\infty} dr\, r^2 U(r) \\ &\equiv b - \frac{a}{k_B T}. \end{aligned} \tag{138}$$

Hierbei haben wir im ersten Term angenommen, dass der Exponentialterm für $r < 2r_0$ praktisch vernachlässigbar ist, da die Wechselwirkung positiv und gross ist. Im zweiten Term haben wir die Exponentialfunktion zu linearer Ordnung entwickelt, da der Exponent in dieser Region nach Annahme klein ist. Schliesslich haben wir die beiden Grössen

$$a = 2\pi \int_{2r_0}^{\infty} drr^2 |U(r)| \tag{139}$$

und

$$b = 16\pi r_0^3/3 \tag{140}$$

definiert. Es ist einsichtig, dass b so etwas wir das Volumen der Teilchen beschreibt.

Wir wollen kurz den Zusammenhang zwischen dieser Näherung und der Van-der-Waals-Gleichung für ein reales Gas herstellen. Die Zustandsgleichung nimmt nun die Form

$$\begin{aligned} P &= \frac{Nk_BT}{V}\left[1 + \frac{N}{V}\left(b - \frac{a}{k_BT}\right)\right] \\ &= \frac{Nk_BT}{V}\left[1 + \frac{Nb}{V}\right] - \frac{N^2a}{V^2} \end{aligned} \tag{141}$$

an. Schreiben wir dies um, so erhalten wir

$$\left(P + \frac{N^2a}{V^2}\right) = \frac{Nk_BT}{V}\left[1 + \frac{Nb}{V}\right]. \tag{142}$$

Wir wissen, dass die Van-der-Waals-Gleichung den Übergang von der gasförmigen in die flüssige Phase qualitativ richtig beschreibt. Die Grundeigenschaft einer Flüssigkeit, die sie von dem Gas unterscheidet, ist ihre sehr kleine Kompressibilität. Diese Eigenschaft ist in der bisherigen Rechnung nicht enthalten, da wir ein stark verdünntes System betrachtet haben. Man kann nun versuchen, zwischen dem betrachteten Limes und einer Flüssigkeit zu interpolieren. Dazu beachten wir, dass b so etwas wie ein Volumen der Teilchen angibt, so dass das Volumen des Systems bei gewöhnlichen Drücken also nicht kleiner als Nb werden kann. Dann können wir die rechte Seite der Zustandsgleichung als ersten Term einer Entwicklung in Nb/V betrachten. Nehmen wir ohne besondere Begründung an, dass es sich hierbei um eine geometrische Reihe handelt, so erhalten wir die Van-der-Waals'sche Zustandsgleichung

$$\left(P + \frac{N^2a}{V^2}\right)(V - Nb) = Nk_BT. \tag{143}$$

Diese Gleichung hat nun die kleine Kompressibilität des Systems, wenn V vergleichbar mit Nb wird, eingebaut, da die Zustandsgleichung für $V < Nb$ keine sinnvollen Ergebnisse liefert. Wir können also die Van-der-Waals'sche Zustandsgleichung als Interpolation zwischen einem stark verdünnten realem Gas und einer inkompressiblen Flüssigkeit betrachten.

1.9 Das grosskanonische Ensemble

Wir wollen nun noch ein weiteres, sehr wichtiges Ensemble kennenlernen, das grosskanonische Ensemble. In vielen physikalischen Situationen tauscht das betrachtete System mit der Umgebung (dem Bad) nicht nur Energie aus wie im kanonischen Ensemble, sondern auch Teilchen. Beispiele sind Teile eines Gases oder einer Flüssigkeit, oder eine Flüssigkeit im Gleichgewicht mit ihrem Dampf. Wir wollen nun untersuchen, wie die Verteilungsfunktion in einem solchen Fall aussieht.

Dazu können wir ganz analog zum kanonischen Ensemble vorgehen. Wir betrachten das Gesamtsystem, bestehend aus System und Bad, als abgeschlossen, so dass wir es im Rahmen des mikrokanonischen Ensembles beschreiben können. Das Gesamtsystem habe $\mathcal{N}$ Teilchen und Energie $\mathcal{E}$. Die Hamilton-Funktion sei wieder die Summe der Hamilton-Funktionen von Teilsystem und Bad,

$$\mathcal{H} = H(p,r) + H'(p',r'), \tag{144}$$

die Wechselwirkungsenergie also vernachlässigbar. Die Energie E und die Teilchenzahl N des betrachteten Systems seien viel kleiner als die entsprechenden Grössen E' und N' des Bades.

Wir betrachten zunächst die Gleichgewichtsbedingungen. Wir erinnern uns daran, dass der Teilchenaustausch zwischen zwei Systemen auf die Bedingung $\mu/T = \mu'/T'$ führt. Diese wollen wir nun im Rahmen der statistischen Mechanik ableiten, um die mikroskopische Definition des chemischen Potentials zu finden. Die Wahrscheinlichkeit $P(E,N)$ dafür, dass das betrachtete System die Energie E und die Teilchenzahl N hat, ist nach dem Postulat

$$P(E,N) \sim \omega(E,N)\omega'(\mathcal{E}-E,\mathcal{N}-N). \tag{145}$$

Die Zustandsdichte wächst natürlich auch mit der Teilchenzahl extrem schnell, so dass $P(E,N)$ ein scharfes Maximum als Funktion von N hat. Dieser Maximalwert stellt sich praktisch mit Wahrscheinlichkeit eins ein und beschreibt demnach den Gleichgewichtswert. Drücken wir die Zustandsdichte durch die Entropie aus, so führt dies neben $T = T'$ auf die Bedingung

$$\frac{\partial S}{\partial N} = \frac{\partial S'}{\partial N'}. \tag{146}$$

Dies legt in der üblichen Weise nahe, dass wir das chemische Potential über

$$\mu = -T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} \tag{147}$$

definieren.

Wir suchen nun die Wahrscheinlichkeit $\rho_N(p,r)$ dafür, dass sich das betrachtete System im Mikrozustand p,r mit Teilchenzahl N befindet, unabhängig vom

Zustand des Bades. Diese Wahrscheinlichkeit ist proportional zur Anzahl der zugänglichen Zustände des Bades bei der Energie $\mathcal{E} - H(p, r)$ und Teilchenzahl $\mathcal{N} - N$. Damit finden wir

$$\begin{aligned} \rho_N(p, r) &\sim \omega'(\mathcal{E} - H(p, r), \mathcal{N} - N). \\ &\sim \exp\left\{\frac{1}{k_B} S'(\mathcal{E} - H(p, r), \mathcal{N} - N)\right\}. \end{aligned} \tag{148}$$

Schliesslich entwickeln wir in H und N, da diese Grössen nach Voraussetzung klein sind, und erhalten die grosskanonische Verteilungsfunktion

$$\rho_N(p, r) \sim \exp\left\{-\frac{1}{k_B T}[H(p, r) - \mu N]\right\}. \tag{149}$$

Hier haben wir die partiellen Ableitungen der Entropie durch die entsprechenden thermodynamischen Grössen ersetzt. Die Eigenschaften des Bades gehen in die Verteilungsfunktion des Systems nur über die Temperatur und das chemische Potential ein.

Um die thermodynamischen Grössen zu identifizieren und zu berechnen, betrachten wir die grosskanonische Zustandssumme

$$Z = \sum_N \int dpdr \, \exp\{-[H(p, r) - \mu N]/k_B T\}. \tag{150}$$

Dies können wir mit Hilfe der Zustandsdichte schreiben als

$$Z = \sum_N \int dE \, \omega(E, N) \exp\{-[E - \mu N]/k_B T\}. \tag{151}$$

Da der Integrand für ein makroskopisches System ein scharfes Maximum sowohl als Funktion der Energie als auch als Funktion der Teilchenzahl hat, können wir die Zustandssumme durch den Ausdruck

$$Z = \Delta N \Delta E \exp\left\{\frac{1}{k_B} S\right\} \exp\{-(E - \mu N)/k_B T\} \tag{152}$$

nähern, wobei jetzt die Grössen E, S und N die Werte am Maximum bezeichnen. Nehmen wir den Logarithmus dieses Ausdrucks und vernachlässigen wir Terme von der Ordnung $\ln N$, so erhalten wir die wichtige Formel

$$\Omega = F - \mu N = -k_B T \ln Z. \tag{153}$$

Die grosskanonische Zustandssumme ist also auf einfache Weise mit dem grosskanonischen Potential verknüpft, das wir schon im Rahmen der Thermodynamik besprochen hatten. Die thermodynamischen Grössen folgen nun durch partielle Ableitungen des grosskanonischen Potentials, so wie in der Thermodynamik eingeführt.

