

Statistische Physik — Ein Begleittext

Martin Holthaus¹
Carl von Ossietzky Universität
Oldenburg

Korrigierte Fassung vom Sommersemester 2006

¹holthaus@theorie.physik.uni-oldenburg.de

*Irrtum verlässt uns nie; doch ziehet ein höher Bedürfnis
Immer den strebenden Geist leise zur Wahrheit hinan.*

Johann Wolfgang von Goethe: Vier Jahreszeiten, Vers 52

Statt eines Vorwortes

Dieses Skriptum entstand — vielmehr: es entsteht immer noch! — aus Vorlesungen über Statistische Physik, die ich für Physikstudentinnen und -studenten an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg gehalten habe und halte. Es teilt die Unvollkommenheiten vieler Vorlesungsmitschriften: Es ist unvollständig, d.h. es deckt nicht den gesamten Lehrstoff ab, den man mit seiner Überschrift verbinden kann; es ist unausgewogen und spiegelt in seiner Stoffauswahl zu einem erheblichen Teil die Vorlieben des Dozenten wider; es ist unverschämt, weil verschiedene Kapitel mehr oder weniger unverfrostet aus den Werken kundigerer Autoren abgeschrieben wurden; die Notation ist (noch) inkonsistent und wird nicht im ganzen Skript einheitlich durchgehalten . . . kurz, man muss es nicht unbedingt lesen.

Andererseits — und das mag seine Lektüre dann doch rechtfertigen — besitzt es vielleicht auch gute Seiten. Für die Hörer dieser Vorlesungen ist es sicher eine Beruhigung, bei der Nacharbeitung nicht unbedingt auf eine hastig hingekritzelt Tafelabschrift angewiesen zu sein, sondern wesentliche Gedankengänge und dazu nötige formale mathematische Argumente sauber fixiert zu finden. In der Tat besteht eines der Ziele dieses Skriptes darin, die Hörer zu ermutigen, während der Vorlesung nur noch wenig, vielleicht sogar *gar nichts* mitzuschreiben und sich stattdessen voll auf die Sache selbst zu konzentrieren. Wer nicht verzweifelt versuchen muss, Kreidehieroglyphen vor ihrer drohenden Auslöschung möglichst vollständig zu kopieren, kann eher dem roten Gedankenfaden folgen, vielleicht sogar bemerken, dass dieser hier und da nicht völlig korrekt abgewickelt wird und den Herrn Professor mit einer diesbezüglichen Frage in Verlegenheit bringen — sollte ein solches Wechselspiel angestoßen werden können, gehörte e-learning bald der Vergangenheit an. Allein schon diese Aussicht rechtfertigt den Aufwand.

Ein großer Reiz dieses Projektes besteht zudem darin, dass es — $\text{\LaTeX}2_{\epsilon}$ sei Dank! — fortlaufend verbessert werden kann. Die hier vorliegende Version ist noch lange nicht das Endprodukt — ich ärgere mich immer noch über das fehlerhafte Argument, das ich blindlings aus dem Buch von . . . übernommen habe und das lediglich mit schwerem Formelgeschütz eine logische Inkonsistenz zu übertönen trachtet, und ich bin überzeugt, dass selbst viele „einfache“ Zusammenhänge noch erheblich klarer ausgedrückt werden können und daher auch müssen. Statistische Physik gilt als schwierig, aber vielleicht ist es richtiger, sie als *reich* zu bezeichnen — sie spannt sehr weite gedankliche Bögen, benötigt Eingaben aus sehr verschiedenen Teilgebieten der Physik und liefert Aussagen von bestechender Klarheit und Allgemeinheit. Es sind vielleicht nicht zuletzt dieses Reichsein und die Notwendigkeit, sich auf meh-

renen Gedankenebenen zugleich zu bewegen und scheinbar weit auseinanderliegende Einzeltatsachen richtig zusammenzufügen, die bei der erstmaligen Auseinandersetzung damit Unbehagen verursachen mögen. Man kann Statistische Physik nicht lernen wie etwa eine Programmiersprache; man muss sich darauf einlassen. Bei diesem Ringen um Einsicht kann eine klare Darstellung, selbst wenn sie subjektiv vorgeprägt ist, enorme Hilfestellung leisten.

Allerdings kann das Lesen dieses Skriptes das Studium eines richtigen Lehrbuches zur Statistischen Physik nicht ersetzen. Hier muss unbedingt auf den großartigen Band V des Lehrbuches der Theoretischen Physik von Landau und Lifshitz hingewiesen werden: Wer sich die Zeit nimmt, dieses Buch wirklich zu lesen, sich wirklich darauf einzulassen, wird auch wirklich bereichert werden. Und wenn sich diese Bereicherung nicht sofort einstellen will: Nicht verzagen. An dem Gedankengebäude der Statistischen Physik haben einige der exzellentesten Köpfe der Menschheitsgeschichte gezimmert, und selbst die haben einige Zeit dafür benötigt.

Man wird die Statistische Physik schließlich kaum durch reines Literaturstudium erlernen können; der selbständigen Auseinandersetzung mit Beispielproblemen — dem selbständigen Lösen von Übungsaufgaben — kommt auch hier große Bedeutung zu. Das vorliegende Skript kann wohl nur dann sinnvoll genutzt werden, wenn parallel zu seiner Lektüre die darauf abgestimmten, wöchentlich ausgeteilten Übungsaufgaben bearbeitet werden; einige der Aussagen, zu deren Verdeutlichung die Übungen dienen, werden an zentralen Stellen des Gedankenganges Verwendung finden. Leider werde ich diese Übungsaufgaben erst nach meiner Pensionierung in den Text einweben können — ich hege den Verdacht, dass Ihr sie andernfalls einfach abschreiben würdet.

Statistische Physik ist eine intellektuelle Herausforderung; sich mit ihr zu beschäftigen lohnt schon um ihrer selbst willen. Um noch einmal unseren Dichterfürsten zu Worte kommen zu lassen: ¹

*Was du ererbt von deinen Vätern hast,
Erwirb es, um es zu besitzen.*

Trefflicher kann man es nicht ausdrücken. Aber man kann es noch ergänzen durch den Wahlspruch David Hilberts, mit dem er seine auf Schallplatte festgehaltene Festrede bei der Verleihung der Ehrenbürgerrechte Königsbergs im Jahre 1930 abschloss: ²

Wir müssen wissen. Wir werden wissen.

¹Johann Wolfgang von Goethe: Faust I, Vers 682f. Darf natürlich nicht fehlen!

²Dieses Lebensmotto, das sogar auf Hilberts Grabstein eingemeißelt ist, ist ganz offensichtlich eine bewusste Abkehr von dem pessimistischen „*Ignoramus et ignorabimus*“ des Physiologen Emil Heinrich du Bois-Reymond, der diese Worte erstmals 1872 in einem Vortrag „*Über die Grenzen der Naturerkenntnis*“ auf der Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte (GDNÄ) in Leipzig geäußert hatte.

Die Hauptsätze der Thermodynamik

Die folgende Zusammenstellung der Grundtatsachen der Gleichgewichts-Thermodynamik soll lediglich der Erinnerung dienen. Während diese Hauptsätze im Rahmen der Thermodynamik axiomatisch formuliert wurden, werden sie in der Statistischen Physik aus nur wenigen Voraussetzungen erschlossen.

Nullter Hauptsatz

Für jedes thermodynamische System existiert eine skalare Zustandsgröße, die Temperatur genannt wird. Die Gleichheit der Temperaturen zweier Systeme ist eine notwendige Voraussetzung für deren thermisches Gleichgewicht. Zwei Systeme, die sich im thermischen Gleichgewicht mit einem dritten System befinden, sind auch untereinander im thermischen Gleichgewicht, haben also die gleiche Temperatur.

Erster Hauptsatz

Jedes thermodynamische System besitzt eine für dasselbe charakteristische Zustandsgröße, die Energie. Bei Energiezufuhr von außen (in Form von mechanischer oder anderer Arbeit oder Wärme) findet eine solche Zustandsänderung statt, daß die Summe der zugeführten Energien genau der Zunahme der Systemenergie entspricht. Für ein isoliertes System gilt der Energieerhaltungssatz.

Zweiter Hauptsatz — Formulierung nach Thomson

Es gibt keine thermodynamische Zustandsänderung, deren *einzig*e Wirkung darin besteht, daß eine Wärmemenge einem Wärmespeicher entzogen und vollständig in Arbeit umgesetzt wird.

Zweiter Hauptsatz — Formulierung nach Clausius

Es gibt keine thermodynamische Zustandsänderung, deren *einzig*e Wirkung darin besteht, daß eine Wärmemenge einem kälteren Wärmespeicher entzogen und an einen wärmeren abgegeben wird.

Zweiter Hauptsatz — Formulierung nach Sommerfeld

Jedes thermodynamische System besitzt eine Zustandsgröße, Entropie genannt. Man berechnet sie, indem man das System aus einem willkürlich gewählten Anfangszustand in den jeweiligen Zustand des Systems durch eine Folge von Gleichgewichtszuständen überführt, die hierbei schrittweise zugeführte Wärme dQ bestimmt, letztere durch die erst bei dieser Gelegenheit zu definierende „absolute Temperatur“ T dividiert und sämtliche Quotienten summiert.

Bei den wirklichen (nicht ideellen) Vorgängen nimmt die Entropie eines nach außen isolierten Systems zu.

Dritter Hauptsatz

Die Entropie eines ungemischten kondensierten Stoffes im thermodynamischen Gleichgewicht ist am absoluten Nullpunkt eine universelle Konstante, die Null ist.

Inhaltsverzeichnis

Statt eines Vorwortes	iii
Die Hauptsätze der Thermodynamik	v
I Klassische Statistische Mechanik	1
I.1 Thermodynamische Systeme und Verteilungsfunktionen	1
I.2 Die Entropie	8
I.3 Temperatur, Druck und chemisches Potential	17
I.4 Die Gibbs'sche Form und die Gibbs–Duhem-Beziehung	23
I.5 Das kanonische Ensemble und die Freie Energie	26
I.6 Thermodynamische Potentiale und das großkanonische Ensemble	37
I.7 Materialgrößen	42
II Formulierung der quantenmechanischen Statistik	49
II.1 Quantenmechanische Ensemble-Theorie: Die Dichtematrix	50
II.2 Der Dichteoperator für die verschiedenen Ensembles	54
II.2.1 Das mikrokanonische Ensemble	54
II.2.2 Das kanonische Ensemble	56
II.2.3 Das großkanonische Ensemble	57
II.3 Beispiele für den Umgang mit dem Dichteoperator	58
II.3.1 Ein Elektron im Magnetfeld	58
II.3.2 Das freie Teilchen	61
II.3.3 Der harmonische Oszillator	65
II.4 Systeme ununterscheidbarer Teilchen	71

II.5	Kanonische Dichtematrix für ein System freier Teilchen	76
II.6	Das quantenmechanische ideale Gas im mikrokanonischen Ensemble	85
II.7	Das ideale Gas im kanonischen und großkanonischen Ensemble	93
II.8	Statistische Eigenschaften der Besetzungszahlen	99
II.9	Die Sattelpunktmethode	103
III	Ideale Bose-Gase	113
III.1	Thermodynamik idealer Bose-Gase	113
III.1.1	Die Kontinuumsapproximation	113
III.1.2	Die Virialentwicklung	117
III.1.3	Bose–Einstein-Kondensation	121
III.1.4	Die spezifische Wärmekapazität	125
III.2	Thermodynamik der Schwarzkörperstrahlung	130
III.3	Thermodynamik der Phononen	138
IV	Ideale Fermi-Gase	147
IV.1	Thermodynamik idealer Fermi-Gase	147
IV.1.1	Kontinuumsapproximation und Virialentwicklung	147
IV.1.2	Das ideale Fermi-Gas bei $T = 0$	154
IV.1.3	Die Sommerfeld-Entwicklung	155
IV.2	Magnetismus idealer Fermi-Gase	161
IV.2.1	Paramagnetismus	161
IV.2.2	Diamagnetismus	166
IV.2.3	Magnetisierungsoszillationen in starken Magnetfeldern	173
	Literaturhinweise	183

Kapitel I

Klassische Statistische Mechanik

Makroskopische Stoffportionen bestehen stets aus einer *sehr* großen Anzahl von Teilchen: So besteht 1 mol eines idealen Gases (entsprechend einem Volumen von 22.41383 ℓ bei Normalbedingungen) aus $N_A = 6.022045 \cdot 10^{23}$ Atomen oder Molekülen. Wenn man diese Teilchen klassisch auffasst und im Sinne der Hamiltonschen Mechanik behandeln will, dann ist es weder möglich noch sinnvoll, den “Mikrozustand” (d.h. die Gesamtheit aller Teilchenorte und -impulse) zu irgendeinem Zeitpunkt anzugeben: Weder kann man die benötigten Anfangswerte messen oder speichern, noch kann man sie numerisch verarbeiten.

Stattdessen wird ein makroskopisches System durch Zustandsvariablen wie Temperatur T , Druck p , Volumen V usw. beschrieben. Diese Größen sind nicht alle unabhängig voneinander, sondern werden durch Zustandsgleichungen miteinander verbunden. Das bekannte Gesetz für ideale Gase, $\nu RT = pV$, ist ein Beispiel dafür.

- Thermodynamik ist eine allgemeine Theorie makroskopischer Systeme, ihrer Beschreibung durch Zustandsvariablen und der möglichen Zustandsänderungen. Sie geht aus von Erfahrungstatsachen, den sogenannten Hauptsätzen, die als Axiome vorangestellt werden.
- Statistische Mechanik geht dagegen über die phänomenologische Ebene hinaus und untersucht auch die den Makrosystemen entsprechenden Mikrosysteme; ihre Aufgabe ist insbesondere die Berechnung makroskopischer Systemeigenschaften aus den mikroskopischen Wechselwirkungen.

I.1 Thermodynamische Systeme und Verteilungsfunktionen

Unter einem thermodynamischen System versteht man einen eigenständigen, hinreichend großen Teil des Universums, der theoretisch (d.h. durch Angabe einer im Prinzip durchführbaren Vorschrift) vom “Rest der Welt” abgetrennt werden kann. (Beispiel: Eine Gasportion, die in einem Zylinder eingesperrt

ist und durch ihre Expansion einen Kolben bewegen kann.) Zu seiner Beschreibung gehört auch die Angabe von Randbedingungen (z.B. die Angabe, ob das System thermisch isoliert ist). Was “von außen” auf das System einwirkt, wird als “Einfluß der Umgebung” zusammengefaßt. Ein System heißt¹

- abgeschlossen, wenn es keine Materie mit seiner Umgebung austauscht;
- isoliert, wenn es weder Materie noch Energie mit seiner Umgebung austauscht;
- offen, sonst.

Ein System wird durch Angabe von geeigneten Zustandsvariablen beschrieben. Eine solche Zustandsgröße heißt “extensiv”, wenn sie der Systemgröße proportional ist (wie etwa Volumen V , Energie E , Teilchenzahl N , ...) und “intensiv”, wenn sie von der Systemgröße unabhängig ist (Druck p , Temperatur T , Dichte ρ , ...).

Im allgemeinen erreicht jedes sich selbst überlassene System nach Ablauf einer gewissen Relaxationszeit einen Gleichgewichtszustand, den es spontan nicht mehr verläßt. Ein solcher Gleichgewichtszustand wird schon durch eine kleine Zahl von unabhängigen Zustandsgrößen beschrieben, wogegen zur genauen Spezifizierung eines Nicht-Gleichgewichtszustandes eine erheblich größere Zahl von Variablen benötigt wird. Im folgenden wird ausschließlich “Gleichgewichtstatistik” behandelt werden, d.h. es werden nur Gleichgewichtszustände untersucht. In diesem Fall sind alle Zustandsvariablen zeitunabhängig.

In diesem ersten Kapitel soll nun versucht werden, makroskopische Systeme, also Systeme mit 10^{23} oder mehr Freiheitsgraden, *klassisch* zu beschreiben. Tatsächlich wird sich später zeigen, daß typische quantenmechanische Effekte in Gasen bei Normaldruck und nicht zu tiefen Temperaturen praktisch vernachlässigbar sind; ein genaues Kriterium für die Gültigkeit der resultierenden klassischen Statistik (sowie die “Quantenstatistik”, die benötigt wird, wenn dieses Kriterium *nicht* erfüllt ist!) wird im zweiten Kapitel entwickelt werden. Doch der Leser sei gewarnt: Auch die nun zu formulierende “klassische” Statistik wird nicht ganz ohne \hbar auskommen!

Ein Gas mit $N \gg 1$ Teilchen, die als Massenpunkte aufgefaßt werden, wird also beschrieben durch einen “Punkt” (q, p) in einem $6N$ -dimensionalen Phasenraum Γ , der von allen Orten und Impulsen aufgespannt wird:

$$(q, p) = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N). \quad (\text{I.1})$$

Das Verhalten des Systems im Laufe der Zeit, also seine Phasenraumtrajektorie, kann “im Prinzip” berechnet werden, wenn die Hamiltonfunktion $H(q, p)$ bekannt ist.