1.9.1 Das ideale Gas

Wir wollen zunächst das ideale Gas im Rahmen des grosskanonischen Ensembles behandeln. Die entsprechende Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z &= \sum_N \int dpdr \, \exp[-\beta(H-\mu N)] \\ &= \sum_N \exp(\beta\mu N) Z_N \end{aligned} \tag{154}$$

kann als Summe *kanonischer* Zustandssummen Z_N für N Teilchen geschrieben werden. Für ein ideales Gas haben wir bereits den Ausdruck

$$Z_N = \frac{V^N}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} (2\pi m k_B T)^{3N/2} \tag{155}$$

gefunden, so dass wir die Summe über N sofort als Potenzreihe der Exponentialfunktion identifizieren,

$$Z = \exp\{V e^{\beta\mu} (m k_B T / 2\pi\hbar^2)^{3/2}\}. \tag{156}$$

Damit finden wir für das grosskanonische Potential

$$\Omega = -k_B T V e^{\beta\mu} (m k_B T / 2\pi\hbar^2)^{3/2}. \tag{157}$$

Die Teilchenzahl ist daher durch

$$N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} = V e^{\beta\mu} (m k_B T / 2\pi\hbar^2)^{3/2} \tag{158}$$

gegeben. Dies können wir auch als Zusammenhang zwischen Teilchendichte und chemischem Potential schreiben,

$$\frac{N}{V} = e^{\beta\mu} (m k_B T / 2\pi\hbar^2)^{3/2}. \tag{159}$$

Dies zeigt, dass $\beta\mu$ (und damit auch das chemische Potential alleine) im Limes sehr kleiner Dichten und grosser Temperaturen gegen $-\infty$ geht. Diese Bemerkung werden wir im nächsten Abschnitt ausnutzen, um einen systematischen Zugang zur Virialentwicklung anzugeben. Der Druck ist jetzt durch

$$P = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} = k_B T e^{\beta\mu} (m k_B T / 2\pi\hbar^2)^{3/2} = \frac{N k_B T}{V} \tag{160}$$

gegeben. Damit haben wir wieder die Zustandsgleichung idealer Gase reproduziert.

1.9.2 Die Virialentwicklung

Unsere bisherige Behandlung realer Gase hatte zwar den ersten Term der Virialentwicklung nach Potenzen der Dichte geliefert, aber es ist nicht einfach, diese Methode auf höhere Terme zu erweitern. Hier wollen wir nun eine Methode vorstellen, mit der man im Prinzip beliebige Ordnungen der Virialentwicklung berechnen kann.

Der Ausgangspunkt ist das Resultat, dass das chemische Potential im Limes idealer Gase, nämlich für kleine Dichten und grosse Temperaturen gegen $-\infty$ strebt. Da wir die thermodynamische Grössen des realen Gases in einer Potenzreihe in der Dichte entwickeln wollen und demnach stark verdünnte Gase betrachten, ist es naheliegend, davon auszugehen, dass auch für diesen Fall das chemische Potential einen grossen negativen Wert annimmt. In diesem Fall ist aber die in der Zustandssumme vorkommende Grösse $\exp(\beta\mu)$ klein und proportional zur Dichte, so dass wir in ihr entwickeln können.

Betrachten wir also die Zustandssumme eines realen Gases im grosskanonischen Ensemble, so können wir diese als

$$Z = \sum_N e^{\beta\mu N} Z_N \tag{161}$$

schreiben. Dies ist für die Zustandssumme bereits eine Potentzreihe in $\exp(\beta\mu)$. Der Koeffizient des Terms N-ter Ordnung ist gerade die kanonische Zustandssumme eines realen Gases aus N Teilchen. Nun streben wir schliesslich eine Entwicklung des grosskanonischen Potentials und damit der thermodynamischen Grössen in dem Parameter $e^{\beta\mu}$ an. Dazu müssen wir noch den Logarithmus der Zustandssumme nach Potenzen von $\exp(\beta\mu)$ entwickeln, da $\Omega = -k_B T \ln Z$.

Bevor wir dieses Programm ausführen, bemerken wir, dass die Impulsintegration der kanonischen Zustandssumme Z_N einfach ausgeführt werden kann. Führen wir die Bezeichnung

$$I_N = \int \prod_{i=1}^{N} d^3 r_i \exp\{-\sum_{i<j} U(r_{i,j})/k_B T\} \tag{162}$$

ein, so finden wir den Ausdruck

$$Z = \sum_N \frac{1}{N!} e^{\beta\mu N} (m k_B T/2\pi\hbar^2)^{3N/2} I_N. \tag{163}$$

Mit der abkürzenden Schreibweise

$$\xi = e^{\beta\mu} (m k_B T/2\pi\hbar^2)^{3/2} \tag{164}$$

erhalten wir demnach

$$Z = \sum_N \frac{\xi^N}{N!} I_N. \tag{165}$$

Man bemerke, dass ξ für ideale Gase genau die Teilchendichte N/V ist. Für die etwas speziellen Fälle $N = 0$ und $N = 1$ findet man zum einen $I_0 = 1$, da es hier nur einen Zustand mit Energie Null gibt, und $I_1 = V$, da es hier keine Wechselwirkung gibt und demnach die Ortsintegration einfach das Volumen gibt. Damit finden wir

$$\Omega = -k_B T \ln \left\{ 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\xi^N}{N!} I_N \right\}. \tag{166}$$

Nach unserem Programm müssen wir diesen Ausdruck nun nach Potenzen von ξ entwickeln. Für die ersten paar Terme lässt sich dies leicht ausführen und man erhält

$$\Omega = -k_B T \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\xi^N}{N!} J_N, \tag{167}$$

wobei

$$J_1 = I_1 \tag{168}$$
$$J_2 = I_2 - I_1^2 \tag{169}$$
$$J_3 = I_3 - 3I_2 I_1 + 2I_1^3 \tag{170}$$

etc. Berücksichtigen wir, dass $d\xi/d\mu = \xi/k_B T$, so erhalten wir hieraus für die Teilchenzahl

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\xi^N}{(N-1)!} J_N. \tag{171}$$

Nehmen wir nur den führenden Term des grosskanonischen Ensembles, so erhalten wir $\Omega = -k_B T \xi J_1$. Zu derselben Ordnung erhalten wir für die Teilchenzahl, ausgedrückt durch das chemische Potential, $N = \xi J_1$, so dass $\Omega = -k_B T N$. Berücksichtigen wir die Tatsache, dass $\Omega = -PV$, so sehen wir, dass dies gerade die Zustandsgleichung des idealen Gases gibt. Gehen wir eine Ordnung in ξ höher, so erhalten wir

$$\Omega = -k_B T [\xi J_1 + \frac{\xi^2}{2!} J_2] + \mathcal{O}(\xi^3) \tag{172}$$

und

$$N = \xi J_1 + \xi^2 J_2 + \mathcal{O}(\xi^3). \tag{173}$$

Wir eliminieren nun ξ aus diesen beiden Gleichungen. Wir finden

$$\Omega = -k_B T [N - \frac{\xi^2}{2} J_2] + \mathcal{O}(\xi^3) \simeq -k_B T [N - \frac{N^2}{2J_1^2} J_2]. \tag{174}$$

Hier haben wir Terme von höher als quadratischer Ordnung in ξ vernachlässigt. Damit finden wir

$$PV = Nk_BT[1 - \frac{N}{2V^2}J_2]. \tag{175}$$

Schliesslich ist

$$\begin{aligned} J_2 &= I_2 - I_1^2 = \int d^3r_1 d^3r_2 \{\exp[-U(r_{1,2})/k_BT] - 1\} \\ &= V \int d^3r \{\exp[-U(r)/k_BT] - 1\} = -2VB(T), \end{aligned} \tag{176}$$

wobei $B(T)$ in Gleichung (135) definiert ist. Damit finden wir also

$$PV = Nk_BT[1 + (N/V)B(T)] \tag{177}$$

in dieser Ordnung. Wir haben damit gerade den ersten Term der Virialentwicklung reproduziert. Es ist klar, dass man nun in diesem Zugang systematisch auch höhere Terme der Entwickung berechnen kann. Es stellt sich heraus, dass diese höheren Terme mit der simultanen Wechselwirkung von drei oder mehr Teilchen zusammenhängen.

2 Quantenstatistik

2.1 Die Quantenstatistik für Fussgänger[16]

Quantenmechanische Systeme können sich in verschiedenen Energiezuständen E_n befinden. Diese Energiezustände sind im allgemeinen diskret in endlichen Systemen. Wenn wir annehmen, dass wieder alle zugänglichen Zustände eines abgeschlossenen Systems gleich wahrscheinlich sind, so ist dies diesmal im Gegensatz zur klassischen Statistik konzeptionell einfacher, denn wir brauchen nur diskrete Zustände zu zählen. Die Anzahl der Zustände mit Energien zwischen E und $E + \Delta$

$$\Omega(E) = \Sigma(E + \Delta) - \Sigma(E). \tag{178}$$

mit

$$\Sigma(E) = \sum_n \theta(E - E_n) \tag{179}$$

ist das quantenmechanische Analogon des klassischen Phasenraumvolumens. Im Gegensatz zur klassischen Statistik hat das Energieintervall Δ in der Quantenstatistik einen fundamentalen Ursprung. Denn nach der Energie-Zeit-Unschärfe

[16]Dieser Abschnitt enthält praktisch alles, was man für konkrete Rechnungen im Rahmen der Quantenstatistik braucht. Allerdings werden wir die Begründungen auf einem recht heuristischen Niveau halten und werden es manchmal mit der begrifflichen Präzision nicht allzu genau nehmen.

sind Energien prinzipiell nicht beliebig scharf definiert, solange uns nur eine endliche Messzeit zur Verfügung steht.

Ausgehend von der Vorstellung, dass die Quantenmechanik keinen der zugänglichen Zustände auszeichnet, können wir nun das Postulat der Quantenstatistik folgendermassen formulieren.

Alle für das abgeschlossene System mit Energie im Intervall $[E, E+\Delta]$ *zugänglichen Energiezustände sind gleich wahrscheinlich. Die Gesamtzahl der Zustände in diesem Energieinterall ist* $\Omega(E)$.

Wenn auch diese Energiezustände in endlichen Systemen im Prinzip diskret sind, so ist der energetische Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Energieniveaus in makroskopischen Systemen doch extrem klein. Dies folgt daraus, dass wir die Gesamtenergie des Systems auf sehr, sehr viele Weisen auf die einzelnen Freiheitsgrade verteilen können. Tatsächlich ist es so, dass man die einzelnen Energieniveaus in *makroskopischen* Systemen praktisch nicht auflösen kann, und man das Spektrum als kontinuierlich betrachten kann. In diesem Fall kann man die Stufenfunktion $\Sigma(E)$ als glatte Kurve approximieren.[17] Analog ist die quantenmechanische Zustandsdichte

$$\omega(E) = \sum_n \delta(E - E_n), \tag{180}$$

obwohl sie im Prinzip aus einer diskreten Summe von δ-Peaks besteht, doch praktisch eine kontinuierliche Funktion. In diesem Sinne können wir auch im quantenmechanischen Fall $\Omega(E) = \omega(E)\Delta$ nähern. Ausserdem folgt aus der Tatsache, dass wir die Energie auf sehr viele verschiedene Weisen über die Freiheitsgrade verteilen können, dass die Zustandsdichte auch in der Quantenmechanik eine schnell wachsende Funktion der Energie ist.[18] Dies wiederum hat zur Folge, dass alle Argumente, die wir für die Ableitung der Thermodynamik aus dem mikrokanonische Ensemble benützt hatten, gleichermassen im quantenmechanischen Fall gelten. Wir können also die Entropie wieder über

$$S(E) = k_B \ln \Omega(E) = k_B \ln[\omega(E)\Delta] \tag{181}$$

definieren. Natürlich findet man auch im Rahmen der Quantenstatistik, dass man ebenso schreiben kann

$$S(E) = k_B \ln \Sigma(E). \tag{182}$$

Die thermodynamischen Grössen folgen dann wie üblich durch Ableiten der Entropie nach ihren Argumenten.

Die Argumente für das kanonische und grosskanonische Ensemble gehen auch völlig analog durch, denn die Annahme, dass die Gesamtenergie des Systems

[17] Die Funktion $\Sigma(E)$ springt springt strenggenommen um eins, wenn das Argument gleich einem der Energieeigenwerte ist.

[18] Man bemerke, dass dies genau dasselbe Argument ist, mit dem wir auch in der klassischen Mechanik argumentiert haben.

einfach die Summe der Energien der Teilsysteme ist, bedeutet, dass man auch die Energieniveaus als Summe der Energieniveaus des betrachteten Systems und des Bades schreiben kann. Damit haben wir die quantenmechanischen Versionen der kanonischen Verteilungsfunktion

$$\rho(E_n) \sim \exp(-E_n/k_B T), \tag{183}$$

wobei E_n die Energieniveaus des Systems bezeichnen. $\rho(E_n)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass sich das System im Zustand E_n befindet. Die zugehöriger Zustandssumme ist

$$Z = \sum_n \exp(-E_n/k_B T) \tag{184}$$

und der grosskanonischen Verteilungsfunktion

$$\rho(E_n) \sim \exp[-(E_n - \mu N_n)/k_B T] \tag{185}$$

mit Zustandssumme

$$Z = \sum_n \exp[-(E_n - \mu N_n)/k_B T]. \tag{186}$$

Aus den Zustandssummen erhält man dann die freie Energie F bzw. das grosskanonische Potential Ω genau wie in der klassischen Statistik.

Es ist wichtig zu verstehen, was die unschuldig aussehende Summe über die Zustände n tatsächlich bedeutet. Der Index n steht hier für den *kompletten* Satz von Quantenzahlen, um einen Energiezustand des *makroskopischen* Systems zu charakterisieren. Haben wir es z.B. mit einem System von N freien Teilchen in einer Box (mit periodischen Randbedingungen) zu tun, so müssen wir die (diskreten) Impulse aller N Teilchen angeben. Im grosskanonischen Ensemble müssen wir sogar über alle Zustände mit beliebigen Teilchenzahlen summieren.

Die Resultate des kanonischen und des grosskanonischen Ensembles können auch auf mikroskopische Quantensysteme angewendet werden, solange System und Bad nur so schwach miteinander wechselwirken, dass die Energieeigenwerte des Gesamtsystems die Summe der Energieeigenwerte von System und Bad sind. In diesem Fall sind wir nicht an den thermodynamischen Grössen interessiert, sondern an den Erwartungswerten bestimmter Observablen. Diese Erwartungswerte berechnen sich dann wie folgt. Die zu dem Energiezustand E_n gehörige normierte Wellenfunktion sei $\psi_n(r)$. Dann ist der Erwartungswert der Observable $\mathcal{O}(p, r)$ in diesem Zustand gegeben durch

$$\mathcal{O}_n \equiv \int dr \psi_n^*(r) \mathcal{O}(p, r) \psi_n(r). \tag{187}$$

Die Variable r steht hier für die Koordinaten des betrachteten mikroskopischen Systems und $p = -i\hbar\nabla$ für die dazugehörigen Impulsoperatoren. Diesen Erwartungswert müssen wir nun über das statistische Ensemble mitteln. Da die

Wahrscheinlichkeit für den Zustand E_n gerade $\rho(E_n)$ ist, erhalten wir für den Mittelwert im kanonischen Ensemble

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{\sum_n \mathcal{O}_n \exp(-E_n/k_B T)}{\sum_n \exp(-E_n/k_B T)} \tag{188}$$

und im grosskanonischen Ensemble

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{\sum_n \mathcal{O}_n \exp[-(E_n - \mu N_n)/k_B T]}{\sum_n \exp[-(E_n - \mu N_n)/k_B T]} \tag{189}$$

Die Grösse $\langle \mathcal{O} \rangle$ ist also das Resultat *zweier* Mittelungsprozesse: zum einen der quantenmechanischen Mittelung, die durch den quantenmechanischen Erwartungswert beschrieben wird; zum anderen des Mittelungsprozesses der statistischen Mechanik, denn wir wissen ja nur, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein bestimmter Energiezustand realisiert ist.

2.2 Präzisierungen

2.2.1 Zustände

Das im vorherigen Abschnitt angegebene Schema ist zwar ausreichend für alle Rechnungen, aber es ist vom theoretischen Standpunkt nicht wirklich befriedigend. Insbesondere sind quantenmechnische Systeme nicht unbedingt in Energieeigenzuständen. Bezeichnen wir die Energieeigenzustände des Systems mit $|n\rangle$, wobei $H|n\rangle = E_n|n\rangle$, so kann sich das abgeschlossene quantenmechanische System in einer beliebigen Überlagerung

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \tag{190}$$

mit komplexen Koeffizienten c_n befinden. Ist ein quantenmechanisches System nicht abgeschlossen, so kann man es im allgemeinen noch nicht einmal durch eine Wellenfunktion bzw. einen Zustand im Hilbertraum des Systems beschreiben. Nehmen wir zum Beispiel eine Basis, die aus Produktzuständen $|n\rangle|\alpha\rangle$ des Systems und des Bades besteht, wobei lateinische Buchstaben die Zustände des Systems beschreiben und griechische die des Bades. Dann nimmt ein beliebiger Zustand des Gesamtsystems die Form

$$|\psi\rangle = \sum_{n,\alpha} c_{n,\alpha} |n\rangle|\alpha\rangle \tag{191}$$

an. Diesen Ausdruck kann man im allgemeinen nicht als Produkt eines Zustandes des Bades und eines Zustandes des Systems schreiben. Wir müssen also lernen, wie man ein Teilsystems im Rahmen der Quantenmechnik beschreiben kann.