Ein solches Vorgehen ist jedoch für die sehr großen N , die hier von Interesse sind, nicht praktikabel. Statt eine Systemtrajektorie im Phasenraum in der Zeit zu verfolgen, macht die Statistische Physik Wahrscheinlichkeitsaussagen über den Mikrozustand: Ein- und derselbe Makrozustand (beschrieben

¹Die hier benutzte Nomenklatur ist nicht durchweg üblich. Von anderen Autoren wird ein System als offen bezeichnet, wenn es in irgendeiner Weise mit seiner Umgebung wechselwirkt, sonst als abgeschlossen.

durch Druck p , Temperatur T , Volumen V, \dots) kann offensichtlich durch eine sehr große Zahl von Mikrozuständen (beschrieben durch Phasenraumpunkte (q, p)) realisiert werden. Könnte man zu gegebenem Makrozustand den Mikrozustand messen, würde das Resultat (bei stets gleichem Makrozustand!) von Messung zu Messung variieren. Repräsentiert man die Gesamtheit aller Mikrozustände, die mit dem vorliegenden Makrozustand “verträglich” (kompatibel) sind, durch die zugehörigen Phasenraumpunkte (q, p) , entsteht eine “Punktwolke” im Phasenraum. Auf diese Weise betrachtet man anstelle des einen, tatsächlich vorhandenen Systems eine sehr große Zahl makroskopisch identischer Kopien dieses Systems, die seine verschiedenen mikroskopischen Realisierungsmöglichkeiten widerspiegeln. Das Ergebnis einer solchen Gedankenkonstruktion, also eine große Zahl von makroskopisch identischen Kopien des Ausgangssystems, bezeichnet man als statistische Gesamtheit oder Ensemble.

Die mathematische Präzisierung der Idee der Punktwolke führt zu einer *Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasenraum*: Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Mikrozustand (Phasenraumpunkt) zu einem Zeitpunkt t_0 im Volumenelement $d^{3N}q d^{3N}p$ um (q, p) angetroffen wird, besitzt die Form

$$dw(q, p) = \varrho(q, p) d^{3N}q d^{3N}p . \quad (\text{I.2})$$

Die hier auftauchende Wahrscheinlichkeitsdichte $\varrho(q, p)$ wird auch als Verteilungsfunktion bezeichnet; sie entspricht der lokalen Dichte der Punkte in der Wolke. Sie besitzt offenbar folgende Eigenschaften:

1.
$$\int \varrho(q, p) d^{3N}q d^{3N}p = 1 , \quad (\text{I.3})$$

denn irgendwo im Phasenraum muß der Mikrozustand des betrachteten Systems ja angetroffen werden.

2. Der statistische Erwartungswert einer klassischen Observablen $A(q, p)$ ist

$$\langle A \rangle = \int A(q, p) \varrho(q, p) d^{3N}q d^{3N}p ; \quad (\text{I.4})$$

im Gleichgewichtszustand, wenn $\varrho(q, p)$ nicht mehr von der Zeit abhängt, ist auch $\langle A \rangle$ zeitunabhängig.

3. Ein Nicht-Gleichgewichtszustand wird beschrieben durch eine explizit zeitabhängige Verteilungsfunktion $\varrho(q, p, t)$; diese gehorcht der aus der Mechanik bekannten Liouville-Gleichung:

$$\frac{d}{dt} \varrho = \frac{\partial}{\partial t} \varrho + \{ \varrho, H \} = 0 . \quad (\text{I.5})$$

Im Gleichgewicht ist $\partial \varrho / \partial t = 0$ und daher auch $\{ \varrho, H \} = 0$: Die Verteilungsfunktion ϱ vertauscht mit H , ist also eine Erhaltungsgröße.

Die erste Eigenschaft legt lediglich die Normierung der Wahrscheinlichkeitsdichte fest. Die zweite Eigenschaft bringt einen der Grundgedanken der Ensemble-Konstruktion zum Ausdruck: “Eigentlich” ist man am Zeitmittel $\langle A \rangle_t$ der Eigenschaften *eines* Systems interessiert, berechnet aber stattdessen ein Ensemblemittel $\langle A \rangle_{Ens.} \equiv \langle A \rangle$, indem man bei festem Zeitpunkt t_0 über eine “Schar” makroskopisch identischer Systeme mittelt. Die implizit zugrundegelegte Annahme

“Zeitmittel = Scharmittel”

wird als “Ergodenhypothese” bezeichnet. Die dritte Eigenschaft ist eine Konsequenz der Invarianz des Phasenraumvolumens unter kanonischen Transformationen, also auch unter der Zeitentwicklung; sie bedeutet, daß die Dichte der Punktvolke in der Umgebung eines gegebenen, mit dem Hamiltonschen Fluß durch den Phasenraum wandernden Punktes konstant bleibt. Die Charakterisierung des Gleichgewichtes durch das Verschwinden der Poissonklammer $\{\varrho, H\}$ deutet an, daß die Verteilungsfunktion im Gleichgewicht eine Funktion der Energie sein wird:

$$\varrho(q, p) = f(H(q, p)) . \quad (\text{I.6})$$

Um nun die Verteilungsfunktion $\varrho(q, p)$ angeben zu können, muß das statistische Ensemble genauer spezifiziert werden. Hier wird zunächst ein isoliertes System betrachtet, dessen Energie E , Volumen V und Teilchenzahl N wegen der Isolation im Laufe der Zeit konstant bleiben; diese Eigenschaft überträgt sich dann auf alle Ensemblemitglieder. Die Gesamtheit aller Mikrozustände, die mit den vorgegebenen Werten von E, V, N des Makrozustandes verträglich sind, heißt mikrokanonisches Ensemble.

Die mikrokanonisch zulässigen Phasenraumpunkte liegen also auf der “Energiermannigfaltigkeit” $\mathcal{M} = \{(q, p) \mid H(q, p) = E\}$. Da es keinen Grund gibt, einen Punkt auf dieser Mannigfaltigkeit vor anderen auszuzeichnen, sollten alle Punkte darauf die gleiche a priori-Wahrscheinlichkeit besitzen: $\varrho(q, p)$ sollte auf der Energiermannigfaltigkeit \mathcal{M} überall den gleichen Wert annehmen und “außerhalb” davon verschwinden.

Genauer: Die Bedingung $H(q, p) = E$ definiert eine $(6N - 1)$ -dimensionale Hyperfläche im $6N$ -dimensionalen Phasenraum Γ . Eine solche Fläche besitzt jedoch das Volumenmaß Null, wird also von einem zufällig in den Phasenraum eingestreuten Punkt nur mit der Wahrscheinlichkeit Null getroffen. Andererseits ist es physikalisch unmöglich, die Energie E eines Systems völlig exakt festzulegen. Aus diesen Gründen ordnet man den erlaubten Mikrozuständen im mikrokanonischen Ensemble anstelle der Hyperfläche \mathcal{M} eine “Energieschale” \mathcal{S} mit nicht näher spezifizierter Dicke ΔE zu:

$$\mathcal{S} = \{(q, p) \mid E - \Delta E \leq H(q, p) \leq E\} . \quad (\text{I.7})$$

Die mikrokanonische Verteilungsfunktion für das Gleichgewicht, die dem Postulat der gleichen a priori-Wahrscheinlichkeit für alle zugänglichen Mikrozustände entspricht, lautet dann also

$$\varrho(q, p) = \begin{cases} \text{const.} & \text{für } E - \Delta E \leq H(q, p) \leq E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} , \quad (\text{I.8})$$

wobei die Konstante sofort aus der Normierung folgt:

$$\begin{aligned} \int \varrho(q, p) d^{3N}q d^{3N}p &= \text{const.} \int_{E - \Delta E \leq H(q, p) \leq E} d^{3N}q d^{3N}p \\ &\equiv \text{const.} \tilde{\Omega}_{\Delta E} \\ &= 1 , \end{aligned} \quad (\text{I.9})$$

also $const. = 1/\tilde{\Omega}_{\Delta E}$. Dabei ist $\tilde{\Omega}_{\Delta E}$ das Phasenraumvolumen der Energieschale, die durch die Mikrozustände mit einer Energie zwischen $E - \Delta E$ und E ausgefüllt wird.

Diese Konstruktion ist jedoch nur dann sinnvoll, wenn die als Hilfsgröße eingeführte ‘‘Schalendicke’’ ΔE keinen wesentlichen Einfluß auf das ‘‘Maß’’ $\tilde{\Omega}_{\Delta E}$ der Schale hat. Das ist aufgrund des Umstandes, daß es sich hier um eine Schale in einem *sehr* hochdimensionalen Raum handelt, auch tatsächlich der Fall. Diese auch für konkrete Rechnungen wichtige Tatsache wird durch das folgende **Beispiel** verdeutlicht:

- Ein ideales (nichtwechselwirkendes) Gas von N Partikeln der Masse m sei in einem Volumen V eingesperrt. Dann lautet die Hamiltonfunktion

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + H_V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N), \quad (\text{I.10})$$

wobei das ‘‘Einschlußpotential’’ $H_V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ formal die Einschränkung auf das Volumen V beschreiben soll, d.h. es verschwindet, wenn alle Teilchenkoordinaten im Innern von V liegen, und wird sehr groß, wenn eine der Teilchenkoordinaten den Rand von V erreicht. Damit ist

$$\begin{aligned} \tilde{\Omega}_{\Delta E} &= \int_{E-\Delta E \leq H(q,p) \leq E} d^{3N}r d^{3N}p \\ &= V^N \int_{2m(E-\Delta E) \leq \sum \vec{p}_i^2 \leq 2mE} d^{3N}p \\ &\equiv V^N f_{\Delta E}(E), \end{aligned} \quad (\text{I.11})$$

wobei $f_{\Delta E}(E)$ das Volumen einer $3N$ -dimensionalen Kugelschale mit Außenradius $\sqrt{2mE}$ und Innenradius $\sqrt{2m(E-\Delta E)}$ angibt.

Nun ist das Volumen einer Kugel vom Radius R in d Dimensionen gegeben durch

$$V_d(R) = \alpha(d) R^d, \quad (\text{I.12})$$

wobei $\alpha(d)$ das Volumen der d -dimensionalen Einheitskugel bezeichnet (*Übungsaufgabe!*):

$$\alpha(d) = \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(\frac{d}{2} + 1)}. \quad (\text{I.13})$$

(Probe: Für $d = 3$ erhält man daraus

$$V_3(R) = \frac{\pi^{3/2}}{\Gamma(\frac{3}{2} + 1)} R^3 = \frac{\pi^{3/2}}{\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \pi^{1/2}} R^3 = \frac{4\pi}{3} R^3,$$

wie es sein muß.) Das Volumen einer Kugelschale mit den Radien R und $R - \delta R$ ist daher

$$\begin{aligned} V_d(R) - V_d(R - \delta R) &= \alpha(d) [R^d - (R - \delta R)^d] \\ &= \alpha(d) R^d \left[1 - \left(1 - \frac{\delta R}{R} \right)^d \right]. \end{aligned} \quad (\text{I.14})$$

Nun kommt die Hochdimensionalität ins Spiel: Man hat

$$\begin{aligned} \left(1 - \frac{\delta R}{R}\right)^d &= e^{d \ln(1 - \delta R/R)} \\ &\approx e^{-d\delta R/R} \longrightarrow 0 \end{aligned} \quad (\text{I.15})$$

für $d \rightarrow \infty$ bei festgehaltener relativer Dicke $\delta R/R$. Für sehr hochdimensionale Kugeln ist also praktisch das gesamte Volumen in der äußersten Schale konzentriert. Ist etwa $\delta R/R = 10^{-6}$ und $d = 10^{23}$, findet man $(1 - \delta R/R)^d \approx \exp(-10^{17})$! Dann stimmt das Volumen der Kugelschale der Dicke δR praktisch mit dem Volumen der Vollkugel mit gleichem Außenradius R überein.

Daher erhält man nun für “thermodynamisch große N ” in sehr guter Näherung

$$\begin{aligned} f_{\Delta E}(E) &= \alpha(3N) \sqrt{2mE}^{3N} \\ &= \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} (2mE)^{3N/2}, \end{aligned} \quad (\text{I.16})$$

und das Volumen des Teiles des Phasenraums Γ , der für ein mikrokanonisches ideales N -Teilchen-Gas in einem Behälter mit dem Volumen V bei der Gesamtenergie E zugänglich (“akzessibel”) ist, wird faktisch von der Schalendicke ΔE unabhängig:

$$\begin{aligned} \tilde{\Omega}_{\Delta E}(E, V, N) &\equiv \tilde{\Omega}(E, V, N) \\ &= \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} V^N (2mE)^{3N/2} \\ &= \text{const. } V^N E^{3N/2}. \end{aligned} \quad (\text{I.17})$$

Die geometrische Eigenschaft hochdimensionaler Körper, die für dieses spezielle Beispiel bewiesen wurde, soll noch einmal in allgemeiner Form festgehalten werden:

Bei der Berechnung hochdimensionaler Phasenraumvolumina darf die mikrokanonische Energieschale durch denjenigen Vollkörper ersetzt werden, der die gleichen Außenabmessungen besitzt wie die Schale.

“Je mehr Phasenraum” ein Makrozustand zur Verfügung hat, umso wahrscheinlicher wird sein Auftreten sein. Um diese intuitiv einleuchtende Vermutung zu präzisieren, benötigt man nun eine Aussage darüber, *wieviele* Mikrozustände in die mikrokanonische Energieschale “passen”.

Im Rahmen der klassischen Hamiltonschen Mechanik sind Mikrozustände beliebiger Energie möglich. In der übergeordneten Theorie, der Quantenmechanik, findet man dagegen diskrete Mikrozustände, selbst wenn davon in einem Gas unter Normalbedingungen (d.h. bei nicht zu tiefer Temperatur und nicht zu hohem Druck) nichts mehr zu spüren ist. Mit einem zweifachen Vorgriff auf die Quantenmechanik kann man nun aus dem Phasenraumvolumen $\tilde{\Omega}(E, V, N)$, das für einen durch E, V, N beschriebenen Makrozustand zugänglich ist, auf die *Zahl* der zugehörigen (Quanten-)Mikrozustände schließen. Der erste Vorgriff betrifft das Volumen, das einem einzigen Zustand entspricht:

Bei hinreichend hoher Energie “belegt” jeder quantenmechanische Zustand eines Systems mit f Freiheitsgraden ein Phasenraumvolumen der Größe $h^f = (2\pi\hbar)^f$.

Für ein Gas aus N Punktteilchen wird somit der Phasenraum Γ in “Zellen” der Größe h^{3N} unterteilt; jede Zelle entspricht einem Mikrozustand. Die überaus bemerkenswerte Implikation, daß die Zellengröße zustands- und sogar systemunabhängig ist, wird im allgemeinen erst im “semiklassischen” Bereich großer Quantenzahlen (asymptotisch) richtig; wenn sie im folgenden benutzt wird, wird dadurch der Gültigkeitsbereich der Schlußfolgerungen auf hinreichend hohe Energien (bzw. Temperaturen) eingeschränkt. Für $f = 1$ entspricht die obige Aussage der “Bohr–Sommerfeld-Quantisierungsregel”, mit deren Hilfe in der “alten” Quantenmechanik (d.h. bereits vor Entdeckung der Schrödingergleichung) Energien quantenmechanischer Zustände näherungsweise berechnet werden konnten:

- Ein quantenmechanisches System mit einem Freiheitsgrad läßt diejenigen Energiewerte E_n zu, für die das klassische Wirkungsintegral

$$I = \frac{1}{2\pi} \oint p dq$$

einen der Werte $\hbar(n + \beta_n/4)$ annimmt, wobei n die “Quantenzahl” bezeichnet und β_n eine kleine ganze Zahl ist.²

Demnach unterscheiden sich die Phasenraumflächen $\oint p dq$, die zwei benachbarten Zuständen mit Quantenzahlen n und $n + 1$ zuzuordnen sind, gerade um $2\pi\hbar$, sofern β_n fest bleibt. Auch diese semiklassische Quantisierungsregel wird im allgemeinen erst für große n asymptotisch exakt; für einige besonders einfache Systeme, wie z.B. das “Teilchen im Kasten” oder den harmonischen Oszillator, bleibt sie sogar für kleine Quantenzahlen streng richtig. (*Übungsaufgabe!*)

Während die Existenz von Phasenraumzellen asymptotisch konstanten Volumens schon für Einteilchensysteme gilt, erzwingen die in der Statistischen Physik betrachteten Vielteilchensysteme darüber hinaus die Berücksichtigung eines weiteren “Quanteneffektes”:

N -Teilchen-Konfigurationen, die sich nur durch eine Permutation identischer Teilchen unterscheiden, sind im Rahmen der (semi-)klassischen Statistik als nicht voneinander verschieden anzusehen.