Betrachten wir aber zunächst abgeschlossene Systeme, so können wir das System im Prinzip durch eine Wellenfunktion beschreiben. Um der Tatsache Rechnung zu tragen, dass quantenmechanische Systeme im allgemeinen in beliebigen

Linearkombinationen (190) von Energieeigenzuständen sein können, müssen wir das Postulat der Quantenstatistik noch etwas präzisieren. Ist das System in einer solchen Linearkombination, so ist die Wahrscheinlichkeit, das System bei einer Energiemessung in dem Zustand $|n\rangle$ zu finden, gegeben durch $|c_n|^2$. Messen wir eine andere Observable $\mathcal{O}$, so erhalten wir den Erwartungswert

$$\langle\psi|\mathcal{O}|\psi\rangle = \sum_{n,m} c_n^* c_m \langle n|\mathcal{O}|m\rangle. \tag{192}$$

Hier gehen also nicht nur die im Postulat spezifizierten Wahrscheinlichkeiten ein, einen bestimmten Energiezustand zu finden, sondern auch Interferenzterme $c_n^* c_m$ mit $n \neq m$ zwischen verschiedenen Energieeigenzuständen. Wir werden im Rahmen der Quantenstatistik auch annehmen, dass sich solche Interferenzterme zu Null mitteln und nicht beitragen. Dies folgt z.B. dann, wenn die Phasen der komplexen Zahlen c_n statistisch gleichverteilt sind. Dies ist im Rahmen des Ensemblebildes eine sehr plausible Annahme. Denn betrachten wir zwei verschiedene Realisierungen eines Systems, die mit den makroskopischen Eigenschaften des Systems verträglich sind, so werden sie selbst dann, wenn sie sich im selben Energiezustand befinden, nicht dieselbe Phase der Wellenfunktion haben.

Diese Überlegungen führen zu der folgenden Formulierung des Postulats der Quantenstatistik:
Beschreiben wir ein abgeschlossenes quantenmechanisches System mit Energien zwischen E und $E+\Delta$ durch einen Zustand $|\psi\rangle = \sum_n c_n|n\rangle$, wobei $|n\rangle$ die Energieeigenzustände definiert durch $H|n\rangle = E_n|n\rangle$ bezeichnet, so ist im statistischen Mittel

$$\overline{|c_n|^2} = \left\{ \begin{array}{cc} \text{const} & \text{für} \quad E < E_n < E + \Delta \\ 0 & \text{sonst} \end{array} \right. . \tag{193}$$

Koeffizienten c_n und c_m zu verschiedenen Energieeigenzuständen $n \neq m$ sind nicht korreliert,

$$\overline{c_n^* c_m} = 0. \tag{194}$$

Hier bezeichnet ein Strich über einer Grösse das statistische Mittel.

2.2.2 Die Dichtematrix

Das hierdurch definierte statistische Ensemble lässt sich kompakt durch die Dichtematrix beschreiben. Der Mittelwert einer beliebigen Observable $\mathcal{O}$ über das Ensemble ist

$$\begin{aligned} \overline{\langle\psi|\mathcal{O}|\psi\rangle} &= \mathrm{tr}\mathcal{O}\overline{|\psi\rangle\langle\psi|} \\ &= \mathrm{tr}\mathcal{O}\sum_{n,m}|n\rangle\overline{c_n c_m^*}\langle m| \\ &= \mathrm{tr}\mathcal{O}\sum_{n,m}|n\rangle\delta_{n,m}\overline{|c_n|^2}\langle m| \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \mathrm{tr}\mathcal{O}\sum_n |n\rangle\overline{|c_n|^2}\langle n| \\
&= \mathrm{tr}[\mathcal{O}\rho]. \qquad (195)
\end{aligned}
$$

Hier haben wir im letzten Schritt die Dichtematrix des mikrokanonischen Ensembles

$$\rho = \sum_n |n\rangle\overline{|c_n|^2}\langle n| \qquad (196)$$

definiert, wobei $\overline{|c_n|^2}$ die im Postulat spezifizierte Form hat.

Wir bemerken nebenbei, dass in dem Spezialfall, in dem sich das betrachtete System in dem reinen Zustand $|\psi\rangle$ befindet, die Dichtematrix die Form $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$ annimmt. Daraus folgt sofort, dass die Dichtematrix reiner Zustände – d.h. solcher Zustände, die sich durch *eine* Wellenfunktion beschreiben lassen – idempotent ist, $\rho^2 = \rho$.

Wir wollen nun zeigen, dass das Konzept der Dichtematrix auch zur Beschreibung von Teilsystemen geeignet ist. Da dies auch möglich ist, wenn das Gesamtsystem als statistisches Ensemble beschrieben wird, ist die Dichtematrix die natürliche Sprache der Quantenstatistik.

Wir betrachten also wieder ein System zusammen mit einem Bad, die wir gemeinsam als abgeschlossenes System beschreiben können. Die Zustände $|n\rangle$ seien eine komplette Basis des Systems, während $|\alpha\rangle$ eine komplette Basis des Bades sei. Dann können wir, wie erwähnt, eine beliebige Wellenfunktion des Gesamtsystems darstellen als

$$|\psi\rangle = \sum_{n,\alpha} c_{n,\alpha}|n\rangle|\alpha\rangle. \qquad (197)$$

Wir wollen nun eine beliebige Observable $\mathcal{O}$ *des Systems* betrachten. Diese Observable hängt also nur von den Koordinaten des Systems, nicht aber von denen des Bades ab, so dass

$$\langle n,\alpha|\mathcal{O}|m,\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}\langle n|\mathcal{O}|m\rangle. \qquad (198)$$

Dann können wir den Erwartungswert dieser Observable im Zustand $|\psi\rangle$ ausdrücken durch

$$
\begin{aligned}
\langle\psi|\mathcal{O}|\psi\rangle &= \sum_{n,\alpha}\sum_{m,\beta} c^*_{n,\alpha}c_{m,\beta}\langle n,\alpha|\mathcal{O}|m,\beta\rangle \\
&= \sum_{n,m}\langle n|\mathcal{O}|m\rangle\sum_\alpha c^*_{n,\alpha}c_{m,\alpha}. \\
&= \mathrm{tr}\mathcal{O}\sum_{n,m}|m\rangle\sum_\alpha c_{m,\alpha}c^*_{n,\alpha}\langle n| \\
&= \mathrm{tr}[\mathcal{O}\rho]. \qquad (199)
\end{aligned}
$$

In diesem Ausdruck bezieht sich die Spur tr einzig auf die Zustände des Systems und die Dichtematrix

$$\rho = \sum_{n,m} |m\rangle \sum_{\alpha} c_{m,\alpha} c^*_{n,\alpha} \langle n| \tag{200}$$

beschreibt das System, ohne auf das Bad Bezug zu nehmen.

Um das kanonische Ensemble abzuleiten, hatten wir das Gesamtsystem im mikrokanonischen Ensemble beschrieben. Tun wir das hier, so gibt das Ensemblemittel

$$\rho = \sum_{n,m} |m\rangle \sum_{\alpha} \overline{c_{m,\alpha} c^*_{n,\alpha}} \langle n|. \tag{201}$$

Aus dem Postulat folgt sofort, dass nur die Terme mit $n = m$ beitragen,

$$\rho = \sum_{n} |n\rangle \sum_{\alpha} \overline{|c_{n,\alpha}|^2} \langle n|. \tag{202}$$

Da $\overline{|c_{n,\alpha}|^2}$ konstant ist für alle Zustände im zugänglichen Energieinterval, zählt die Summe über α die Anzahl der Zustände des Bades, die mit dem Zustand n des Systems verträglich sind. Diese Anzahl ist, wie wir wissen, proportional zu $\exp(-E_n/k_BT)$. Daher finden wir für die Dichtematrix des kanonischen Ensembles

$$\begin{aligned}
\rho &= \sum_n |n\rangle \frac{1}{Z} \exp(-E_n/k_BT) \langle n| \\
&= \frac{1}{Z} \exp(-H/k_BT).
\end{aligned} \tag{203}$$

Der Faktor $1/Z$ folgt hier aus der offensichtlichen Normierungsbedingung $\mathrm{tr}\rho = 1$ (da $\langle \mathbf{1} \rangle = \mathrm{tr}\mathbf{1}\rho = \mathrm{tr}\rho = 1$).

Ganz analog findet man für die Dichtematrix des grosskanonischen Ensembles die Gleichung

$$\begin{aligned}
\rho &= \sum_n |n\rangle \frac{1}{Z} \exp[-(E_n - \mu N_n)/k_BT] \langle n| \\
&= \frac{1}{Z} \exp[-(H - \mu N)/k_BT],
\end{aligned} \tag{204}$$

wobei Z hier die grosskanonische Zustandssumme ist.

Mit Hilfe dieser Dichtematrizen können wir nun im Prinzip den Erwartungswert jeder beliebigen Observable des Systems berechnen nach der Formel

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \mathrm{tr}[\mathcal{O}\rho]. \tag{205}$$

Diese Formel ist insbesondere für die Behandlung mikroskopischer Systeme und von Fluktuationen interessant. Ist man an der Thermodynamik interessiert, so kann man direkt die freie Energie bzw. das grosskanonische Potential aus den entsprechenden Zustandssummen berechnen.