Hier wird die prinzipielle Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen antizipiert: Eine Vertauschung identischer Quantenteilchen liefert keinen neuen Zustand! Warum diesem Umstand sogar schon in der “klassischen” statistischen Mechanik Rechnung getragen werden *muß*, obwohl er sich im Rahmen einer klassischen Theorie nicht weiter begründen läßt, wird später deutlich werden.

²Diese ganze Zahl β_n wird als Maslov-Index oder auch als Morse-Index bezeichnet; sie besitzt eine anschauliche geometrische Interpretation. Mehr darüber findet man bei M. C. Gutzwiller: *Chaos in Classical and Quantum Mechanics* (Springer, New York, 1991).

Mit diesen beiden Vorgriffen auf die Quantenmechanik kann nun aus dem geometrischen Volumen $\tilde{\Omega}(E, V, N)$ des zugänglichen Teiles des Phasenraumes für ein System aus N identischen Punktteilchen, das bei vorgegebener, fester Energie E ein Volumen V einnimmt, die Zahl $\Omega(E, V, N)$ der zugehörigen Mikrozustände abgeschätzt werden: Da die N Teilchen $3N$ Freiheitsgrade besitzen, muß zunächst das Volumen $\tilde{\Omega}(E, V, N)$ durch das Volumen $(2\pi\hbar)^{3N}$ der einem einzigen Zustand zukommenden Phasenraumzelle dividiert werden. Weiterhin erfordert die vorausgesetzte Ununterscheidbarkeit der Teilchen die Division des derart normierten, nunmehr dimensionslosen Phasenraumvolumens durch die Zahl der Permutationen dieser N Teilchen, also durch $N!$. Damit wird schließlich

$$\begin{aligned}\Omega(E, V, N) &\equiv \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \tilde{\Omega}(E, V, N) \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int_{H(q,p) \leq E} d^{3N} q d^{3N} p\end{aligned}\quad (\text{I.18})$$

interpretiert als die ‘‘Anzahl der akzessiblen Mikrozustände’’ für ein isoliertes System aus N ununterscheidbaren Teilchen, das die Gesamtenergie E besitzt und das Volumen V einnimmt.

I.2 Die Entropie

Entscheidend dafür, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein bestimmter Makrozustand auftritt, ist die Anzahl Ω seiner mikroskopischen Realisierungen. Das ist eine unmittelbare Konsequenz aus dem Postulat gleicher a priori-Wahrscheinlichkeiten aller Mikrozustände: Wenn alle Mikrozustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit realisiert werden, wird sich mit größter Wahrscheinlichkeit derjenige Makrozustand einstellen, der die meisten Mikrozustände auf sich vereinigt. Diese offensichtliche Tatsache ist selbstverständlich nicht an Hamiltonsche Dynamik in hochdimensionalen Phasenräumen gebunden, wie das folgende **Beispiel** belegt:

- N schwarze und N weiße Kugeln, die jeweils mit Hilfe einer kleinen Markierung von 1 bis N durchnummeriert worden sind, werden zufällig auf zwei nebeneinanderstehende Glasurnen verteilt, so daß sich schließlich in jeder Urne genau N Kugeln befinden. Nach Beendigung des Verteilungsvorgangs wird ein ‘‘Makrozustand’’ dieses Systems z.B. durch die Angabe der Zahl der schwarzen Kugeln in der linken Urne charakterisiert; diese Angabe legt auch die Zahl der schwarzen Kugeln in der anderen Urne sowie die Zahl der weißen Kugeln in beiden Urnen fest. Das entspricht dem Kenntnisstand eines weit entfernten Beobachters, der zwar sieht, *wieviele* schwarze bzw. weiße Kugeln in den einzelnen Urnen liegen, der jedoch die Nummern auf den einzelnen Kugeln nicht erkennen kann. Ein ‘‘Mikrozustand’’ ist dagegen erst dann vollständig spezifiziert, wenn bekannt ist, *welche* schwarzen und *welche* weißen Kugeln die linke Urne enthält. Enthält die linke Urne k schwarze Kugeln, so gibt es $\binom{N}{k}$ Möglichkeiten, um diese k Kugeln aus den insgesamt N schwarzen Kugeln auszuwählen, und weiterhin $\binom{N}{N-k}$ Möglichkeiten, um die $N - k$ weißen Kugeln, die ebenfalls in der linken Urne zu finden sind, aus den N weißen Kugeln zu ‘‘ziehen’’;

die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten für einen Makrozustand mit k schwarzen Kugeln in der linken Urne ist daher offenbar

$$\Omega(k) = \binom{N}{k} \binom{N}{N-k} = \left[\frac{N!}{k!(N-k)!} \right]^2. \quad (\text{I.19})$$

Da alle Mikrozustände aufgrund der Zufälligkeit des Verteilungsprozesses mit der gleichen Wahrscheinlichkeit auftreten und weiterhin der Binomialkoeffizient $\binom{N}{k} = \binom{N}{N-k}$ für $k = N/2$ maximal wird, wird man mit hoher Wahrscheinlichkeit in beiden Urnen nahezu die gleiche Anzahl schwarzer Kugeln antreffen.

Dieses Beispiel besitzt eine interessante informationstheoretische Deutung. Je mehr Mikrozustände zu einem vorgegebenen Makrozustand gehören, desto unsicherer also der tatsächlich realisierte Mikrozustand ist, umso größer ist der Informationsgewinn, der auftritt, wenn der Mikrozustand tatsächlich gemessen, d.h. durch einen Beobachter genau festgelegt wird. Wenn tatsächlich einmal alle N schwarzen Kugeln in die linke Urne fallen, gewinnt der Beobachter keine Information, wenn er sich den Mikrozustand genau ansieht: Er weiß ja schon vorher, daß die schwarzen Kugeln in der linken Urne die Nummern 1 bis N tragen. In den viel wahrscheinlicheren Fällen, in denen schwarze und weiße Kugeln annähernd gleich auf beide Urnen verteilt sind, ist die Information, die beim Ablesen der auf den einzelnen Kugeln angebrachten Nummern gewonnen werden kann, dagegen erheblich. Also noch einmal: Je wahrscheinlicher der Makrozustand, desto unsicherer der zugehörige, tatsächlich realisierte Mikrozustand, und desto größer der Informationsgewinn, wenn dieser Mikrozustand tatsächlich genau festgelegt wird.

Diese "Unsicherheit" des Mikrozustandes und damit auch der bei seiner Messung mögliche Informationsgewinn wird in sehr allgemeiner Weise durch die Entropie quantifiziert. Um diesem Konzept gerecht zu werden, wird der Entropiebegriff nun zunächst informationstheoretisch eingeführt und erst danach auf die Statistische Physik angewandt.

Ausgangspunkt dazu ist eine Menge von "Elementarereignissen", also möglichen Ergebnissen eines Zufallsexperimentes, und eine diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilung $\{P_i | i = 1, 2, 3, \dots\}$, die dem i -ten Elementarereignis eine Wahrscheinlichkeit P_i zuordnet. Je *kleiner* P_i , d.h. je kleiner die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten des i -ten Elementarereignisses, umso *größer* ist der Informationsgewinn des Experimentators, wenn er bei einer Versuchsdurchführung oder Messung eben dieses Ereignis tatsächlich beobachtet. (Im Falle eines Münzwurfes kann der Beobachter davon ausgehen, daß in 50% aller Fälle ein "Kopf" auftritt; das Würfeln mit einem ungefälschten Würfel wird dagegen nur in einem Sechstel aller Fälle eine "Sechs" ergeben. Wenn also bei einem Münzwurf ein "Kopf" fällt, so ist der Informationsgewinn deutlich kleiner als der, der dem Werfen einer "Sechs" entspricht — man erhält im ersten Fall ja nur die Information darüber, welche von zwei Möglichkeiten eingetreten ist, während im zweiten Fall eine von sechs Möglichkeiten realisiert wird.)

Ein vernünftiges Maß für den Informationsgewinn, den das Auftreten des i -ten Elementarereignisses mit sich bringt, ist nun die Zahl $-\ln P_i$:

1. Ist $P_{i_0} = 1$, d.h. tritt das Ereignis i_0 mit Sicherheit ein, so ist $-\ln P_{i_0} = 0$. Das Eintreten eines “sicheren Ereignisses” bedeutet keinerlei Informationsgewinn.
2. Je kleiner P_i , desto größer $-\ln P_i$. Das Eintreten eines sehr unwahrscheinlichen Ereignisses bedeutet einen sehr hohen Informationsgewinn.
3. Falls das Ereignis i aus den *unabhängigen* Teilereignissen 1 und 2 zusammengesetzt ist, die jeweils die Wahrscheinlichkeit $P_i^{(1)}$ bzw. $P_i^{(2)}$ besitzen, so gilt $P_i = P_i^{(1)}P_i^{(2)}$, und damit auch $-\ln P_i = -\ln P_i^{(1)} - \ln P_i^{(2)}$. Der Informationsgewinn beim Eintreten zweier unabhängiger Ereignisse ergibt sich also *additiv* aus den Informationsgewinnen für die Einzelereignisse.

Die dritte Eigenschaft, die man als eine natürliche Forderung an ein brauchbares Informationsmaß stellen mag, ist eine Konsequenz der Funktionalgleichung des Logarithmus; hier liegt der Grund, warum gerade die Logarithmusfunktion zur Quantifizierung des Informationsgewinns herangezogen wurde. Wenn man nun dieses Maß für den Informationsgewinn beim Auftreten eines *einzelnen* Elementarereignisses akzeptiert, so ist die der *gesamten Verteilung* $\{P_i | i = 1, 2, 3, \dots\}$ zuzuordnende Größe

$$\tilde{S} = - \sum_i P_i \ln P_i \quad (\text{I.20})$$

folglich der *Erwartungswert für den Informationsgewinn* bei der “Abfrage”, welches Elementarereignis realisiert wird; diese Größe wird als (informationstheoretische) Entropie bezeichnet. Sie bewertet gemäß den vorherigen Überlegungen auch die Unsicherheit über den Ausgang eines Experimentes, bei dem die möglichen Ergebnisse mit den Wahrscheinlichkeiten P_i auftreten: Je größer die Unsicherheit über den Ausgang eines Experimentes vor seiner Durchführung, desto größer der Informationsgewinn, den der tatsächliche Ausgang dieses Experimentes mit sich bringt.

Dieses “Unsicherheitsmaß” \tilde{S} für Wahrscheinlichkeitsverteilungen $\{P_i | i = 1, 2, 3, \dots\}$ besitzt folgende Eigenschaften:

1. Da $0 \leq P_i \leq 1$, ist $\tilde{S} \geq 0$.
2. Man hat $P_i \ln P_i = 0$ genau dann, wenn $P_i = 0$ oder $P_i = 1$: Ereignisse, die mit Sicherheit eintreten oder mit Sicherheit nicht eintreten, tragen nicht zur Unsicherheit bei.
3. \tilde{S} nimmt seinen kleinsten Wert $\tilde{S} = 0$ genau dann an, wenn eine “Einpunktverteilung” vorliegt, d.h. wenn $P_{i_0} = 1$ für ein i_0 . In diesem Fall herrscht vollkommene Sicherheit über das Eintreten des Ereignisses i_0 .
4. Wenn die betrachteten Ereignisse aus zwei *unabhängigen* Teilereignissen zusammengesetzt sind, die den Verteilungen $\{P_i^{(1)} | i = 1, 2, 3, \dots\}$ und $\{P_j^{(2)} | j = 1, 2, 3, \dots\}$ unterliegen, so ist

$$P_{i,j} = P_i^{(1)} P_j^{(2)}$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, das Teilereignis i vom Typ 1 *und* das Teilereignis j vom Typ 2 zu beobachten. Die Entropie dieser gemeinsamen Verteilung lautet dann

$$\begin{aligned}
 \tilde{S} &= - \sum_{i,j} P_{i,j} \ln P_{i,j} \\
 &= - \sum_{i,j} P_i^{(1)} P_j^{(2)} \left(\ln P_i^{(1)} + \ln P_j^{(2)} \right) \\
 &= - \sum_i P_i^{(1)} \ln P_i^{(1)} - \sum_j P_j^{(2)} \ln P_j^{(2)} \\
 &= \tilde{S}^{(1)} + \tilde{S}^{(2)},
 \end{aligned} \tag{I.21}$$

wobei die Normierung der Einzelverteilungen benutzt wurde, $\sum_i P_i^{(1)} = \sum_j P_j^{(2)} = 1$. Die Entropie \tilde{S} der gemeinsamen Verteilung unabhängiger Teilereignisse setzt sich also additiv aus den Entropien $\tilde{S}^{(1)}$ und $\tilde{S}^{(2)}$ der einzelnen Verteilungen zusammen.

Gemäß ihrer Konstruktion ist die Entropie ein *Funktional* auf dem Raum der Wahrscheinlichkeitsverteilungen, d.h. sie bewertet jede Wahrscheinlichkeitsverteilung mit einer Zahl; diese Zahl wird wahlweise als “Unsicherheit” oder “Informationsgewinn” interpretiert. Es ist nun fast offensichtlich, wie dieses Entropiekonzept in der (semi-)klassischen Statistischen Physik eingesetzt werden kann: *Jedem* möglichen Makrozustand eines thermodynamischen Systems — keineswegs nur den Gleichgewichtszuständen! — entspricht eine Phasenraumverteilungsfunktion $\varrho(q, p)$; Kenntnis dieser Funktion ist gleichbedeutend mit der Kenntnis der Wahrscheinlichkeiten P_i , mit denen die einzelnen “Zellen” des Phasenraums “besucht” werden. Das vorhin diskutierte abstrakte Experiment, dessen mögliche Ausgänge gemäß $\{P_i \mid i = 1, 2, 3, \dots\}$ verteilt sind, entspricht hier der (hypothetischen) Messung des tatsächlichen Mikrozustandes; die Entropie (I.20) bewertet folglich den Grad der Unsicherheit über den Ausgang dieses Experimentes, bzw. den Informationsgewinn, den die Kenntnis des tatsächlichen Mikrozustandes nach sich ziehen würde. Zwar ist die Entropie zur Bewertung einer Wahrscheinlichkeitsverteilung, hier also der Phasenraumverteilungsfunktion eingeführt worden; da aber diese Verteilungsfunktion durch den betrachteten Makrozustand bestimmt wird, kann die Entropie auch direkt diesem Makrozustand zugeordnet werden. Diese Ideen sind ganz allgemein anwendbar und beziehen sich keineswegs nur auf die Verteilungsfunktion (I.8) eines mikrokanonischen Ensembles im thermischen Gleichgewicht!

Wenn man jedoch einen Gleichgewichts-Zustand betrachtet, der durch ein mikrokanonisches Ensemble beschrieben wird, wird die Situation besonders einfach: Dann ist die Wahrscheinlichkeit P_i dafür, daß das System die i -te Phasenraumzelle besetzt, für alle akzessiblen Zellen gleich, $P_i = 1/\Omega$ für alle i , wobei die Zahl Ω gemäß der semiklassischen Vorschrift (I.18) zu bestimmen ist. Man findet dann sofort

$$\begin{aligned}
 \tilde{S}_{\text{m.E.}} &= - \sum_{i=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} \\
 &= \ln \Omega :
 \end{aligned} \tag{I.22}$$

Für einen Gleichgewichts-Makrozustand, dessen Statistik durch ein mikrokanonisches Ensemble beschrieben wird, ist die Entropie gleich dem Logarithmus aus der Zahl Ω der akzessiblen Mikrozustände.

Als erstes **Beispiel** für diesen Zusammenhang soll nun die Entropie eines klassischen idealen Gases berechnet werden, dessen N Teilchen eine Gesamtenergie E besitzen und ein Volumen V einnehmen. Das Gas sei thermisch isoliert, so daß die Voraussetzungen der mikrokanonischen Betrachtungsweise erfüllt sind. Vorsicht: Wir betrachten hier weiterhin die informationstheoretisch eingeführte Größe \tilde{S} ; von der aus der Thermodynamik bekannten Entropie ist vorläufig noch keine Rede!

- Kombiniert man das bereits in Gl. (I.17) berechnete Phasenraumvolumen mit der Normierungsvorschrift (I.18), erhält man für die Anzahl der akzessiblen Mikrozustände des Gases sofort

$$\Omega(E, V, N) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} (2mE)^{3N/2}, \quad (\text{I.23})$$

also

$$\ln \Omega = N \ln V + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m E}{h^2} \right) - \ln \Gamma(N + 1) - \ln \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right). \quad (\text{I.24})$$

Für die Auswertung des Logarithmus der Γ -Funktion bei großen Argumenten verwendet man die Stirlingsche Formel in der Form (*Übungsaufgabe!*)

$$\ln \Gamma(x) = x(\ln x - 1) + \mathcal{O}(\ln x), \quad (\text{I.25})$$

oder auch

$$\begin{aligned} \ln \Gamma(x + 1) &= \ln \Gamma(x) + \ln x \\ &= x(\ln x - 1) + \mathcal{O}(\ln x). \end{aligned} \quad (\text{I.26})$$

Damit findet man

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= N \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m E}{h^2} \right) \right] - \frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} - N \ln N + N + \mathcal{O}(\ln N) \\ &= N \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right) + \frac{3}{2} \right] - N \ln N + N + \mathcal{O}(\ln N). \end{aligned} \quad (\text{I.27})$$

Dabei resultiert das “ $-N \ln N + N$ ” aus dem Faktor $1/N!$, also aus der Forderung nach der Ununterscheidbarkeit von Konfigurationen, die nur durch eine Vertauschung identischer Teilchen auseinander hervorgehen. *Ohne* diesen Term wäre $\ln \Omega$ (wegen des Auftretens von $\ln V$ in der eckigen Klammer) *nicht* extensiv; bei Berücksichtigung des Ununterscheidbarkeitspostulates ergibt sich dagegen

$$\ln \Omega = N \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right) + \frac{5}{2} \right] + \mathcal{O}(\ln N). \quad (\text{I.28})$$

Da nun die Quotienten V/N und E/N intensiv sind, ist dieser Ausdruck proportional zu N und daher extensiv. (Für $N = 6 \cdot 10^{23}$ ist $\ln N \approx 55$; der Korrekturterm ist also völlig vernachlässigbar!)

Selbst in einer klassischen Theorie führt somit erst die Forderung nach der Ununterscheidbarkeit gleicher Teilchen auf eine extensive Entropie. Aber Achtung: Dieses Beispiel zeigt natürlich noch *nicht*, daß die Teilchen eines klassischen idealen Gases prinzipiell ununterscheidbar sind, sondern lediglich, daß die rein informationstheoretisch motivierte und bisher nicht an die Erfahrungswelt angekoppelte Größe \tilde{S} hier nur extensiv wird, wenn der Faktor $1/N!$ bei der Zustandszählung berücksichtigt wird. Andererseits: Warum sollte sie?

Die mikrokanonische Gleichverteilung, die der Phasenraumverteilungsfunktion (I.8) entspricht, besitzt eine wichtige Extremaleigenschaft:

Von allen diskreten Wahrscheinlichkeitsverteilungen auf einem endlichen Ereignisraum ist die Gleichverteilung diejenige Verteilung mit der größten Entropie.

Denn: Sei Ω die Mächtigkeit des Ereignisraumes (d.h. die Anzahl der Elementarereignisse) und $\tilde{S}_{\text{m.E.}} = \ln \Omega$ die Entropie der Gleichverteilung. Sei weiter \tilde{S} die Entropie einer beliebigen anderen Verteilung $\{P_i \mid i = 1, 2, 3, \dots\}$. Dann findet man bei Ausnutzung der Normierung dieser Verteilung

$$\begin{aligned} \tilde{S}_{\text{m.E.}} - \tilde{S} &= \ln \Omega - \left(- \sum_{i=1}^{\Omega} P_i \ln P_i \right) \\ &= \sum_{i=1}^{\Omega} P_i \ln \Omega + \sum_{i=1}^{\Omega} P_i \ln P_i \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{i=1}^{\Omega} (P_i \Omega) \ln(P_i \Omega) . \end{aligned} \quad (\text{I.29})$$

Außerdem ist

$$\frac{1}{\Omega} \sum_{i=1}^{\Omega} (1 - P_i \Omega) = 0 . \quad (\text{I.30})$$

Addition dieser beiden Gleichungen (I.29) und (I.30) ergibt sofort

$$\tilde{S}_{\text{m.E.}} - \tilde{S} = \frac{1}{\Omega} \sum_{i=1}^{\Omega} (P_i \Omega \ln(P_i \Omega) + 1 - P_i \Omega) . \quad (\text{I.31})$$

Nun ist die Funktion $g(x) = x \ln x + 1 - x$ für $x \geq 0$ nicht negativ und hat ihr Minimum bei $x = 1$; es gilt $g(1) = 0$. Daher ist $\tilde{S}_{\text{m.E.}} \geq \tilde{S}$. Gleichheit gilt genau dann, wenn $P_i = 1/\Omega$ für alle i , d.h. für die Gleichverteilung

$$P_i = \frac{1}{\Omega} \quad ; \quad i = 1, \dots, \Omega .$$

□

Daher ist die Gleichverteilung diejenige Verteilung, die maximale Unsicherheit über das eintretende Elementarereignis bedingt. Bei Anwendung auf ein isoliertes thermodynamisches System entsprechen die Elementarereignisse den einzelnen Mikrozuständen; die mikrokanonische Gleichverteilung (I.8) impliziert makroskopisches Gleichgewicht. Man erhält somit nun die folgende wichtige Aussage:

Die Entropie eines isolierten Systems wird genau dann maximal, wenn die Mikrozustände gleichverteilt sind, wenn sich also das System im Gleichgewicht befindet.

Um schließlich auch das im Alltag beobachtete Streben eines sich selbst überlassenen, isolierten Systems in den Gleichgewichtszustand mit Hilfe des Entropiebegriffs diskutieren zu können, sind weitere Überlegungen erforderlich. Hierbei spielen zwei Dinge eine wesentliche Rolle: Einerseits die Tatsache, daß ein solches System über eine “innere stochastische Dynamik” verfügt, andererseits seine makroskopische Natur. Für die Verdeutlichung dieser Zusammenhänge leistet erneut das zu Beginn dieses Abschnitts eingeführte Urnenmodell wertvolle Dienste:

- Man stelle sich vor, daß anfangs alle schwarzen Kugeln in der linken und alle weißen Kugeln in der rechten Urne liegen. Dann wird aus jeder Urne eine Kugel “blind” (d.h. zufällig) gezogen und in die andere Urne gelegt, so daß die Zahl der Kugeln in jeder Urne erhalten bleibt. Wird dieser Schritt fortlaufend wiederholt, erhält das System eine “stochastische Dynamik”, die schließlich zu einer vollständigen Durchmischung der Kugeln führen wird: Das System verläßt den sehr unwahrscheinlichen Anfangszustand und nähert sich dem “Gleichgewichtszustand” an, für den die Anzahl $\Omega(N/2)$ der Realisierungsmöglichkeiten maximal wird.

Aus informationstheoretischer Sicht war der Anfangszustand extrem entropiearm: $\Omega(N) = 1$, also $\tilde{S} = 0$. Der Makrozustand mit N schwarzen Kugeln in der linken Urne besitzt nur eine einzige Realisierung; ein Beobachter, der diesen Makrozustand registriert, kann daher durch Betrachtung des Mikrozustandes keine weitere Information mehr gewinnen, besitzt also bereits die größtmögliche Information über das System. Diese Sicherheit wird durch die stochastische Dynamik “vernichtet”, es wird “Entropie erzeugt”: Für den Gleichgewichtszustand, d.h. für $k = N/2$, lautet die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten nach Gl. (I.19)

$$\Omega(N/2) = \left[\frac{N!}{(N/2)!^2} \right]^2 ; \quad (\text{I.32})$$

unter Verwendung der Stirlingschen Formel ergibt sich daraus

$$\begin{aligned} \ln \Omega(N/2) &\approx 2 \left[N \ln N - N - 2 \left(\frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} - \frac{N}{2} \right) \right] \\ &= 2N \ln 2 . \end{aligned} \quad (\text{I.33})$$

In diesem Fall gewinnt der Beobachter ein erhebliches Maß an Information, wenn es ihm gelingt, den Mikrozustand genau zu spezifizieren, d.h. alle Nummern der schwarzen und weißen Kugeln

in der linken Urne herauszufinden. (Dieser Näherungsausdruck für den Informationsgewinn, d.h. für die Entropie $\tilde{S} = \ln \Omega(N/2)$, ist sehr bemerkenswert, da $\ln 2$ dem Informationsgewinn für die Alternative “links oder rechts” entspricht. Für große N , für die die Stirling-Näherung benutzt werden darf, ist daher der Informationsgewinn in der hier betrachteten Situation, in der sich in jeder Urne genau N Kugeln befinden, ebenso groß wie in dem Fall, daß jede der $2N$ Kugeln zufällig und *unabhängig* von den anderen in eine der Urnen gelegt wurde und dabei die “Nebenbedingung”, daß jede Urne genau N Kugeln beinhalten soll, unbeachtet blieb.)

Man kann nun für jede der beiden Urnen eine “intensive Zustandsgröße” einführen, nämlich den jeweiligen Anteil der schwarzen Kugeln an der Gesamtzahl der Kugeln in der betrachteten Urne; mit den vorherigen Bezeichnungen sind das die Quotienten $c_1 = k/N$ und $c_2 = (N - k)/N$. Solange diese “Konzentrationen” der schwarzen Kugeln in beiden Urnen voneinander merklich verschieden sind, d.h. wenn k merklich von $N/2$ abweicht, herrscht noch kein Gleichgewicht, da ja die Dynamik die Zahl $\Omega(k)$ der mit dem aktuellen Makrozustand verträglichen Mikrozustände nach Maßgabe des Ausdrucks (I.19) noch erheblich vergrößern kann. Hier wird eine wichtige Unterscheidung getroffen: Es gibt insgesamt $\Omega_{\text{ges}} = \sum_{k=1}^N \Omega(k)$ Mikrozustände, von denen jeder mit gleicher Wahrscheinlichkeit durch die stochastische Dynamik realisiert werden kann und in diesem Sinne dem System zugänglich, also akzessibel ist; wenn aber der aktuelle Makrozustand durch “ k schwarze Kugeln in der linken Urne” beschrieben wird, sind nur $\Omega(k)$ dieser Mikrozustände mit dem Makrozustand verträglich.

Selbst dann, wenn der Gleichgewichtszustand praktisch erreicht ist, treten weiterhin noch Fluktuationen der Zahl der schwarzen Kugeln in den einzelnen Urnen auf, weil ja die Zahl der mit dem Gleichgewichtszustand verträglichen Mikrozustände eben nicht identisch mit der Zahl aller akzessiblen Zustände ist. Mehr noch: Wird die Zahl N der Kugeln jeder Sorte beliebig groß, wird die Wahrscheinlichkeit $P(N/2) = \Omega(N/2)/\Omega_{\text{ges}}$ dafür, das System *genau* in dem Zustand mit $k = N/2$ anzutreffen, beliebig klein! Betrachtet man allerdings ein Intervall der Breite ε um die Gleichgewichtskonzentration $c_1 = 1/2$ herum, so liegt selbst für beliebig kleine ε die Wahrscheinlichkeit dafür, das System in diesem Intervall anzutreffen, beliebig nahe bei 1, wenn N hinreichend groß wird. (*Übungsaufgabe!*) Diese Beobachtung ist von zentraler Bedeutung: Diejenigen Mikrozustände, die zwar akzessibel, aber — bis auf “kleine” Fluktuationen — nicht mit dem Gleichgewichtszustand verträglich sind, tragen in großen Systemen insgesamt nur eine verschwindend kleine Wahrscheinlichkeit. Von daher wird nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes das Auftreten “großer” Fluktuationen, wie etwa das Zurückwandern aller schwarzer Kugeln in die linke Urne, beliebig unwahrscheinlich, wenn N groß genug gewählt wird.

Diese Überlegungen lassen sich nun sofort auf klassische thermodynamische Systeme übertragen. Ein Makrozustand eines Systems, das sich nicht im Gleichgewicht befindet, entspricht einem Ensemble von damit verträglichen Mikrozuständen, die insgesamt nur eine verschwindend kleine Wahrscheinlichkeit tragen. Ein Beispiel bildet etwa ein isolierter, mit Gas gefüllter Zylinder, in dessen einer Hälfte die Gasteilchen im Mittel eine deutlich höhere Geschwindigkeit besitzen als in der anderen. Die inne-

re Dynamik des Systems wird dann den Makrozustand und damit auch die Anzahl der mit diesem Makrozustand verträglichen Mikrozustände (nicht aber die Anzahl der prinzipiell akzessiblen Zustände!) ändern; sofern diese Dynamik praktisch zufällig verläuft — was für ein sehr hochdimensionales Hamiltonsches System keine unrealistische Annahme, aber keineswegs trivial ist; hier kommt die Ergodenhypothese ins Spiel! — wird die Zeitentwicklung mit hoher Wahrscheinlichkeit derart verlaufen, daß den nacheinander auftretenden Makrozuständen eine stets wachsende Zahl von damit verträglichen Mikrozuständen zuzuordnen ist. Da thermodynamische Systeme eine *sehr* große Zahl von Freiheitsgraden besitzen, wird die Verteilung der Zahl der verträglichen Mikrozustände *sehr* scharf zentriert sein, so daß ein einziger Makrozustand — der Gleichgewichtszustand — das gesamte statistische Gewicht trägt. In diesen Zustand entwickelt sich das System *hinein*, aber es kann dann anschließend nicht mehr *heraus*; das Streben in den Gleichgewichtszustand ist also irreversibel: Nachdem sich die verschieden schnellen Gasteilchen gleichmäßig auf beide Zylinderhälften verteilt haben, wird es extrem unwahrscheinlich, daß spontan eine erneute Entmischung auftritt.

Das Streben eines sich selbst überlassenen Systems in das Gleichgewicht kann daher im Wahrscheinlichkeitstheoretischen Sinn als Maximierung der Anzahl der mit dem Makrozustand verträglichen Mikrozustände gedeutet werden. Da (bei Berücksichtigung kleiner Fluktuationen) die Anzahl Ω_{Gg} der mit dem Gleichgewichtszustand verträglichen Mikrozustände praktisch mit der Anzahl Ω aller Mikrozustände übereinstimmt, gilt in *sehr* guter Näherung $\ln \Omega_{\text{Gg}} = \ln \Omega$: Im Gleichgewicht wird die Entropie eines Systems maximal.

Daher ist die Entropie, bzw. die Änderung der Entropie, von entscheidender Bedeutung für die Richtung von (irreversiblen) Zustandsänderungen: Ein isoliertes System, das sich noch nicht im Gleichgewicht befindet, verändert sich stets derart, daß sich seine Entropie vergrößert, bis das Erreichen des Entropiemaximums den neuen Gleichgewichtszustand anzeigt; die umgekehrte Richtung ist dagegen nicht erlaubt. Damit kommt der hier informationstheoretisch motivierten Entropie \tilde{S} tatsächlich genau die Eigenschaft zu, die entsprechend dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik auch die phänomenologisch (ohne Bezug zu "Mikrozuständen") eingeführte thermodynamische Entropie S auszeichnet.

Während der Energiesatz für das Naturgeschehen lediglich die Rolle eines Buchhalters spielt, der dafür sorgt, daß die (Energie-)Bilanz stimmt und der bedenkenlos alles erlauben würde, was mit dieser Bilanz zu vereinbaren ist — also z.B. auch die spontane Entmischung verschieden schneller Gasteilchen —, übernimmt dagegen der statistisch begründete Entropiesatz die des Direktors, also des "Richtungsgebers". Genau das drückt die etymologische Bedeutung des Wortes "En-Tropie" aus: Das griechische Verb "τρέπειν" bedeutet "wenden", also "eine Richtung geben"; der gleiche Wortstamm findet sich auch in "Tropen" (das Gebiet zwischen den Wendekreisen) oder "Trophäe" (ursprünglich ein Siegeszeichen, ein "Wendemal", das dort errichtet wurde, wo sich das Schlachtenglück wendete). Übersetzt man also "En-Ergie" pedantisch mit "die einem System innewohnende Werks- bzw. Arbeitsfähigkeit", dann ist "En-Tropie", wenn auch etwas gekünstelt, "die einem System innewohnende Richtungsgebefähigkeit".

I.3 Temperatur, Druck und chemisches Potential

Es wird nun ein isoliertes System betrachtet, das aus zwei Untersystemen bestehen soll. Diese seien anfangs auch voneinander isoliert und je für sich im Gleichgewicht, wobei sie durch die Zustandsvariablen (E_1, V_1, N_1) bzw. (E_2, V_2, N_2) beschrieben werden; die Anzahl der jeweiligen Mikrozustände sei $\Omega_1(E_1, V_1, N_1)$ bzw. $\Omega_2(E_2, V_2, N_2)$.

(i) Dann werden die beiden Subsysteme in thermischen Kontakt gebracht: Energieaustausch zwischen beiden Teilen wird möglich; die anderen Variablen können sich auch weiterhin nicht ändern.