Wir sehen also, dass die Dichtematrix die natürliche Sprache für die Quantenstatistik ist. Sie erlaubt es im Gegensatz zur Fussgängermethode, die Quantenstatistik darstellungsunabhängig zu formulieren. Dies folgt sofort aus der Invarianz der Spur unter Darstellungswechseln. Die ausgezeichnete Rolle der Energie, die wir im Fussgängerzugang etwas blauäugig (aber für praktische Zwecke richtig) ausgenutzt haben, spiegelt sich nun in der Tatsache wieder, dass die Dichtematrix nur vom Hamiltonoperator abhängt.

Aufgrund der zentralen Bedeutung der Dichtematrix wollen wir schliesslich noch eine Formel für ihre Zeitentwicklung angeben. Dazu beachten wir, dass die Dichtematrix für ein beliebiges Ensemble, in dem die nicht notwendigerweise orthogonalen Zustände $|i\rangle$ mit der Wahrscheinlichkeit w_i auftreten, die Form

$$\rho = \sum_i w_i |i\rangle\langle i| \tag{206}$$

annimmt. Denn daraus folgt sofort, dass der Mittelwert einer beliebigen Observable gegeben ist durch

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{O} \rangle &= \mathrm{tr}[\mathcal{O}\rho] \\
&= \sum_i w_i \sum_{\alpha,\beta} \langle\alpha|\mathcal{O}|\beta\rangle\langle\beta|i\rangle\langle i|\alpha\rangle \\
&= \sum_i w_i \sum_{\alpha,\beta} \langle i|\alpha\rangle\langle\alpha|\mathcal{O}|\beta\rangle\langle\beta|i\rangle \\
&= \sum_i w_i \langle i|\mathcal{O}|i\rangle
\end{aligned} \tag{207}$$

wobei die $|\alpha\rangle$ eine orthonormierte Basis darstellen, deren Vollständigkeit wir im letzten Schritt ausgenutzt haben. Dies ist genau das für das Ensemble erwartete Resultat. Wenn nun das System durch diese Dichtematrix zur Zeit $t = 0$ beschrieben wird und wenn das System ungestört bleibt, so muss die gesamte Zeitentwicklung aus der Zeitentwicklung der Zustände $|i\rangle$ herrühren. Diese gehorcht aber der zeitabhängigen Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial |i\rangle}{\partial t} = H|i\rangle. \tag{208}$$

Damit finden wir

$$\begin{aligned}
\frac{\partial\rho}{\partial t} &= \sum_i w_i \left[\frac{\partial|i\rangle}{\partial t}\langle i| + |i\rangle\frac{\partial\langle i|}{\partial t} \right] \\
&= -i\hbar \sum_i w_i H|i\rangle\langle i| + i\hbar|i\rangle\langle i|H,
\end{aligned} \tag{209}$$

und somit die von-Neumann-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = -[\rho, H]. \tag{210}$$

Dies ist das quantenmechanische Analogon des Liouville-Theorems. Trotz der scheinbaren Ähnlichkeit hat dies nichts mit der Gleichung für die Zeitentwicklung von Operatoren im Heisenberg-Bild zu tun. Insbesondere beachte man das unterschiedliche Vorzeichen im Vergleich zu diesem Fall.

Wir sehen hieraus, dass die vorher definierten statistischen Ensembles stationär sind, da sie nur den Hamilton-Operator enthalten.[19] Daraus folgt, dass diese Ensembles zeitunabhängig sind, wie für einen Gleichgewichtszustand erforderlich.

2.2.3 Der klassische Limes

Man erwartet, dass man im klassischen Limes aus der Quantenstatistik die klassische Statistik erhält. Wie wir schon aus unserer Diskussion des Gibbs'schen Paradoxon wissen, verschwindet aber die Quantenmechanik selbst in diesem Limes nicht komplett von der Bildfläche, da wir zum einen weiter die Ununterscheidbarkeit der Teilchen beachten müssen und zum anderen die natürliche Einheit für das Phasenraumvolumen durch das Planck'sche Wirkungsquantum gegeben ist.

Das Phasenraummass $(2\pi\hbar)^{3N}$ folgt direkt aus der Quantenstatistik, wenn man sich an die Weyl'sche Regel erinnert, dass es im klassischen Limes einen Zustand pro Phasenraumvolumenelement der Grösse $(2\pi\hbar)^{3N}$ gibt. Der Faktor $N!$ folgt aus der Ununterscheidbarkeit der Teilchen in der Quantenmechanik. Demnach müssen wir Zustände, die sich nur durch eine Permutation der Teilchen unterscheiden, miteinander identifizieren. Dies reduziert aber effektiv die Anzahl der Vielteilchenzustände und damit das Phasenraumvolumen um den Faktor $N!$.

3 Das ideale Gas in der Quantenstatistik

3.1 Die Vielteilchenzustände

Wir wollen nun das ideale Gas im Rahmen der Quantenstatistik behandeln. Wir nehmen an, dass das System durch den Hamilton-Operator

$$H = \sum_{i=1}^{N} H_i = \sum_{i=1}^{N} \left\{ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) \right\} \tag{211}$$

[19] Eine Ausnahme ist das grosskanonische Ensemble, in das auch der Teilchenzahl-Operator eingeht. Wir werden annehmen, dass die Teilchenzahl mit dem Hamilton-Operator kommutiert.

beschrieben wird. Hier haben wir etwas allgemeiner als zuvor auch erlaubt, dass die Teilchen sich in einem externen Potential V bewegen. Dies ist aber ein ideales Gas in dem Sinne, dass die Teilchen nicht miteinander wechselwirken. Der Hamilton-Operator zerfällt also einfach in die Summe von N Einteilchen-Hamilton-Operatoren H_i. Nehmen wir an, dass wir diesen Einteilchen-Hamilton-Operator diagonalisieren können und dass seine Energieeigenwerte durch ϵ_α gegeben sind, wobei der Index α die Eigenwerte durchzählt.

Wir betonen noch einmal, dass ϵ_α die Eigenenergien des *Ein*teilchenproblems sind. In der Quantenstatistik interessieren wir uns aber für die *Viel*teilchenzustände! Insbesondere enthalten die Formeln für die Zustandssummen Summen über die *Viel*teilchenzustände! Wir müssen also noch lernen, wie man diese Vielteilchenzustände beschreiben kann. Im allgemeinen kann sich jedes Teilchen in einem der Zustände ϵ_α befinden. Wir könnte also z.B. den N-Teilchen-Zustand dadurch angeben, dass wir einfach für jedes Teilchen sagen, in welchem Zustand ϵ_α es sich befindet. Dies ist aber in der Quantenmechanik zuviel des Guten, denn wir können ja quantenmechanische Teilchen vom gleichen Typ *nicht* voneinander unterscheiden, d.h. es ist irrelevant, welches spezielle Teilchen sich im Zustand ϵ_α befindet. Die einzig relevante Aussage ist, wieviele (aber nicht welche) Teilchen n_α sich in welchem Zustand ϵ_α befinden. Der Zustand wird dann also durch die (im Prinzip unendlich lange) Liste $n_1, n_2, \dots n_\alpha, \dots$ der Besetzungszahlen beschrieben,

$$|n_1, n_2, \dots n_\alpha, \dots\rangle. \tag{212}$$

Dies wird als Besetzungszahlbasis bezeichnet.

Es ist aus der Quantenmechanik bekannt, dass es zwei Arten von Teilchen gibt – Fermionen und Bosonen. Sie unterscheiden sich durch die Symmetrie ihrer Wellenfunktionen: Während fermionische Wellenfunktionen antisymmetrisch unter Teilchenaustausch sind,

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = -\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \tag{213}$$

sind bosonische Wellenfunktionen symmetrisch,

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \tag{214}$$

In unserem Fall nichtwechselwirkender Teilchen reduziert sich diese Tatsache auf die Aussagen, dass sich zwei Fermionen nicht in einem Einteilchenzustand aufhalten können (Pauli-Prinzip), wohingegen bei Bosonen sich eine beliebige Anzahl von Teilchen in jedem Zustand befinden kann. Die eingeführten Besetzungszahlen n_α können also für Fermionen nur die Werte 0 oder 1 annehmen, während sie für Bosonen alle Werte von 0 bis ∞ annehmen.

3.2 Fermi-Dirac, Bose-Einstein und Planck-Verteilung

Die Fermi-Dirac und Bose-Einstein- bzw. Planck Verteilungen sind das Analogon der Maxwell-Verteilung für ideale Fermi- und Bose-Gase. Die einfachste

Ableitung der Maxwell-Verteilung benutzte das kanonische Ensemble, angewendet auf ein Teilchen. Dieses Teilchen wird als mikroskopisches System betrachtet, dass im Kontakt mit dem aus den anderen Teilchen bestehenden Bad steht. Ein ähnlicher Zugang führt auch für ideale Quantengase schnell zum Ziel.