Unmittelbar nach dem "Einschalten" des thermischen Kontaktes befindet sich das Gesamtsystem *nicht* im Gleichgewicht: Zunächst wird Energie zwischen beiden Untersystemen ausgetauscht. Schließlich wird ein neuer Gleichgewichtszustand erreicht; in diesem Zustand haben beide Einzelsysteme die Energien E'_1 und E'_2 . Da das Gesamtsystem isoliert ist, bleibt die Gesamtenergie erhalten:

$$E = E_1 + E_2 = E'_1 + E'_2 . \quad (\text{I.34})$$

Für $0 \leq E'_1 \leq E$ gibt dann das Produkt

$$\Omega_{\text{ges}}(E'_1) = \Omega_1(E'_1, V_1, N_1) \cdot \Omega_2(E - E'_1, V_2, N_2) \quad (\text{I.35})$$

die Anzahl der Mikrozustände des zusammengesetzten Systems an, sofern das Subsystem 1 die Energie E'_1 besitzt. Zwar kann E'_1 "im Prinzip" jeden Wert zwischen 0 und E annehmen — die Gesamtzahl der möglichen Zustände nach Einschalten des thermischen Kontaktes ergibt sich also durch "Summation" über E'_1 — ; es ist jedoch zu erwarten, daß es für einen bestimmten, scharf definierten Wert von E'_1 deutlich mehr Mikrozustände gibt als für alle anderen, so daß dieser Wert mit erdrückender Wahrscheinlichkeit angenommen wird.

In dieser "Maximumsnäherung" lautet die Entropie des Gesamtsystems einfach

$$\ln \Omega_{\text{ges}} = \tilde{S}_{\text{ges}} = \tilde{S}_1(E'_1, V_1, N_1) + \tilde{S}_2(E'_2, V_2, N_2) . \quad (\text{I.36})$$

Da sie nach Erreichen des Gleichgewichtes maximal wird, verschwindet dann ihr Differential:

$$\begin{aligned} d\tilde{S}_{\text{ges}} &= \frac{\partial \tilde{S}_1}{\partial E'_1} dE'_1 + \frac{\partial \tilde{S}_2}{\partial E'_2} dE'_2 \\ &= \left(\frac{\partial \tilde{S}_1}{\partial E'_1} - \frac{\partial \tilde{S}_2}{\partial E'_2} \right) dE'_1 \\ &= 0 , \end{aligned} \quad (\text{I.37})$$

da ja $dE'_2 = -dE'_1$: Was eines der Teilsysteme an Energie abgibt, wird von dem anderen aufgenommen. Im Gleichgewicht muß daher die partielle Ableitung der Entropie nach der Energie, also

$$\frac{\partial \tilde{S}(E, V, N)}{\partial E} = \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial E} \right)_{V, N} \equiv \frac{1}{\tilde{T}(E, V, N)} \quad (\text{I.38})$$

und damit auch ihr Kehrwert $\tilde{T}(E, V, N)$ für beide Teilsysteme den *gleichen Wert* annehmen. Diese so eingeführte Größe $\tilde{T}(E, V, N)$ besitzt folgende Eigenschaften:

1. Da für *mechanische* Systeme die Anzahl Ω der akzessiblen Mikrozustände, also auch ihr Logarithmus \tilde{S} , stets mit der Energie E wächst, ist $\tilde{T} \geq 0$. (Für endlich große Spinsysteme gilt das offenbar nicht!)
2. Da \tilde{S} und \tilde{E} extensive Größen sind, ist \tilde{T} intensiv. (An dieser Stelle erhält der “Ununterscheidbarkeits“-Faktor $1/N!$, der die Extensivität der Entropie (I.28) des idealen Gases gesichert hat, erstmals entscheidende Bedeutung!)
3. Solange der Gleichgewichtszustand des Gesamtsystems noch nicht erreicht ist, wächst die Gesamtentropie \tilde{S}_{ges} infolge des Energieaustausches. Sofern dieser Energieaustausch so langsam erfolgt, daß sich beide Subsysteme während dieses Prozesses nahezu in individuellen Gleichgewichtszuständen befinden (d.h. bei “quasistatischer Prozeßführung”), kann man auch jedes einzelne von ihnen durch eine Zustandsgröße

$$\tilde{T}_i = \left[\frac{\partial \tilde{S}_i(E_i, V_i, N_i)}{\partial E_i} \right]^{-1}$$

charakterisieren. Dann hat man während des Energieaustausches die Ungleichung

$$d\tilde{S}_{\text{ges}} = \left(\frac{1}{\tilde{T}_1} - \frac{1}{\tilde{T}_2} \right) dE'_1 > 0. \quad (\text{I.39})$$

Folglich ist $dE'_1 > 0$, falls $\tilde{T}_1 < \tilde{T}_2$, und $dE'_1 < 0$, falls $\tilde{T}_1 > \tilde{T}_2$. Die Energie “fließt” somit immer von dem System mit dem größeren Parameter \tilde{T} zu dem mit dem kleineren \tilde{T} .

Damit hat die in Gl. (I.38) eingeführte Größe \tilde{T} , die die Dimension einer *Energie* trägt, alle Eigenschaften einer Temperatur. Man erwartet daher zwischen der hier auf mikroskopisch-statistischer Grundlage eingeführten, “natürlichen” Temperatur \tilde{T} und der aus der Erfahrung bekannten “phänomenologischen” Temperatur T , deren Existenz durch den nullten Hauptsatz der Thermodynamik festgeschrieben wird, einen Zusammenhang der Form $\tilde{T} = f(T)$ mit einer monoton wachsenden Funktion f . Tatsächlich zeigen alle experimentellen Untersuchungen, daß beide Größen sogar streng proportional sind: Es gilt

$$\tilde{T} = k_{\text{B}} T \quad (\text{I.40})$$

mit der Boltzmann-Konstanten $k_{\text{B}} = 1.380662 \cdot 10^{-23}$ J/K. Im Rahmen der statistischen Theorie macht also die Temperatur T eine Aussage darüber, wie sehr sich die Zahl der akzessiblen Mikrozustände mit zunehmender Energie verändert: Je stärker, desto kälter!

Es ist nun Konvention (aber keinesfalls “physikalisch zwingend”), auch die Entropie entsprechend “umzuskalieren”: Anstelle der dimensionslosen Größe \tilde{S} betrachtet man

$$S \equiv k_{\text{B}} \tilde{S} = k_{\text{B}} \ln \Omega ; \quad (\text{I.41})$$

diese Entropie ist nun *identisch* mit der thermodynamischen Entropie, auf die sich der zweite Hauptsatz bezieht. Dann erhält der Zusammenhang zwischen der üblichen Temperatur T , der üblichen (dimensionsbehafteten) Entropie S und der Energie E die bequeme Form

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} . \quad (\text{I.42})$$

Fassen wir zusammen:

Die "natürliche Entropie" \tilde{S} ist (als direktes Maß für die Anzahl der akzessiblen Mikrozustände) dimensionslos; die "natürliche Temperatur" $\tilde{T} = (\partial\tilde{S}/\partial E)^{-1}$ trägt die Dimension der Energie. Die natürliche und die phänomenologische Temperaturskala sind zueinander proportional; der Proportionalitätsfaktor, der beide Skalen verbindet, ist die Boltzmann-Konstante k_B . Entsprechend ist die phänomenologische Entropie proportional zur natürlichen, $S = k_B\tilde{S}$, und trägt daher die Einheit J/K.

Rückwirkend ergibt sich doch ein arges konzeptionelles Problem, das nun — im Unterschied zu dem schwachen Versuch im Anschluß an Gl. (I.28) — nicht mehr wegdiskutiert werden kann: Da die phänomenologische Entropie S aller experimentellen Erfahrung nach extensiv ist, die damit bis auf einen unerheblichen Skalierungsfaktor übereinstimmende natürliche Entropie \tilde{S} aber erst durch den in Gl. (I.18) eingehenden Ununterscheidbarkeitsfaktor $1/N!$ extensiv wurde, *muß* selbst im Rahmen der klassischen Theorie die (nur quantenmechanisch zu begründende) Ununterscheidbarkeit der Teilchen gefordert werden, um die Erfahrung richtig wiederzugeben. (Diese Feststellung wird häufig als Gibbs'sches Paradoxon bezeichnet.)

Zurück zu den eingangs betrachteten Teilsystemen im thermischen Kontakt: Da diese beiden Teilsysteme nur Energie austauschen können, gilt neben $dE_1 = -dE_2$ auch $dE_i = T_i dS_i$, und daher weiterhin

$$dS_2 = \frac{dE_2}{T_2} = -\frac{dE_1}{T_2} = -\frac{T_1}{T_2} dS_1 . \quad (\text{I.43})$$

Solange das Gleichgewicht noch nicht erreicht ist, gilt (erneut bei quasistatischer Prozeßführung, die dafür sorgt, daß die individuellen Temperaturen T_i wohldefinierte Zustandsgrößen sind)

$$\begin{aligned} dS_{\text{ges}} &= dS_1 + dS_2 \\ &= dS_1 \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) \\ &= dS_2 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) > 0 . \end{aligned} \quad (\text{I.44})$$

Für $T_1 > T_2$ folgt daher $dS_1 < 0$ und $dS_2 > 0$: Die Entropie des anfangs heißeren Subsystems (das ja Energie abgibt und sich abkühlt) *nimmt ab*, die des kälteren Subsystems dagegen zu: Insgesamt wird Entropie transportiert und produziert; insbesondere kann die Entropie eines *nicht* abgeschlossenen Teilsystems durchaus auch abnehmen.

Ein sehr einfaches **Beispiel** für den Zusammenhang der “Änderung der Entropie mit der Energie” und der Temperatur liefert erneut das ideale Gas:

- Gemäß der Gl. (I.28) und der Konvention (I.41) lautet die mikrokanonische Entropie des idealen Gases

$$S(E, V, N) = Nk_B \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{E}{N} + \text{const.} \right]. \quad (\text{I.45})$$

Daraus erhält man mit der definierenden Gleichung (I.42) sofort die inverse Temperatur in der Form

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} = \frac{3}{2} \frac{Nk_B}{E}, \quad (\text{I.46})$$

und daraus dann die Temperaturabhängigkeit der Energie,

$$E = \frac{3}{2} Nk_B T. \quad (\text{I.47})$$

Da die N Gasteilchen insgesamt $f = 3N$ Freiheitsgrade besitzen, trägt jeder Freiheitsgrad hier die Energie $E/f = k_B T/2$; diese Aussage ist ein Spezialfall des sogenannten Äquipartitionstheorems. Die bekannte Beziehung (I.47) ist nichts weiter als eine unmittelbare Konsequenz der einfachen Tatsache, daß das Volumen (I.17) der “Energiekugel” mit \sqrt{E}^{3N} skaliert.

Nachdem nun die Temperatur als eine das Gleichgewicht charakterisierende Größe eingeführt worden ist, interessiert die weiterhin die Frage, wie groß die auch im Gleichgewicht noch auftretenden “typischen” Energieschwankungen sind. Für zwei ideale Gase mit $N_1 = N_2 = N/2$ im thermischen Kontakt findet man für die Größenordnung δE der Fluktuationen der individuellen Energien den Ausdruck (*Übungsaufgabe!*)

$$\frac{\delta E}{E} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} : \quad (\text{I.48})$$

Die relativen Fluktuationen im Gleichgewicht verschwinden also mit der Wurzel aus der Teilchenzahl.

(ii) Nun wird die eingangs betrachtete Situation modifiziert: Neben dem Energieaustausch wird auch “Volumenaustausch” zugelassen. Die beiden Gase befinden sich also nun in einem Behälter mit verschiebbarer und thermisch durchlässiger Trennwand; das Gesamtvolumen $V = V_1 + V_2$ bleibt konstant. Die Volumina V_1 und V_2 werden sich dann erneut so einstellen, daß die Entropie maximal wird; es wird also der Makrozustand eingenommen, der mit der größtmöglichen Zahl von Mikrozuständen kompatibel ist. Erneut gilt

$$S_{\text{ges}} = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2), \quad (\text{I.49})$$

wobei zur Vereinfachung der Notation nur “ungestrichene” Größen verwendet werden, also

$$dS_{\text{ges}} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} dE_2 + \frac{\partial S_1}{\partial V_1} dV_1 + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} dV_2 . \quad (\text{I.50})$$

Nun ist $dE_2 = -dE_1$ und $dV_2 = -dV_1$. Setzt man der Einfachheit halber $T_1 = T_2$ voraus, folgt

$$dS_{\text{ges}} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right) dV_1 ; \quad (\text{I.51})$$

im Gleichgewicht ($dS_{\text{ges}} = 0$) hat man also

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{E_1, N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{E_2, N_2} . \quad (\text{I.52})$$

Die intensive Größe $\partial S/\partial V$, die den Gleichgewichtszustand nun in analoger Weise charakterisiert wie die Temperatur $T = (\partial S/\partial E)^{-1}$, ist dem Druck proportional:

$$\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial V} = \frac{p(E, V, N)}{T(E, V, N)} . \quad (\text{I.53})$$

Im Gleichgewicht ist daher der Druck in beiden Teilsystemen gleich. Bevor das Gleichgewicht erreicht wird, sei $p_1 > p_2$ und $T_1 = T_2 = T$, wobei wie üblich quasistatische Prozeßführung vorausgesetzt wird. Dann ist

$$dS_{\text{ges}} = \frac{p_1 - p_2}{T} dV_1 > 0 , \quad (\text{I.54})$$

d.h. das Volumen des Teilsystems mit dem anfangs größeren Druck vergrößert sich bei der Annäherung an den Gleichgewichtszustand.

Der Druck p ist eine weitere Zustandsvariable, hängt jedoch (wie auch die Temperatur T) von E, V, N ab. Die genaue Form dieser Abhängigkeit wird durch die Entropiefunktion bestimmt. Auch diese Aussage kann mit Hilfe des idealen Gases verdeutlicht werden:

- Aus der Entropiefunktion (I.45) des klassischen idealen Gases erhält man sofort

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} = \frac{Nk_{\text{B}}}{V} \quad (\text{I.55})$$

oder

$$pV = Nk_{\text{B}}T . \quad (\text{I.56})$$

Das ist die bekannte Zustandsgleichung für das klassische ideale Gas; die in Gl. (I.53) getroffene *Definition* des Druckes ist also konsistent mit dem phänomenologischen Druckbegriff.

(iii) Schließlich wird die Versuchsanordnung noch einmal modifiziert: Anstelle des Volumenaustausches wird nun Teilchenaustausch zwischen beiden Subsystemen zugelassen, etwa mit Hilfe einer thermisch leitenden Membran. Dann hat man

$$dS_{\text{ges}} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} dE_2 + \frac{\partial S_1}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial S_2}{\partial N_2} dN_2 \quad (\text{I.57})$$

mit $dE_2 = -dE_1$ und $dN_2 = -dN_1$; im Gleichgewicht wird daraus

$$dS_{\text{ges}} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) dE_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right) dN_1 = 0. \quad (\text{I.58})$$

Im Gleichgewicht gilt daher neben $T_1 = T_2$ nun auch

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{E_1, V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{E_2, V_2}. \quad (\text{I.59})$$

Definiert man jetzt das chemische Potential $\mu(E, V, N)$ durch die Beziehung

$$\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial N} = -\frac{\mu(E, V, N)}{T(E, V, N)}, \quad (\text{I.60})$$

dann ist im Gleichgewicht diese intensive Zustandsgröße in beiden Subsystemen gleich, $\mu(E_1, V_1, N_1) = \mu(E_2, V_2, N_2)$. Ebenso wie in der vorher untersuchten Situation die Volumenänderung zum Druckausgleich führte, führt nun die Änderung der Teilchenzahl in den einzelnen Subsystemen zur Angleichung der individuellen chemischen Potentiale. Werden zwei Systeme mit geringfügig verschiedenen chemischen Potentialen μ_1 und μ_2 , aber gleicher Temperatur T , in ‘‘Teilchen- und Wärmekontakt’’ gebracht, hat man

$$dS_{\text{ges}} = \frac{-\mu_1 + \mu_2}{T} dN_1 > 0. \quad (\text{I.61})$$

Für $\mu_2 > \mu_1$ folgt daraus $dN_1 > 0$: Teilchen ‘‘fließen’’ vom Subsystem mit dem höheren zum Subsystem mit dem tieferen chemischen Potential; die Zustandsvariable $\mu(E, V, N)$ kann daher als ‘‘Teilchendruck’’ aufgefaßt werden. Es ist dieser Zusammenhang, der das Minuszeichen in der Definitionsgleichung (I.60) motiviert. Auch dazu das nun schon obligatorische **Beispiel**:

- Für das ideale Gas lautet die Entropie nach Gl. (I.28)

$$S(E, V, N) = Nk_B \left[\ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{4\pi mE}{3h^2 N}\right) + \frac{5}{2} \right]; \quad (\text{I.62})$$

deren partielle Ableitung nach der Teilchenzahl lautet

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} &= k_B \ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3}{2} k_B \ln\left(\frac{4\pi mE}{3h^2 N}\right) + \frac{5}{2} k_B \\ &\quad + Nk_B \frac{N}{V} \left(-\frac{V}{N^2}\right) + \frac{3}{2} Nk_B N \left(-\frac{1}{N^2}\right) \\ &= k_B \ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3}{2} k_B \ln\left(\frac{4\pi mE}{3h^2 N}\right). \end{aligned} \quad (\text{I.63})$$

Daraus erhält man nun das chemische Potential des idealen Gases mit Hilfe von Gl. (I.60) in der Form

$$\mu(E, V, N) = k_B T \ln \left(\frac{N}{V} \right) + \frac{3}{2} k_B T \ln \left(\frac{3h^2 N}{4\pi m E} \right). \quad (\text{I.64})$$

Das chemische Potential des klassischen idealen Gases hängt daher logarithmisch von der Teilchendichte N/V ab.

I.4 Die Gibbs'sche Form und die Gibbs–Duhem-Beziehung

Die bisherigen Überlegungen zur statistisch-mechanischen Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften makroskopischer Systeme liefern zusammengefaßt den folgenden "mikrokanonischen Formalismus" :

1. Ausgangspunkt einer mikrokanonischen Beschreibung ist das mit $(2\pi\hbar)^{3N} N!$ gewichtete Volumen (I.18) des einem Makrozustand energetisch zugänglichen Teils des Phasenraums,

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int_{H(q,p) \leq E} d^{3N} q d^{3N} p. \quad (\text{I.65})$$

2. Die Größe, die im mikrokanonischen Ensemble den Zusammenhang zwischen der mikroskopischen und der makroskopischen Ebene herstellt, ist die Entropie. Sie liefert ein additives Maß für die Zahl der mikroskopischen Realisierungsmöglichkeiten eines durch E, V, N beschriebenen Makrozustandes und stimmt überein mit der phänomenologisch durch den zweiten Hauptsatz eingeführten Zustandsgröße:

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N). \quad (\text{I.66})$$

3. Aus den partiellen Ableitungen der Entropie $S(E, V, N)$ erhält man die intensiven Zustandsvariablen T, p, μ des Makrozustandes:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N}, \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N}, \quad -\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V}. \quad (\text{I.67})$$

Auf der makroskopischen Ebene lassen sich nun eine Reihe von Schlußfolgerungen ziehen. Aufgrund der letzten Beziehungen gilt offenbar

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN; \quad (\text{I.68})$$

daraus erhält man sofort

$$dE = T dS - p dV + \mu dN. \quad (\text{I.69})$$

Wenn man also die Energie als Funktion von S , V und N betrachtet, kann man sofort die partiellen Ableitungen dieser Funktion angeben:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} , \quad -p = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} , \quad \mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} . \quad (\text{I.70})$$

Sofern daher entweder $S(E, V, N)$ oder $E(S, V, N)$ bekannt ist, können alle anderen Variablen durch Ableiten berechnet werden. Daher werden diese Funktionen als thermodynamische Potentiale bezeichnet.

Die 1-Form (I.69) trägt den Namen Gibbs'sche Form. Sie bildet eine differentielle Fassung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik und spezifiziert die verschiedenen Arten des Energieaustausches zwischen einem (Teil-)System und seiner Umgebung:

1. Werden keine Teilchen ausgetauscht und bleibt das Systemvolumen konstant, kann das System im thermischen Kontakt mit seiner Umgebung Energie nur in Form von Wärme austauschen. Dieser Austausch ist immer mit einer Entropieänderung des Systems verbunden:

$$dE = TdS . \quad (\text{I.71})$$

2. Wenn die Entropie und die Teilchenzahl festgehalten werden, beschreibt der Druck die negative Energieänderung pro Volumenänderung:

$$dE = -pdV . \quad (\text{I.72})$$

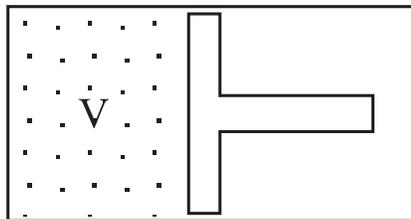


Abbildung I.1: Gasportion in einem Behälter mit einem verschiebbaren Kolben.

Das ist anschaulich klar: Wenn ein Gas durch eine auf einen Kolben mit der Kontaktfläche A wirkende Kraft F quasistatisch komprimiert wird, ist $p = F/A$ der Druck des Gases. Bei einer Verschiebung des Kolbens um die Strecke dx verringert sich das Gasvolumen um $dV = -Adx$; dabei wird am Gas die Arbeit $Fdx = (F/A)d(Ax) = -pdV$ verrichtet.

3. Werden schließlich nur Teilchen ausgetauscht, gilt

$$dE = \mu dN . \quad (\text{I.73})$$

Das chemische Potential μ beschreibt daher die Energieänderung, die mit dem Austausch eines Teilchens verbunden ist, wenn dabei die Entropie und das Volumen des Systems konstant gehalten werden.

Falls mehr als nur eine Teilchensorte vorliegt, verallgemeinert sich die Gibbs'sche Form in offensichtlicher Weise zu

$$dE = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (\text{I.74})$$

wobei μ_i das chemische Potential der i -ten Sorte bezeichnet.

Die bisher benutzten Zustandsvariablen zerfallen in zwei Gruppen:

- E, S, V, N sind *extensiv*;
- T, p, μ sind *intensiv*.

Die intensiven Variablen werden gleich, wenn zwei Systeme "in Kontakt" gebracht werden. In der Gibbs'schen Form (I.69) erscheinen die Variablen in den "Energie-konjugierten Paaren" (T, S) , $(-p, V)$, (μ, N) . Das Produkt der beiden Elemente eines solchen Paares trägt die Dimension einer Energie; je ein Element ist intensiv, das andere extensiv.

Alle Argumente des thermodynamischen Potentials $E = E(S, V, N)$ sind extensiv; andererseits ist E selbst ebenfalls extensiv. Daher muß E *linear* von seinen Argumenten abhängen: Bezeichnet λ einen (dimensionslosen) "Skalierungsfaktor", so gilt offenbar

$$E(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda E(S, V, N). \quad (\text{I.75})$$

Damit ist E , als Funktion von S, V und N betrachtet, eine sogenannte "homogene Funktion ersten Grades".

- Allgemein heißt eine Funktion f homogen vom Grade r , wenn sie die Eigenschaft

$$f(\lambda x, \lambda y \dots) = \lambda^r f(x, y, \dots) \quad (\text{I.76})$$

besitzt. Durch Differentiation nach λ folgt dann

$$\frac{\partial f}{\partial x} x + \frac{\partial f}{\partial y} y + \dots = r \lambda^{r-1} f; \quad (\text{I.77})$$

daraus erhält man für $\lambda = 1$ den "Eulerschen Satz für homogene Funktionen" :

$$\frac{\partial f}{\partial x} x + \frac{\partial f}{\partial y} y + \dots = r f. \quad (\text{I.78})$$

Bei Anwendung dieses Zusammenhangs auf die homogene Funktion $E = E(S, V, N)$ findet man nun die Beziehung

$$\begin{aligned} E &= \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} V + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} N \\ &= TS - pV + \mu N. \end{aligned} \quad (\text{I.79})$$

Mit Hilfe des Eulerschen Satzes kann man also dE auch ohne genaue Kenntnis der Funktionen T , p und μ integrieren; die auf diese Weise gewonnene thermodynamische Identität $E = TS - pV + \mu N$ ist somit lediglich eine Folge der Linearität von E in S , V und N .

Diese Identität besitzt eine wichtige Konsequenz: Einerseits verlangt sie

$$dE = TdS + SdT - pdV - Vdp + \mu dN + Nd\mu, \quad (\text{I.80})$$

andererseits gilt nach wie vor die Gl. (I.69), also

$$dE = TdS - pdV + \mu dN.$$

Das erfordert nun

$$0 = SdT - Vdp + Nd\mu; \quad (\text{I.81})$$

diese Gleichung wird als Gibbs–Duhem-Beziehung bezeichnet. Sie besagt, daß die drei intensiven Größen T , p , und μ nicht unabhängig voneinander sind: Geht man nämlich aus von einem Gleichgewichtssystem und ändert T um dT sowie p um dp , so legt Gl. (I.81) die zugehörige Änderung $d\mu$ von μ fest; diese dritte Größe kann also nicht mehr unabhängig von den anderen variiert werden. Daher ist eine *vollständige* Beschreibung eines thermodynamischen Systems mit Hilfe nur der intensiven Variablen T , p und μ nicht möglich; es gibt also kein thermodynamisches Potential, das diese drei Variablen als Argumente besitzt.

I.5 Das kanonische Ensemble und die Freie Energie

Bisher wurde ein von seiner Umgebung isoliertes System betrachtet und im Rahmen des zugehörigen mikrokanonischen Ensembles statistisch behandelt: Die Energie E aller Ensemblemitglieder war "scharf" vorgegeben; thermodynamische Potentiale waren $S = S(E, V, N)$ und $E = E(S, V, N)$.

Dieses mikrokanonische Ensemble ist jedoch häufig "technisch schwierig", da die explizite Berechnung der benötigten hochdimensionalen Phasenraumvolumina (I.18) insbesondere für wechselwirkende Systeme praktisch kaum zu bewältigen ist. Darüber hinaus ist es häufig auch physikalisch realistischer, nicht die Energie, sondern vielmehr die Temperatur als primäre Variable zu betrachten.

Wenn nämlich das untersuchte System im thermischen Kontakt mit einem (größeren) zweiten System steht, nehmen beide Systeme durch Energieaustausch die gleiche Temperatur an. Wenn nun das zweite System *sehr* viel größer ist als das erste, dann ist die Energie, die es dabei aufnimmt oder abgibt, im Vergleich zu seiner mittleren Energie vernachlässigbar. In diesem Fall dient das zweite System als (Energie-) “Reservoir” und prägt dem ersten seine Temperatur auf.

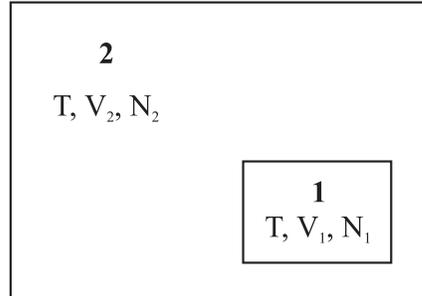


Abbildung I.2: Ein System (Index “1”) nimmt im thermischen Kontakt mit einem Reservoir (Index “2”) dessen Temperatur T an.

Sei E_0 die Energie des Gesamtsystems, bestehend aus “System” und Reservoir. Dieses Gesamtsystem soll nach wie vor thermisch isoliert sein, darf also mikrokanonisch behandelt werden.

Aufgrund des thermischen Kontaktes mit dem Reservoir (das durch den Index “2” gekennzeichnet werden soll) ist die Energie des Systems (Index “1”) selbst im Gleichgewicht nicht vollkommen scharf fixiert; die Systemenergie fluktuiert im Laufe der Zeit. Gesucht wird nun die Wahrscheinlichkeit dafür, das System in einem Zustand mit einer vorgegebenen Energie E_1 zu finden. Oder, um die in Abschnitt I.1 eingeführte Nomenklatur wiederaufzunehmen und die Parallelen zu der dortigen Herangehensweise deutlich zu machen: Gegeben ein Phasenraumpunkt (q, p) im Γ -Raum (nur) des Systems (also *nicht* des Gesamtsystems “System + Reservoir”), der nach Einsetzen in die Hamiltonfunktion des Systems den Wert $H(q, p) = E_1$ liefert. Wie lautet dann die Phasenraumverteilungsfunktion $\varrho_{\text{k.E.}}(q, p)$ dafür, daß der Phasenraumpunkt des im thermischen Kontakt mit dem Reservoir der Temperatur T stehenden Systems in der $(2\pi\hbar)^f$ -Zelle um (q, p) herum angetroffen wird? Die Beantwortung dieser Frage impliziert offenbar die Konstruktion eines Ensembles von Kopien des Systems, dessen einzelne Mitglieder zwar eine feste Temperatur T , aber fluktuierende Energie besitzen; dieses Ensemble wird als kanonisches Ensemble bezeichnet.

Es wird hier also nicht nach der wahrscheinlichsten Energie des Systems gefragt; diese kann wie Abschnitt I.3 ermittelt werden. Man benötigt jetzt vielmehr ein Argument, das das System mit seiner Umgebung, also dem Reservoir verbindet: Für *einen* Systemzustand mit der Energie E_1 ist die Wahrscheinlichkeit seines Auftretens proportional zur Anzahl $\Omega_2(E_2, V_2, N_2)$ der Mikrozustände, die *dem Reservoir* bei der Energie $E_2 = E_0 - E_1$ zur Verfügung stehen. Es gilt daher zunächst

$$\varrho_{\text{k.E.}}(q, p) \propto \Omega_2(E_2, V_2, N_2) = \exp(S_2(E_0 - E_1, V_2, N_2)/k_B). \quad (\text{I.82})$$

Nach Voraussetzung ist die Systemenergie E_1 sehr viel kleiner als die Energie des Reservoirs und daher auch als die Gesamtenergie, $E_1 \ll E_0$, so daß auf der rechten Seite von Gl. (I.82) eine Taylorentwicklung um E_0 naheliegt. Da die Reservoirentropie $S_2(E_2, V_2, N_2)$ sehr viel langsamer mit E_2 wächst als die Zustandszahl $\Omega_2(E_2, V_2, N_2)$, ist die Entwicklung dieser Entropie S_2 sinnvoller als die von Ω_2 :

$$S_2(E_0 - E_1) = S_2(E_0) - E_1 \left. \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right|_{E_0} + \frac{1}{2} E_1^2 \left. \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} \right|_{E_0} + \dots \quad (\text{I.83})$$

Nun ist im Gleichgewicht

$$\left. \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right|_{E_0} = \frac{1}{T} \quad ; \quad \left. \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} \right|_{E_0} = \frac{\partial}{\partial E_2} \frac{1}{T} = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial E_2} \quad (\text{I.84})$$

Da die Temperatur T eine intensive Größe ist, während die Energie des Reservoirs mit seiner Teilchenzahl wächst, $E_2 = \mathcal{O}(N_2)$, ist $\partial T / \partial E_2 = \mathcal{O}(1/N_2)$. Der quadratische Term in der Entwicklung (I.83) ist also um einen Faktor der Ordnung $\mathcal{O}(N_2)$ kleiner als der lineare Term und damit völlig vernachlässigbar; die Idee des Reservoirs impliziert ja den formalen Grenzübergang $N_2 \rightarrow \infty$.

- Ein konkretes **Beispiel**, das die obige Abschätzung der Größenordnungen verdeutlichen kann, liefert das ideale Gas: Aus den Gln. (I.46) und (I.47) erhält man sofort

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_{V,N} = -\frac{3 N k_B}{2 E^2} = -\frac{2}{3 k_B T^2} \frac{1}{N} \quad (\text{I.85})$$

Allerdings ist noch ein weiteres Detail zu beachten: Der “Entwicklungspunkt” in Gl. (I.83) ist nicht die Reservoirenergie $E_2 = E_0 - E_1$, sondern die Gesamtenergie E_0 . Da aber dieser Unterschied erneut wegen der Dominanz des Reservoirs vernachlässigt werden darf, tritt im linearen Term der Entwicklung tatsächlich die inverse gemeinsame Temperatur auf,

$$\left. \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right|_{E_0} \approx \left. \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right|_{E_2} = \frac{1}{T_2} = \frac{1}{T} \quad (\text{I.86})$$

Setzt man also die Entwicklung (I.83) in die Beziehung (I.82) ein, ergibt sich nun die Proportionalität

$$\varrho_{\text{k.E.}}(q, p) \propto \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right), \quad (\text{I.87})$$

wobei $E_1 = H(q, p)$ die zum Phasenraumpunkt (q, p) gehörende Energie des Systems bezeichnet. Während sich also das Argument (q, p) der kanonischen Verteilungsfunktion $\varrho_{\text{k.E.}}(q, p)$ nur auf den Phasenraum des Systems bezieht, ist das Auftreten des “Boltzmann-Faktors” $\exp(-E_1/(k_B T))$ eine Folge des Energieaustausches des Systems mit seiner Umgebung; der Zustand der Umgebung fließt über den vorgegebenen Temperaturparameter T ein.

Die Kenntnis spezifischer Eigenschaften des Reservoirs (insbesondere die Kenntnis der Funktion $\Omega_2(E_2, V_2, N_2)$) wird also *nicht* benötigt; der thermische Kontakt mit dem Reservoir wird in universeller Weise durch den Boltzmann-Faktor beschrieben. Folglich kann das Reservoir im folgenden

“vergessen” und auf den “Systemindex” verzichtet werden; es sei daher nun $N_1 = N$ die Teilchenzahl des Systems. Man schreibt dann die normierte “kanonische” Phasenraumdicke dafür, das System in einem Mikrozustand (q, p) mit der Energie $H(q, p)$ zu finden, in der Form

$$\varrho_{\text{k.E.}}(q, p) = \frac{1}{Z (2\pi\hbar)^{3N} N!} \exp(-\beta H(q, p)) , \quad (\text{I.88})$$

wobei der gebräuchliche Parameter

$$\beta = \frac{1}{k_{\text{B}}T} \quad (\text{I.89})$$

eingeführt wurde und die hier als Normierungsfaktor auftretende wichtige Größe Z als (klassische) Zustandssumme bezeichnet wird:

$$Z(\beta, V, N) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int d^{3N}q d^{3N}p e^{-\beta H(q,p)} , \quad (\text{I.90})$$

wobei sich das Integral über den gesamten Phasenraum des Systems erstreckt. (Ein solches Integral ist meist leichter auszuwerten als eines über eine mikrokanonische Energieschale!)