Im Gegensatz zur klassischen Mechanik können wir aber nicht ein Teilchen herausgreifen, denn dieses ist ja von den anderen Teilchen nicht unterscheidbar. Stattdessen werden wir einen Einteilchenzustand ϵ_α als System betrachten, während das Bad aus allen anderen Einteilchenzuständen besteht. Die verschiedenen Zustände des Systems unterscheiden sich dann durch die Besetzungszahl n_α des als System betrachteten Zustands. Dies ist erlaubt, da die Energie E des Gesamtsystems

$$E = \sum_\beta n_\beta \epsilon_\beta = n_\alpha \epsilon_\alpha + \sum_{\beta \neq \alpha} n_\beta \epsilon_\beta \tag{215}$$

in die Summe der Energien des Systems und des Bades zerfällt. Da wir Zustände mit verschiedenen Teichenzahlen betrachten, müssen wir das grosskanonische Ensemble heranziehen. Damit erhalten wir für die mittlere Besetzungszahl des Zustandes ϵ_α im Falle von Fermionen

$$\begin{aligned}
\langle n_\alpha \rangle &= \frac{\sum_{n_\alpha=0,1} n_\alpha \exp[-(\epsilon_\alpha - \mu) n_\alpha / k_B T]}{\sum_{n_\alpha=0,1} \exp[-(\epsilon_\alpha - \mu) n_\alpha / k_B T]} \\
&= \frac{\exp[-(\epsilon_\alpha - \mu)/k_B T]}{1 + \exp[-(\epsilon_\alpha - \mu)/k_B T]} \\
&= \frac{1}{1 + \exp[(\epsilon_\alpha - \mu)/k_B T]}.
\end{aligned} \tag{216}$$

Die mittleren Besetzungszahlen der Zustände gehorchen demnach der <u>Fermi-Dirac-Verteilung</u>

$$n_F(\epsilon) = \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/k_B T] + 1}. \tag{217}$$

Diese Verteilung findet z.B. für ^{3}He und Elektronen im Festkörper wichtige Anwendungen, solange man beide als nichtwechselwirkend nähert. Die Anwendung auf Festkörper wollen wir in einem späteren Abschnitt behandeln.

Eine analoge Rechnung für Bosonen liefert

$$\begin{aligned}
\langle n_\alpha \rangle &= \frac{\sum_{n_\alpha=0}^\infty n_\alpha \exp[-(\epsilon_\alpha - \mu) n_\alpha / k_B T]}{\sum_{n_\alpha=0}^\infty \exp[-(\epsilon_\alpha - \mu) n_\alpha / k_B T]} \\
&= k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_{n_\alpha=0}^\infty \exp[-(\epsilon_\alpha - \mu) n_\alpha / k_B T] \\
&= k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \frac{1}{1 - \exp[-(\epsilon_\alpha - \mu)/k_B T]} \\
&= -k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln\{1 - \exp[-(\epsilon_\alpha - \mu)/k_B T]\}
\end{aligned}$$

$$= \frac{1}{\exp[(\epsilon_\alpha - \mu)/k_B T] - 1}. \tag{218}$$

Die mittleren Besetzungszahlen der Zustände folgen also der Bose-Einstein-Verteilung

$$n_B(\epsilon) = \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/k_B T] - 1}. \tag{219}$$

Diese Verteilung ist näherungsweise für ^{4}He anwendbar, aber auch auf Na-Atome in einer Atomfalle. Die spektakulärste Konsequenz ist die Bose-Einstein-Kondensation, die vor einigen Jahren das erste Mal an Atomen in einer Falle nachgewiesen wurde. Wir werden auf die Bose-Einstein-Kondensation noch zurückkommen.

Nun gibt es auch Bosonen, deren Teilchenzahl nicht erhalten bleibt wie z.B. Photonen. In diesem Fall gibt es kein grosskanonisches Ensemble und wir müssen das System im kanonischen Ensemble behandeln. Da für diese Art der Bosonen die Gesamtteilchenzahl nicht fixiert ist, gibt es keine Zwangsbedingung $N = \sum_\alpha n_\alpha$ für die Teilchenzahl im kanonischen Ensemble und die Rechnung unterscheidet sich von der gezeigten einfach dadurch, dass kein chemisches Potential auftritt. Die Verteilungsfunktion für diesen Fall erhält man also dadurch, dass man in der Bose-Einstein Verteilung $\mu = 0$ setzt. Wir finden demnach

$$n_P(\epsilon) = \frac{1}{\exp[\epsilon/k_B T] - 1}. \tag{220}$$

Diese Verteilung wird als Planck'sche Verteilung bezeichnet. Sie ist z.B. anwendbar auf Photonen, d.h. das elektromagnetische Feld, und Phononen. Auf diese Anwendungen wollen wir nun zunächst zu sprechen kommen.

3.3 Photonen und Phononen

Als erstes betrachten wir die sogenannte Schwarzkörperstrahlung – d.h. das Licht in einer Kavität im thermischen Gleichgewicht. Aus der Analyse entsprechender Experimente hat Planck bekanntlich die Hypothese der Energiequantelung des Lichtfeldes entwickelt und das Wirkungsquantum $\hbar$ eingeführt. Photonen sind eine praktisch perfekte Realisierung eines idealen Gases, da Photonen im Vakuum nur durch Erzeugung virtueller Elektron-Positron-Paare miteinander wechselwirken – ein bei gewöhnlichen optischen Frequenzen äusserst unwahrscheinlicher Prozess.

Wir interessieren uns für die spektrale Energieverteilung der Schwarzkörperstrahlung. Dazu berechnen wir zunächst die Anzahl der Photonen in einem Frequenzintervall zwischen ω und $\omega + d\omega$. Wir betrachten ohne Beschränkung der Allgemeinheit eine kubische Kavität mit Volumen $V = L^3$. Die Kavität habe periodische Randbedingungen in alle drei Raumrichtungen.[20] Die Moden des

[20] Dies ist natürlich keine realistische Annahme. Die Natur der Randbedingungen, sprich

elektromagnetischen Feldes in dieser Kavität sind dann ebene Wellen mit Wellenvektoren

$$\mathbf{k} = \left(\frac{2\pi}{L}n_1, \frac{2\pi}{L}n_2, \frac{2\pi}{L}n_3\right), \tag{221}$$

wobei $n_i = \ldots, -2, -1, 0, 1, 2, \ldots$. Die mittlere Dichte der $\mathbf{k}$-Vektoren im $\mathbf{k}$-Raum ist also $V/(2\pi)^3$. Die Anzahl der $\mathbf{k}$ Vektoren mit Länge zwischen k und $k + dk$ ist demnach das Produkt der Dichte mit dem Volumen der durch k und $k + dk$ definierten Kugelschale,

$$\frac{V}{(2\pi)^3}4\pi k^2 dk. \tag{222}$$

Ein Photon mit Wellenvektor $\mathbf{k}$ hat Frequenz $\omega = ck$ und Energie $E_{\mathbf{k}} = \hbar\omega = \hbar ck$. Jeder $\mathbf{k}$-Zustand zusammen mit der Angabe der Polarisation definiert einen quantenmechanischen Zustand des Lichtfeldes. Beachten wir, dass jedes Photon in zwei Polarisationszuständen vorkommt, so erhalten wir für die Dichte der Quantenzustände mit Frequenzen zwischen ω und $\omega + d\omega$ das Resultat

$$2\frac{V}{(2\pi)^3}4\pi k^2 dk = 2\frac{V}{(2\pi c)^3}4\pi\omega^2 d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3}\omega^2 d\omega. \tag{223}$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeit für einen dieser Quantenzustände ist durch die Planck'sche Verteilung gegeben und hängt nur von der Energie des Zustandes $\hbar\omega$ ab. Die Zahl $N(\omega)d\omega$ der thermischen Photonen in der Kavität im Frequenzintervall zwischen ω und $\omega + d\omega$ ist schliesslich das Produkt aus der Anzahl der Quantenzustände in diesem Intervall und der mittleren Besetzungszahl n_P pro Zustand,

$$N(\omega)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3}\frac{\omega^2 d\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}. \tag{224}$$

Die Energie im Spektralbereich zwischen ω und $\omega + d\omega$ ist also

$$dE(\omega) = \hbar\omega N(\omega)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3}\frac{\hbar\omega^3 d\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}. \tag{225}$$

Dies ist die Planck'sche Strahlungsformel.

Ganz ähnliche Überlegungen können wir für Phononen in Festkörpern anwenden. Hier ergab sich im Vorfeld der Quantenmechanik folgendes Problem im Vergleich zu Experimenten. Jedes Phonon sollte nach dem Gleichverteilungssatz der klassischen Statistik eine mittlere Energie von $k_B T$ haben. Die Gesamtenergie des Systems sollte also auch proportional zu T sein. Dies führt zwangsläufig auf eine temperatur*un*abhängige Wärmekapazität $C_V = (\partial U/\partial T)_V$. Nun wurde

der Wand der Kavität, sollte aber auf die hier interessierenden Volumeneigenschaften des elektromagnetischen Feldes keinen Einfluss haben. Die Wahl periodischer Randbedingungen, d.h. der Abwesenheit jeglicher Wände, beruht auf rechentechnischer Bequemlichkeit.

aber experimentell gefunden, dass die Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen abnimmt und gegen Null strebt. Dieser Widerspruch wurde erst durch die Quantenstatistik aufgeklärt. Wir wollen nun zeigen, dass die Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen tatsächlich gegen Null geht.

Wir betrachten ein einfach kubisches Gitter mit einem Atom pro Einheitszelle. Dann gibt es zwei Zweige transversaler und einen Zweig longitudinaler Phononen. Für Wellenlängen $2\pi/k$ gross verglichen mit der Gitterkonstanten haben die Phononen eine lineare Dispersion,

$$\omega = u_{t,l} k, \tag{226}$$

wobei die (Schall-)Geschwindigkeit $v_{t,l}$ für longitudinale und transversale Phononen im allgemeinen unterschiedlich ist. Die Energie der Phononen ist $\hbar\omega$. Die Näherung grosser Wellenlängen sollte demnach bei kleinen Temperaturen gültig sein, denn nach der Planck-Verteilung werden Anregungen mit Energien gross gegen die Temperatur praktisch nicht vorkommen.

Die Analogie zwischen langwelligen Phononen und Photonen ist offensichtlich. Die Anzahl der Phononenmoden mit Frequenzen zwischen ω und $\omega + d\omega$ berechnet sich genau wie für Photonen für eine Polarisationsrichtung zu

$$\frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi\omega^2 d\omega \frac{1}{u_{t,l}^3}. \tag{227}$$

Die Gesamtzahl für alle Polarisationsrichtungen ist also

$$V \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 \overline{u}^3} \tag{228}$$

mit der "mittleren Geschwindigkeit"

$$\frac{3}{\overline{u}^3} = \frac{1}{u_l^3} + \frac{2}{u_t^3}. \tag{229}$$

Die spektrale Energieverteilung ist nun genau wie im Fall von Photonen

$$dE(\omega) = \hbar\omega V \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 \overline{u}^3} \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}. \tag{230}$$

Für die innere Energie folgt daraus

$$U = \int dE(\omega) = \int_0^\infty d\omega \frac{dE(\omega)}{d\omega} = V \frac{\pi^2 T^4}{10(\hbar\overline{u})^3}. \tag{231}$$

Hier haben wir im letzten Schritt das Integral

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}. \tag{232}$$

benützt. Man beachte, dass die Energie proportional zur vierten Potenz der Temperatur ist.[21] Daraus folgt, dass die Wärmekapazität eines (dielektrischen) Festkörpers bei tiefen Temperaturen wie T^3 anwächst,

$$C_V = V \frac{2\pi^2 T^3}{5(\hbar \overline{u})^3}. \tag{233}$$

Die Wärmekapazität eines Festkörpers geht also tatsächlich bei $T = 0$ gegen Null, wie experimentell beobachtet. Der entscheidende Unterschied zur klassischen Statistik ist, dass Phononen mit Frequenzen $\hbar\omega \gg k_B T$ praktisch nicht angeregt werden und die in ihnen gespeicherte thermische Energie im Gegensatz zum thermischen Gleichverteilungssatz nicht proportional zu T ist.

Wir bemerken schliesslich, dass in Metallen zu der phononischen Wärmekapazität noch ein elektronischer Beitrag hinzukommt. Wir werden noch sehen, dass dieser bei tiefen Temperaturen proportional zu T ist.

3.4 Thermodynamik

Die Thermodynamik können wir auch auf dem durch das Schema der Quantenstatistik vorgegebenen Weg ableiten. Wir werden dazu das grosskanonische Ensemble benutzen.

Wir gehen aus von der Berechnung der Zustandssumme

$$Z = \sum_n \exp[-(E_n - \mu N_n)/k_B T]. \tag{234}$$

für fermionische und bosonische ideale Gase. Nehmen wir den Besetzungszahlzustand

$$n \to n_1, n_2, \ldots, n_\alpha, \ldots, \tag{235}$$

so hat er die Energie

$$E_n \to \sum_\alpha n_\alpha \epsilon_\alpha \tag{236}$$

und die Teilchenzahl

$$N_n \to \sum_\alpha n_\alpha. \tag{237}$$

Der Vorteil der grosskanonischen Rechnung ist gerade, dass wir über die Besetzungszahlen frei summieren können, da über alle Zustände mit beliebigen Teilchenzahlen summiert werden muss. Im kanonischen Ensemble müssten wir dagegen die Bedingung $N = \sum_\alpha n_\alpha$ mit festem N beachten. Setzen wir die Gleichungen für Energie und Teilchenzahl nun in die Formel für die Zustandssumme ein, so erhalten wir

$$Z = \sum_{\{n_\alpha\}} \exp\{-\sum_\alpha n_\alpha(\epsilon_\alpha - \mu)/k_B T\}, \tag{238}$$

[21] Das analoge Gesetz für die Schwarzkörperstrahlung ist als Boltzmann'sches Gesetz bekannt.

wobei wir über alle n_α summieren müssen. Der Exponent zerfällt in ein Produkt über α,

$$Z = \sum_{\{n_\alpha\}} \prod_\alpha \exp\{-n_\alpha(\epsilon_\alpha - \mu)/k_B T\}. \tag{239}$$

Nehmen wir an, wir schreiben dieses Produkt derart, dass der Faktor mit n_1 als letztes steht. Dann können wir alle anderen Faktoren aus der Summe über n_1 herausziehen, und erhalten den Faktor $\sum_{n_1} \exp[-n_1(\epsilon_1 - \mu)/k_B T]$. Dies können wir nun sukzessive mit jedem α tun und erhalten den einfachen Ausdruck

$$Z = \prod_\alpha \sum_{n_\alpha} \exp[-n_\alpha(\epsilon_\alpha - \mu)/k_B T]. \tag{240}$$

An dieser Stelle trennen sich die Wege für Fermionen und Bosonen.

Für Fermionen haben die Summen über n_α nur zwei Terme, so dass wir das Resultat

$$Z = \prod_\alpha \{1 + \exp[-(\epsilon_\alpha - \mu)/k_B T]\} \tag{241}$$

erhalten. Das grosskanonische Potential wird demnach zu

$$\Omega = -k_B T \sum_\alpha \ln\{1 + \exp[-(\epsilon_\alpha - \mu)/k_B T]\}. \tag{242}$$

Dies ist der allgemeine Ausgangspunkt für die Behandlung idealer Fermi-Gase.

Um wieder die Fermi-Dirac Verteilung zu erhalten, berechnen wir die mittlere Teilchenzahl N,

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \sum_\alpha \frac{1}{1 + \exp[(\epsilon_\alpha - \mu)/k_B T]}. \tag{243}$$

Da $N = \sum_\alpha \langle n_\alpha \rangle$, interpretieren wir die Terme auf der rechten Seite als die mittleren Besetzungszahlen $\langle n_\alpha \rangle$ der einzelnen Einteilchenzustände α. Wir erhalten also gerade wieder die Fermi-Dirac Verteilung.

Wir können mit Hilfe des grosskanonischen Potentials auch die Entropie des Fermi-Gases angeben,

$$\begin{aligned} S &= -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} \\ &= k_B \sum_\alpha \ln\left(1 + e^{-(\epsilon_\alpha - \mu)/k_B T}\right) + k_B T \frac{1}{k_B T^2} \sum_\alpha \frac{(\epsilon_\alpha - \mu) e^{-(\epsilon_\alpha - \mu)/k_B T}}{1 + e^{-(\epsilon_\alpha - \mu)/k_B T}} \\ &= k_B \sum_\alpha \ln\left(1 + e^{-(\epsilon_\alpha - \mu)/k_B T}\right) + \sum_\alpha \frac{\epsilon_\alpha - \mu}{T} n_F(\epsilon_\alpha). \end{aligned} \tag{244}$$

Nun können wir

$$e^{(\epsilon_\alpha - \mu)/k_B T} = \frac{1}{n_F} - 1 = \frac{1 - n_F}{n_F}, \tag{245}$$

schreiben, so dass

$$\frac{\epsilon_\alpha - \mu}{k_B T} = \ln \frac{1 - n_F}{n_F} \tag{246}$$

und

$$1 + e^{-(\epsilon_\alpha - \mu)/k_B T} = 1 + \frac{n_F}{1 - n_F} = \frac{1}{1 - n_F}. \tag{247}$$

Daraus folgt für die Entropie

$$\begin{aligned} S &= k_B \sum_\alpha \ln \frac{1}{1 - n_F(\epsilon_\alpha)} + k_B \sum_\alpha n_F(\epsilon_\alpha) \ln \frac{1 - n_F(\epsilon_\alpha)}{n_F(\epsilon_\alpha)} \\ &= -k_B \sum_\alpha \left\{ n_F(\epsilon_\alpha) \ln n_F(\epsilon_\alpha) + (1 - n_F(\epsilon_\alpha)) \ln(1 - n_F(\epsilon_\alpha)) \right\}. \end{aligned} \tag{248}$$

Sowohl komplett leere ($n_F = 0$) als auch komplett volle Zustände ($n_F = 1$) tragen also nicht zur Entropie des Fermi-Gases bei. Die Gleichungen für das grosskanonische Potential und die Entropie werden wir im nächsten Kapitel benutzen, um Elektronen in Festkörpern zu diskutieren.