Im kanonischen Ensemble wird also ein Zustand der Energie E mit dem Boltzmann-Faktor $\exp(-\beta E)$ gewichtet. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Makrozustand eines Systems im thermischen Kontakt mit einer Umgebung der Temperatur T die Energie E besitzt, ergibt sich dann durch Zusammenfassung aller mit dieser Energie verträglichen Mikrozustände zu

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z} \Omega(E) \exp(-\beta E) &= \frac{1}{Z} \exp(S(E)/k_{\text{B}} - E/(k_{\text{B}}T)) \\ &= \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{1}{k_{\text{B}}T} [E - TS(E)]\right) . \end{aligned} \quad (\text{I.91})$$

(Zur Sicherheit: $\Omega(E) = \Omega_1(E)$ bezeichnet die Zahl der Mikrozustände *des Systems* bei der Energie E ; die vorher benutzte Zustandszahl $\Omega_2(E_2, V_2, N_2)$ des Reservoirs ist hier irrelevant!) Nun wächst $\Omega(E)$ sehr stark mit der Energie E an, während der Boltzmann-Faktor exponentiell mit E abfällt. Die Wahrscheinlichkeit (I.91) besitzt daher in Abhängigkeit von E ein sehr scharfes Maximum. Bei vorgegebener Umgebungstemperatur T tritt dieses Maximum bei derjenigen Energie E auf — bzw. wird das System mit erdrückender Wahrscheinlichkeit bei derjenigen Energie E angetroffen —, für die das negative, mit $k_{\text{B}}T$ multiplizierte Argument der Exponentialfunktion in Gl. (I.91), d.h.

$$E - TS(E, V, N) \equiv F \quad (\text{I.92})$$

sein *Minimum* annimmt. Das verlangt

$$\frac{\partial F}{\partial E} = 1 - T \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} = 0 , \quad (\text{I.93})$$

oder

$$\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad ; \quad (\text{I.94})$$

Im Gleichgewicht stimmt die inverse Systemtemperatur — die linke Seite der Gl. (I.94) — mit der vom Reservoir aufgeprägten inversen Temperatur — der rechten Seite der Gl. (I.94) — überein. Da durch diese Bedingung der wahrscheinlichste Wert der Systemenergie in Abhängigkeit von der Temperatur festgelegt wird, hängt die in Gl. (I.92) eingeführte Größe F , die im Gleichgewicht minimal wird, außer vom Volumen V und der Teilchenzahl N von der *Temperatur* ab: $F = F(T, V, N)$.

Die physikalische Interpretation dieser neuen Zustandsgröße $F(T, V, N)$ folgt aus der Gibbs'schen Form (I.69): Für ein Gas, das im thermischen Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur T quasistatisch einen Kolben bewegt, gilt die Beziehung

$$\begin{aligned} dE - TdS &= d(E - TS) \\ &= dF \\ &= -pdV + \mu dN . \end{aligned} \quad (\text{I.95})$$

Wenn zudem die Teilchenzahl N konstant gehalten wird, ist $dF = -pdV$ die Arbeit, die bei der Volumenänderung am Gas verrichtet wird. Daher ist

$$\int_A^B pdV = - \int_A^B dF = F(A) - F(B) \quad (\text{I.96})$$

die Arbeit, die dem Gas bei einer isothermen Zustandsänderung vom Zustand A in den Zustand B entnommen werden kann: Bei isothermer Prozeßführung wird folglich der “mechanisch verwertbare” Anteil der Gesamtenergie E eines Systems durch die Zustandsgröße $F = E - TS$ beschrieben. Ein Teil dieser Gesamtenergie, gegeben durch das Produkt TS , bleibt stets in der ungerichteten thermischen Wimmelbewegung der Atome oder Moleküle gebunden, ist also in diesem Sinne “unfrei”. Der verbleibende Anteil $F = E - TS$, der in makroskopisch gerichtete Bewegung, also in Arbeit umgesetzt werden kann, wird daher als (Helmholtzsche) Freie Energie bezeichnet.

Die mathematische Interpretation des Konstruktionsprinzips für die Zustandsgröße $F(T, V, N)$ erfordert das geometrische Verständnis der Legendre-Transformation:

- Gegeben sei eine Funktion $y = y(x)$; diese Funktion soll durch die neue Variable $\xi = \frac{dy}{dx}$, also durch die Steigung ihres Graphen bei x , beschrieben werden.

Zur Lösung dieser Aufgabe ist zunächst zu fordern, daß die Funktion $\xi(x) = \frac{dy(x)}{dx}$ eindeutig nach x aufgelöst werden kann: Es darf nicht an zwei Stellen x die gleiche Steigung auftreten; der Graph der Funktion $y = y(x)$ muß also konvex oder konkav sein. Wenn diese Voraussetzung erfüllt ist, kann das “alte” Argument x als Funktion des “neuen” Argumentes ξ dargestellt werden: $x = x(\xi)$.

Man könnte jetzt versucht sein, einfach y auf die neue Variable ξ umzuschreiben: Dann erhielte man eine Beziehung der Form

$$y = y(x(\xi)) \equiv f(\xi) .$$

Aber: Die Kenntnis nur dieser neuen Funktion $y = f(\xi)$ reicht nicht aus, um die ursprüngliche Kurve $y = y(x)$ zu rekonstruieren. Man hat ja nun

$$y = f\left(\frac{dy}{dx}\right) \quad \text{oder} \quad \frac{dy}{dx} = f^{-1}(y) .$$

Ist $y = y(x)$ eine Lösung dieser Differentialgleichung, dann für eine beliebige Konstante c auch $y(x+c)$. (Beispiel: Die Gleichung $\frac{dy}{dx} = y$ wird gelöst durch $y = e^{x+c}$.) Daher erhält man wegen der Freiheit der Integrationskonstanten nicht nur eine Kurve, sondern eine ganze Schar parallel verschobener Kurven. Die ursprüngliche Kurve gehört zwar zu dieser Schar, kann jedoch in dieser Schar nicht mehr identifiziert werden: Man hat "Information verloren".

Um dennoch eine Funktion der Steigung ξ anzugeben, die die gesamte Information der ursprünglichen Funktion $y = y(x)$ enthält, stellt man den Graphen dieser Funktion als Einhüllende seiner Tangenten dar: Jede Tangente wird festgelegt durch die Steigung ξ der Kurve im Berührungspunkt *und* ihren Achsabschnitt \hat{y} ; zu jedem ξ gehört ein eindeutig bestimmtes \hat{y} :

$$\hat{y} = \hat{y}(\xi) .$$

Wegen (Steigungsdreieck!)

$$\xi = \frac{y - \hat{y}}{x - 0}$$

findet man für den Achsabschnitt in Abhängigkeit von der Steigung den Ausdruck

$$\hat{y}(\xi) = y(x(\xi)) - \xi x(\xi) .$$

Diese neue Funktion $\hat{y}(\xi)$ heißt Legendre-Transformierte von $y(x)$. Sie beschreibt gemäß Konstruktion dieselbe Kurve wie die ursprüngliche Funktion, allerdings in Abhängigkeit von $\xi = \frac{dy}{dx}$, ohne daß Information verloren wurde: Die Legendre-Transformation ermöglicht einen Wechsel der unabhängigen Variablen ohne Informationsverlust.

Daher entspricht die Konstruktion der Freien Energie nach dem Schema

$$F(T, V, N) = E(S(T, V, N), V, N) - TS(T, V, N) \tag{I.97}$$

mit

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, N} \tag{I.98}$$

genau einer Legendre-Transformation des thermodynamischen Potentials $E(S, V, N)$ für den Variablenwechsel “ $S \rightarrow T$ ”: Die neue Variable ist die Ableitung der alten Funktion nach der alten Variablen; die neue Funktion ergibt sich aus der alten durch Einsetzen und die “Achsenabschnittskorrektur”. (Allerdings wurde bei diesem schematischen Vorgehen die Konvexität bzw. Konkavität der zu transformierenden Funktion nicht explizit geprüft!)

Da nun der Ausgangspunkt der Transformation (I.97) ein thermodynamisches Potential war und bei der Transformation keine Information verloren wird, muß auch das Resultat der Transformation, also die Freie Energie, wieder ein thermodynamisches Potential sein, so daß die fehlenden thermodynamischen Größen aus den partiellen Ableitungen von F bestimmbar sein müssen. In der Tat erhält man aus Gl. (I.97) sofort die Beziehungen

$$\begin{aligned}\frac{\partial F}{\partial T} &= \frac{\partial E}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial T} - S - T \frac{\partial S}{\partial T} = -S(T, V, N), \\ \frac{\partial F}{\partial V} &= \frac{\partial E}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial V} + \frac{\partial E}{\partial V} - T \frac{\partial S}{\partial V} = -p(T, V, N), \\ \frac{\partial F}{\partial N} &= \frac{\partial E}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial N} + \frac{\partial E}{\partial N} - T \frac{\partial S}{\partial N} = \mu(T, V, N).\end{aligned}\tag{I.99}$$

Damit ist auch explizit gezeigt, daß $F = F(T, V, N)$ ein thermodynamisches Potential darstellt; es wird benutzt, wenn die Variablen T, V, N durch die physikalische Problemstellung vorgegeben werden.

Es ist von großer Bedeutung, daß die Freie Energie auch *ohne* den Umweg über die Legendre-Transformation von $E(S, V, N)$ berechnet werden kann: Da es ja “praktisch sicher” ist, daß ein System im thermischen Kontakt mit einem Reservoir der Temperatur T diejenige Energie besitzt, die den Ausdruck $F = E - TS$ minimiert, wird die Verteilung (I.91) von den minimierenden Mikrozuständen so gut wie ausgeschöpft. Man kann daher in sehr guter Näherung den Logarithmus aus der Summe über alle Wahrscheinlichkeiten — also $\ln(1) = 0$ — durch den Logarithmus der maximalen Summanden ersetzen,

$$\ln\left(\frac{1}{Z} \exp[-\beta F(T, V, N)]\right) = \ln(1),\tag{I.100}$$

und findet mit dieser Maximumnäherung

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N).\tag{I.101}$$

Die Freie Energie ist somit proportional zum Logarithmus der kanonischen Zustandssumme (I.90). Damit lassen sich die wesentlichen Zusammenhänge für das kanonische Ensemble nun in einen Formalismus gießen, der dem zu Beginn des Abschnitts I.4 angegebenen mikrokanonischen Schema genau entspricht:

1. *Ausgangspunkt der kanonischen Beschreibung eines klassischen thermodynamischen Systems mit der Hamiltonfunktion $H(q, p)$ und dem gegebenen Temperaturparameter $\beta = 1/(k_B T)$ ist die Zustandssumme (I.90),*

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int d^{3N} q d^{3N} p e^{-\beta H(q, p)},\tag{I.102}$$

die jeden Punkt (q, p) des Phasenraums mit dem Boltzmann-Faktor $\exp(-\beta H(q, p))$ gewichtet.

2. Die Größe, die im kanonischen Ensemble den Zusammenhang zwischen der mikroskopischen und der makroskopischen Ebene herstellt, ist die Freie Energie. Sie beschreibt den bei isothermer Prozeßführung mechanisch nutzbaren Anteil der Gesamtenergie E eines Systems:

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N). \quad (\text{I.103})$$

3. Aus den partiellen Ableitungen der Freien Energie $F(T, V, N)$ erhält man die fehlenden Zustandsvariablen S, p, μ :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N} = -S \quad , \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N} = -p \quad , \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T, V} = \mu. \quad (\text{I.104})$$

Daher besitzt also im kanonischen Ensemble die Zustandssumme eine herausragende Stellung analog zu der, die im mikrokanonischen Ensemble von der Zustandszahl $\Omega(E, V, N)$ eingenommen wurde. Darüber hinaus kann die Zustandssumme häufig als erzeugende Funktion einer Observablen aufgefaßt werden, d.h. die Berechnung des kanonischen Mittelwertes (oder auch höherer Momente!) dieser Observablen kann auf eine geeignete Ableitung der Zustandssumme zurückgeführt werden. So erhält man für den kanonischen Erwartungswert der Energie die bequeme Darstellung

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \int d^{3N} q d^{3N} p H(q, p) \varrho_{\text{k.E.}}(q, p) \\ &= \frac{1}{ZN! h^{3N}} \int d^{3N} q d^{3N} p H(q, p) e^{-\beta H(q, p)} \\ &= \frac{1}{Z} \left(-\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z. \end{aligned} \quad (\text{I.105})$$

Der in dem obigen Schema zusammengefaßte "kanonische Formalismus" soll nun auf das **Beispiel** des idealen Gases angewandt werden:

- Die kanonische Zustandssumme eines klassischen idealen Gases aus N Teilchen der Masse m , die das Volumen V einnehmen, lautet

$$\begin{aligned} Z_N &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} q d^{3N} p \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}\right) \\ &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int d^{3N} p \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}\right) \\ &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left(\sqrt{2\pi m k_B T}\right)^{3N}. \end{aligned} \quad (\text{I.106})$$

Die hier auftauchende Größe $\lambda = h/\sqrt{2\pi mk_B T}$ trägt die Dimension einer Länge; sie entspricht der de Broglie-Wellenlänge $\lambda_{dB} = h/p_T$ eines Teilchens mit einem "typischen" thermischen Impuls p_T . Unter Benutzung dieser sogenannten thermischen Wellenlänge erhält die kanonische Zustandssumme des klassischen idealen Gases die einprägsame Form

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N . \quad (\text{I.107})$$

(Da an dieser Stelle eine durch die Quantenmechanik motivierte Bezugsgröße eingeht, darf man vermuten, daß die Verwendung der klassischen Statistik ausreichend ist, solange die charakteristische Ausdehnung $L = V^{1/3}$ des Volumens sehr viel größer ist als λ . Bei sehr tiefen Temperaturen wird λ jedoch beliebig groß; dann wird man eine quantenmechanische Theorie benötigen!)

Die Kenntnis der Tatsache, daß $Z_N \propto \beta^{-3N/2}$, reicht bereits aus, um gemäß der Beziehung (I.105) den kanonischen Erwartungswert für die Energie des Gases angeben zu können:

$$\langle H \rangle = \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} N k_B T . \quad (\text{I.108})$$

Damit stimmt dieser kanonische Erwartungswert der Energie mit der Energie (I.47) überein, die ein isoliertes (mikrokanonisches) ideales Gas bei der Temperatur T besitzt.

- Mit Hilfe der Stirling-Formel folgt nun

$$\begin{aligned} \ln Z_N &= N \ln V + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) - N \ln N + N + \mathcal{O}(\ln N) \\ &= N \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + 1 \right] + \mathcal{O}(\ln N) \\ &= -\beta F ; \end{aligned} \quad (\text{I.109})$$

daraus erhält man die Freie Energie in der Form

$$-F = N k_B T \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + 1 \right] + \mathcal{O}(\ln N) . \quad (\text{I.110})$$

- Die partielle Ableitung nach dem Volumen ergibt sofort den Druck:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = N k_B T \frac{1}{V} ; \quad (\text{I.111})$$

das ist die bekannte Zustandsgleichung des idealen Gases.

Weiterhin liefert die partielle Ableitung der Freien Energie nach der Temperatur die Entropie:

$$\begin{aligned} S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} &= N k_B \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + 1 \right] + N k_B T \frac{3}{2T} \\ &= N k_B \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \right] . \end{aligned} \quad (\text{I.112})$$

Wegen $E = \frac{3}{2}Nk_B T$ oder $k_B T = \frac{2E}{3N}$ entspricht dieser Ausdruck genau mit dem mikrokanonischen Resultat (I.62).

Es bleibt noch das chemische Potential zu berechnen:

$$\begin{aligned} \mu &= \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -k_B T \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + 1 \right] - N k_B T \left(-\frac{1}{N} \right) \\ &= k_B T \left[\ln \frac{N}{V} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right) \right] \\ &= k_B T \ln \left(N \frac{\lambda^3}{V} \right). \end{aligned} \quad (\text{I.113})$$

Auch das entspricht genau dem schon bekannten mikrokanonischen Ausdruck (I.64).

Die hier gemachte Beobachtung, daß bei hinreichend großen Teilchenzahlen (so groß, daß die Stirling-Formel eine sehr gute Näherung liefert) und entsprechend großen Volumina die "kanonischen" Resultate mit denen des mikrokanonischen Ensembles übereinstimmen, liefert ein Beispiel für die Äquivalenz der thermodynamischen Ensembles im thermodynamischen Limes, d.h. im formalen Grenzfall $N \rightarrow \infty$ und $V \rightarrow \infty$ bei konstanter Dichte N/V : Wenn ein System sehr groß ist, fungiert es praktisch als sein eigenes Wärmebad, so daß das mikrokanonische und das kanonische Ensemble ineinander übergehen. Die Wahl des Ensembles ist dann lediglich eine Frage der (rechentchnischen) Zweckmäßigkeit.