Für Bosonen müssen wir über $n_\alpha = 0, 1, 2, \ldots$ summieren. Dies gibt

$$\begin{aligned} Z &= \prod_\alpha \sum_{n_\alpha = 0}^{\infty} \exp[-n_\alpha(\epsilon_\alpha - \mu)/k_B T] \\ &= \prod_\alpha \frac{1}{1 - \exp[-(\epsilon_\alpha - \mu)/k_B T]}. \end{aligned} \tag{249}$$

Daraus folgt das grosskanonische Potential

$$\Omega = k_B T \sum_\alpha \ln\{1 - \exp[-(\epsilon_\alpha - \mu)/k_B T]\} \tag{250}$$

und die Teilchenzahl

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{V,T} = \sum_\alpha \frac{1}{\exp[(\epsilon_\alpha - \mu)/k_B T] - 1}. \tag{251}$$

Wir erhalten für die Besetzungswahrscheinlichkeiten $\langle n_\alpha \rangle$ für Bosonen wieder die Bose-Einstein-Verteilung.

Schliesslich wollen wir die Entropie des Bose-Gases berechnen.

$$\begin{aligned} S &= -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} \\ &= -k_B \sum_\alpha \ln\left(1 - e^{-(\epsilon_\alpha - \mu)/k_B T}\right) \\ &\qquad + k_B T \frac{1}{k_B T^2} \sum_\alpha \frac{(\epsilon_\alpha - \mu) e^{-(\epsilon_\alpha - \mu)/k_B T}}{1 - e^{-(\epsilon_\alpha - \mu)/k_B T}} \end{aligned} \tag{252}$$

Nun können wir

$$e^{(\epsilon_\alpha-\mu)/k_BT} = \frac{1}{n_B} + 1 = \frac{1+n_B}{n_B}, \tag{253}$$

schreiben, so dass

$$\frac{\epsilon_\alpha - \mu}{k_BT} = \ln\frac{1+n_B}{n_B} \tag{254}$$

und

$$1 - e^{-(\epsilon_\alpha-\mu)/k_BT} = 1 - \frac{n_B}{1+n_B} = \frac{1}{1+n_B}. \tag{255}$$

Daraus folgt für die Entropie

$$\begin{aligned} S &= -k_B\sum_\alpha \ln\frac{1}{1+n_B(\epsilon_\alpha)} + k_B\sum_\alpha n_B(\epsilon_\alpha)\ln\frac{1+n_B(\epsilon_\alpha)}{n_B(\epsilon_\alpha)} \\ &= k_B\sum_\alpha\left\{-n_B(\epsilon_\alpha)\ln n_B(\epsilon_\alpha) + (1+n_B(\epsilon_\alpha))\ln(1+n_B(\epsilon_\alpha))\right\}. \end{aligned} \tag{256}$$

Nur leere Zustände tragen also nicht zur Entropie eines Bose-Gases bei.[22]

3.5 Der Limes hoher Temperaturen

Betrachten wir ein ideales Gas mit Hamilton-Operator ohne externes Potential,

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}, \tag{257}$$

im Limes kleiner Dichten und hoher Temperaturen, so sollte sich das ideale Quantengas auf das klassische ideale Gas reduzieren. Wir wissen bereits aus der klassischen Statistik, dass μ/k_BT im klassischen Limes gegen $-\infty$ geht und dementsprechend $\exp(\mu/k_BT)$ ein kleiner Parameter ist. Entwickeln wir daher das grosskanonische Potential zur ersten Ordnung in diesem Parameter, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \Omega &= \pm k_BT\sum_{\mathbf{p}}\ln\{1\mp\exp[-(\epsilon_{\mathbf{p}}-\mu)/k_BT]\} \\ &\simeq -k_BT\sum_{\mathbf{p}}\left\{\exp[-(\epsilon_{\mathbf{p}}-\mu)/k_BT] \pm \frac{1}{2}\exp[-2(\epsilon_{\mathbf{p}}-\mu)/k_BT]\right\} + \ldots \end{aligned} \tag{258}$$

Hier gilt das obere (untere) Vorzeichen für Bosonen (Fermionen). Ausserdem haben wir benutzt, dass die Einteilchen-Energieeigenwerte des angegebenen

[22] Eine Ausnahme ist das Bose-Kondensat. In diesem Fall ist ein Zustand makroskopisch besetzt, d.h. $n_B \sim N$ für diesen Zustand. In diesem Fall heben sich die beiden Terme in der Entropie im wesentlichen gegeneinander weg.

Hamilton-Operator ebene Wellen mit Impuls $\mathbf{p}$ und Energie $\epsilon_{\mathbf{p}} = p^2/2m$ sind. Um die auftretenden Summen über die Impulse auszuführen, beachten wir, dass der Impuls mit dem Wellenvektor über die Beziehung $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ verknüpft ist, und dass wir die Dichte der Wellenvektoren für Körper des Volumens V mit periodischen Randbedingungen schon berechnet hatten zu $V/(2\pi)^3$. Die Dichte der Impulszustände ist demnach $V/(2\pi\hbar)^3$. Da die Dichte also offenbar im Limes grossen Volumens sehr gross wird, können wir von der Summation zur Integration übergehen,

$$\sum_{\mathbf{p}} \to V \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{259}$$

Benutzen wir das einfache (und schon berechnete) Integral

$$\int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \exp[-np^2/2mk_BT] = \left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2 n}\right)^{3/2}, \tag{260}$$

so erhalten wir

$$\begin{aligned}
\Omega &= -PV \\
&= -k_BTVe^{\mu/k_BT}\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \mp \frac{k_BT}{2}Ve^{2\mu/k_BT}\left(\frac{mk_BT}{4\pi\hbar^2}\right)^{3/2} + \dots \\
&= -k_BTVe^{\mu/k_BT}\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\left[1 \pm \frac{1}{2^{5/2}}e^{\mu/k_BT} + \dots\right].
\end{aligned} \tag{261}$$

Hieraus ergibt sich die Teilchenzahl zu

$$N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} = Ve^{\mu/k_BT}\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\left[1 \pm \frac{1}{2^{3/2}}e^{\mu/k_BT} + \dots\right]. \tag{262}$$

Setzen wir dies in den Ausdruck für das grosskanonische Potential ein, so erhalten wir in der betrachteten Ordnung

$$\begin{aligned}
\Omega &= -PV \\
&= -k_BTVe^{\mu/k_BT}\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\left[1 \pm \frac{1}{2^{3/2}}e^{\mu/k_BT}\right] \\
&\qquad \pm \frac{k_BTV}{2^{5/2}}e^{2\mu/k_BT}\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \\
&= -Nk_BT\left\{1 \mp \frac{1}{2^{5/2}}\frac{N}{V}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_BT}\right)^{3/2}\right\}.
\end{aligned} \tag{263}$$

Wir finden also, dass der führende Term gerade die Zustandsgleichung des klassischen idealen Gases reproduziert. Hier haben wir auch den ersten Korrekturterm berechnet. Er erhöht den Druck für Fermionen – selbst wechselwirkungsfreie Fermionen erfahren also aufgrund des Pauli-Prinzips so etwas wie eine Abstossung. Dagegen verringert die quantenmechanische Korrektur den Druck für Bosonen – wechselwirkungsfreie Bosonen erfahren also aufgrund der Symmetrie der Wellenfunktion quasi eine Anziehung.

Die Grösse der Korrektur ist bestimmt durch den Quotienten von thermischer de-Broglie-Länge $\sim (\hbar^2/mk_BT)^{1/2}$ und mittlerem Teilchenabstand, wie bereits zu Beginn von Teil II diskutiert.

Schliesslich erwähnen wir, dass im klassischen Limes aufgrund von $\mu/k_BT \to -\infty$ sowohl die Fermi-Dirac als auch die Bose-Einstein Verteilung gegen die Boltzmann-Verteilung strebt,

$$\frac{1}{\exp[(\epsilon-\mu)/k_BT] \pm 1} \to \exp[-\epsilon/k_BT]. \tag{264}$$

Hier haben wir den Faktor mit dem chemischen Potential auf der rechten Seite nicht angeschrieben, da er aus der Normierungsbedingung reproduziert werden kann.