Abschließend soll noch eine weitere einfache, aber sehr wichtige Anwendung des kanonischen Formalismus behandelt werden:

- Für ein *nicht* unbedingt ideales Gas mit einem *beliebigen* Potential $V(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N)$, das die Wechselwirkung zwischen den Teilchen beschreibt, also für ein System mit der Hamiltonfunktion

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N), \quad (\text{I.114})$$

erhält man die Wahrscheinlichkeit $dw(p)$ dafür, *ein* klassisches Teilchen (z.B. dasjenige mit dem Index "1") im Impulsintervall zwischen p und $p + dp$ zu finden, durch Ausintegration der uninteressanten anderen Impulse $\vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N$ und aller Ortskoordinaten:

$$dw(p) = \frac{1}{\tilde{Z}} 4\pi e^{-\beta p^2/(2m)} p^2 dp. \quad (\text{I.115})$$

Die Berechnung des Normierungsfaktors \tilde{Z} geht aus von der bekannten Identität

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad \text{für } \alpha > 0; \quad (\text{I.116})$$

daraus erhält man weiter

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx x^2 e^{-\alpha x^2} = -\frac{d}{d\alpha} \sqrt{\pi} \alpha^{-1/2} = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \alpha^{-3/2} \quad (\text{I.117})$$

sowie

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx x^4 e^{-\alpha x^2} = -\frac{d}{d\alpha} \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \alpha^{-3/2} = \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \alpha^{-5/2} . \quad (\text{I.118})$$

Die Benutzung des Integrals (I.117) erlaubt nun die Bestimmung von \tilde{Z} :

$$\begin{aligned} 1 = \int_0^\infty dw(p) &= \frac{1}{\tilde{Z}} 4\pi \int_0^\infty e^{-\beta p^2/(2m)} p^2 dp \\ &= \frac{1}{\tilde{Z}} 4\pi \frac{1}{4} \sqrt{\pi} (2mk_B T)^{3/2} \\ &= \frac{1}{\tilde{Z}} (2\pi mk_B T)^{3/2} . \end{aligned} \quad (\text{I.119})$$

Die resultierende Verteilung des Impulses der Gasteilchen,

$$dw(p) = (2\pi mk_B T)^{-3/2} 4\pi e^{-\beta p^2/(2m)} p^2 dp , \quad (\text{I.120})$$

heißt Maxwell-Verteilung. Häufig betrachtet man auch die Verteilung der Geschwindigkeit (“Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung”), die offenbar durch

$$dw(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) 4\pi v^2 dv \quad (\text{I.121})$$

gegeben wird. Sie gilt in dieser Form für beliebige klassische reale Gase!

Den Erwartungswert für die kinetische Energie eines Teilchens eines solchen Gases erhält man dann mit Hilfe des Integrals (I.118):

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\vec{p}^2}{2m} \right\rangle &= \frac{1}{2m} \int_0^\infty dw(p) p^2 \\ &= (2\pi mk_B T)^{-3/2} \frac{4\pi}{2m} \int_0^\infty e^{-\beta p^2/(2m)} p^4 dp \\ &= (2\pi mk_B T)^{-3/2} \frac{2\pi}{m} \frac{3}{8} \sqrt{\pi} (2mk_B T)^{5/2} \\ &= 2mk_B T \frac{3}{4m} \\ &= \frac{3}{2} k_B T . \end{aligned} \quad (\text{I.122})$$

Für ein ideales Gas ist die gesamte Energie $E = \langle H \rangle$ kinetischer Natur; in diesem Sonderfall erhält man sofort das Resultat (I.108) zurück.

I.6 Thermodynamische Potentiale und das großkanonische Ensemble

Bisher wurden die thermodynamischen Potentiale $S(E, V, N)$, $E(S, V, N)$ und $F(T, V, N)$ eingeführt, wobei

$$F(T, V, N) = E(S(T, V, N), V, N) - TS(T, V, N) \quad (\text{I.123})$$

mit

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N} \quad (\text{I.124})$$

durch eine Legendre-Transformation aus $E(S, V, N)$ hervorgeht. Die Wirkungsweise dieser Transformation läßt sich im Differentialkalkül besonders einfach überblicken: Unter Verwendung der Gibbs'schen Form (I.69) hat man ja

$$\begin{aligned} dF &= dE - TdS - SdT \\ &= (TdS - pdV + \mu dN) - TdS - SdT \\ &= -SdT - pdV + \mu dN . \end{aligned} \quad (\text{I.125})$$

Aus dieser Form ist zunächst erkennbar, daß T , V und N die "natürlichen" Variablen von F bilden. Weiterhin können auch die partiellen Ableitungen von F nach diesen Variablen sofort abgelesen werden:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = -S \quad , \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = -p \quad , \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = \mu \quad , \quad (\text{I.126})$$

wie bereits aus den Gln. (I.99) bekannt ist.

Ebenso wie man durch den Variablenwechsel $S \rightarrow T$ von dem Potential $E(S, V, N)$ zu dem Potential $F(T, V, N)$ gelangt, kann man auch durch einen Variablenwechsel $V \rightarrow p$ ein neues Potential einführen: Wegen

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N} = -p \quad (\text{I.127})$$

konstruiert man dazu die Größe

$$H(S, p, N) \equiv E(S, V(S, p, N), N) + pV(S, p, N) \quad , \quad (\text{I.128})$$

die als Enthalpie bezeichnet wird. Für ihr Differential gilt

$$\begin{aligned} dH &= (TdS - pdV + \mu dN) + pdV + Vdp \\ &= TdS + Vdp + \mu dN ; \end{aligned} \quad (\text{I.129})$$

daher findet man nach bekanntem Muster die Beziehungen

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,N} = T \quad , \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N} = V \quad , \quad \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,p} = \mu . \quad (\text{I.130})$$

Für Prozesse, die bei konstantem Druck und konstanter Teilchenzahl ablaufen, gilt nach Gl. (I.129) der Zusammenhang $dH = TdS \equiv \delta Q$, d.h. die Änderung der Enthalpie ist bei isobarer Prozeßführung ohne Teilchenaustausch gleich der übertragenen Wärme.

Schließlich kann man erneut von dem Potential $E(S, V, N)$ ausgehen und beide Variablenwechsel $S \rightarrow T$ und $V \rightarrow p$ gemeinsam vornehmen; dann erhält man die ‘‘Gibbs’sche Freie Energie’’ oder das Gibbs’sche Potential $G(T, p, N) = E - TS + pV$: Es gilt

$$\begin{aligned} dG &= (TdS - pdV + \mu dN) - TdS - SdT + pdV + Vdp \\ &= -SdT + Vdp + \mu dN , \end{aligned} \quad (\text{I.131})$$

und folglich auch

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} = -S \quad , \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} = V \quad , \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} = \mu . \quad (\text{I.132})$$

Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur wird die Änderung des Gibbs’schen Potentials durch $dG = \mu dN$, also durch den Teilchenaustausch gegeben.

- Eine überaus nützliche Merkhilfe, nämlich das auf der folgenden Seite abgebildete **Bornsche mnemonische Diagramm**, faßt in kompakter Form diejenigen partiellen Ableitungen der thermodynamischen Potentiale $E(S, V, N) \equiv U(S, V, N)$, $F(T, V, N)$, $H(S, p, N)$ und $G(T, p, N)$ zusammen, bei denen die Teilchenzahl N konstant gehalten wird:

An den Seitenmitten dieses Bornschen Quadrates steht ein thermodynamisches Potential, umrahmt von seinen ‘‘natürlichen’’ Variablen (wie etwa $F = F(T, V, N)$). Die partielle Ableitung eines Potentials nach einer der Variablen findet man an derjenigen Ecke, die dieser Variablen gegenüberliegt, und zwar mit positivem Vorzeichen, wenn man diese Ecke in Pfeilrichtung erreicht, sonst mit negativem. So sieht man z.B. sofort

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = +T \quad , \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} = -S \quad , \quad \text{usw.}$$

Die Anordnung der Symbole an diesem Quadrat läßt sich mit Hilfe sinnreicher Merksprüche leicht einprägen. Ein sehr berühmtes Beispiel, von unten im Uhrzeigersinn zu lesen:

Good physicists Have Studied Under Very Fine Teachers

— eine Suche in der freien Enzyklopädie ‘‘Wikipedia’’ zum Thema ‘‘Merksprüche’’ fördert noch weitere teils skurrile, aber beliebte Eselsbrücken zutage.

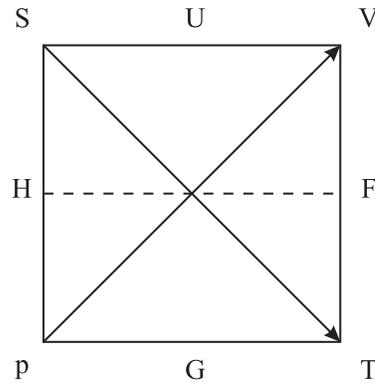


Abbildung I.3: Das Bornsche Quadrat. Die thermodynamischen Potentiale $U \equiv E$, H , F und G stehen an den Seitenmitten, ihre jeweiligen natürlichen Variablen an den Ecken. Gelangt man von einer Variablen *in* Pfeilrichtung zu der gegenüberliegenden Ecke, findet man dort die *positive* partielle Ableitung nach dieser Variablen; geht man *entgegen* der Pfeilrichtung, findet man die *negative*. Die Maxwell-Relationen erhält man durch Spiegelung an den Mittellinien; ein negatives Vorzeichen tritt auf, wenn bei dieser Spiegelung die Pfeilrichtungen umgedreht werden.

Aus der Gleichheit der gemischten zweiten Ableitungen eines thermodynamischen Potentials folgen die sogenannten Maxwell-Relationen. Beispiele dafür sind

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right)_N = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)_N = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N} \quad (\text{I.133})$$

oder

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right)_N = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right)_N = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} . \quad (\text{I.134})$$

- Auch diese Relationen können unmittelbar aus dem Bornschen Quadrat abgelesen werden: Die abzuleitende Größe findet sich an einer Ecke, die Variable, nach der abgeleitet wird, an einer benachbarten Ecke; die (von N verschiedene) festzuhaltende Variable ist dann an der folgenden Ecke zu finden. Das Resultat ergibt sich durch Spiegelung an derjenigen Mittellinie, die parallel zu der Verbindung der ersten beiden Ecken verläuft; ein negatives Vorzeichen tritt auf, wenn sich bei dieser Spiegelung die Pfeilrichtungen umkehren.

Natürlich sind auch Legendre-Transformationen erlaubt, die einen Variablenwechsel $N \rightarrow \mu$ einschließen. Besonders interessant ist dann das Potential, das von T , V und μ abhängt; es besitzt keinen besonderen Namen und soll hier mit $K(T, V, \mu)$ bezeichnet werden. (Zur Erinnerung: Ein Potential, das von den drei intensiven Variablen T , p und μ abhängt, ist aufgrund der Gibbs-Duhem-Beziehung (I.81) nicht möglich!) Zur Konstruktion dieses Potentials geht man erneut aus von der Gibbs'schen Form

$$dE = TdS - pdV + \mu dN , \quad (\text{I.135})$$

benutzt die neuen Variablen

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} = T \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu, \quad (\text{I.136})$$

und konstruiert das gewünschte Potential

$$K(T, V, \mu) = E(S(T, V, \mu), V, N(T, V, \mu)) - TS(T, V, \mu) - \mu N(T, V, \mu). \quad (\text{I.137})$$

Sein Differential lautet offenbar

$$dK = -SdT - pdV - Nd\mu, \quad (\text{I.138})$$

also gilt weiter

$$\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_{V,\mu} = -S, \quad \left(\frac{\partial K}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -p, \quad \left(\frac{\partial K}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -N. \quad (\text{I.139})$$

Man erkennt aus der Tatsache, daß nun die Variablen T , V und μ vorgegeben sind, daß dieses Potential $K(T, V, \mu)$ ein System in Kontakt mit einem Reservoir beschreibt, mit dem es Energie *und* Teilchen austauschen kann; dieser kombinierte Energie- und Teilchenaustausch ist charakteristisch für das großkanonische Ensemble. Sowohl die Energie als auch die Teilchenzahl der einzelnen Ensemblemitglieder fluktuieren; die Temperatur T und das chemische Potential μ werden dem System dagegen vom Reservoir aufgeprägt.

Um die Verteilungsfunktion $\varrho_{\text{g.E.}}(q, p; N)$ für dieses Ensemble zu finden, können die bereits in Abschnitt (I.4) für das kanonische Ensemble benutzten Argumente direkt übertragen werden: Man betrachte ein System (Index "1") in Kontakt mit einem Wärme- und Teilchenreservoir (Index "2"), wobei das Gesamtsystem (also "System + Reservoir") abgeschlossen sein soll und somit der mikrokanonischen Statistik unterliegt. Die konstante Gesamtenergie sei E_0 , die konstante Gesamtteilchenzahl N_0 . Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines bestimmten Mikrozustandes des Systems mit den Zustandsvariablen E_1, V_1, N_1 ist proportional zur Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten des Reservoirs bei der Energie $E_2 = E_0 - E_1$ und der Teilchenzahl $N_2 = N_0 - N_1$:

$$\varrho_{\text{g.E.}}(q, p; N_1) \propto \Omega_2(E_2, V_2, N_2) = \exp(S_2(E_0 - E_1, V_2, N_0 - N_1)/k_B). \quad (\text{I.140})$$

(Dabei liefert natürlich der Phasenraumpunkt (q, p) , eingesetzt in die N_1 -Teilchen-Hamiltonfunktion des Systems, den Wert E_1 .) Da $E_0 \gg E_1$ und $N_0 \gg N_1$, kann die Taylorentwicklung der Reservoir-entropie erneut nach den linearen Gliedern abgebrochen werden:

$$S_2(E_0 - E_1, N_0 - N_1) = S_2(E_0, N_0) - E_1 \left. \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right|_{E_0} - N_1 \left. \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right|_{N_0} + \dots \quad (\text{I.141})$$

Mit

$$\left. \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right|_{E_0} \approx \left. \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right|_{E_2} = \frac{1}{T} \quad (\text{I.142})$$

und

$$\left. \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right|_{N_0} \approx \left. \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right|_{N_2} = -\frac{\mu}{T} \quad (\text{I.143})$$

findet man nach Einsetzen der Entwicklung (I.141) in die Proportionalität (I.140) und anschließender Normierung sofort die großkanonische Verteilungsfunktion

$$\varrho_{\text{g.E.}}(q, p; N_1) = \frac{1}{\mathcal{Z}(2\pi\hbar)^{3N_1} N_1!} \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T} + \frac{N_1 \mu}{k_B T}\right), \quad (\text{I.144})$$

wobei der Normierungsfaktor $\mathcal{Z} = \mathcal{Z}(T, V, \mu)$ als großkanonische Zustandssumme bezeichnet wird:

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int d^{3N} q d^{3N} p e^{-\beta(H(q,p) - \mu N)}. \quad (\text{I.145})$$

Auch diese in den jeweiligen Phasenräumen der N -Teilchen-Systeme “verankerte” Größe besitzt eine unmittelbare Verbindung zu experimentell leicht zugänglichen, makroskopischen Variablen: Für “große” Systeme wird die großkanonische Verteilung (I.144) durch die wahrscheinlichsten Mikrozustände so gut wie ausgeschöpft; deren Anzahl ist $\Omega_1(E_1, V_1, N_1) = \exp(S_1(E_1, V_1, N_1)/k_B)$. Damit hat man in sehr guter (Maximums-)Näherung

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{Z} &= \frac{S}{k_B} - \frac{1}{k_B T} (E - \mu N) \\ &= -\frac{1}{k_B T} (E - TS - \mu N). \end{aligned} \quad (\text{I.146})$$

(Man vergleiche die Begründung dieser großkanonischen Beziehung mit der völlig parallellaufenden Argumentation, die zu der kanonischen Gleichung (I.101) führte!) Unter Verwendung der thermodynamischen Identität (I.79), also

$$E = TS - pV + \mu N,$$

wird daraus nun

$$\ln \mathcal{Z} = \frac{pV}{k_B T}. \quad (\text{I.147})$$

Diese Gleichung gewährleistet für das großkanonischen Ensemble den Anschluß der mikroskopischen Theorie an die phänomenologisch bekannten Größen und übernimmt damit hier die Rolle, die die analoge Beziehung “ $F = -k_B T \ln Z$ ” im kanonischen Ensemble spielte.

I.7 Materialgrößen

In den Anwendungen der Thermodynamik interessiert man sich vor allem für Größen, die ein bestimmtes Material charakterisieren und experimentell leicht zu messen sind. Die wichtigsten davon sollen hier kurz aufgelistet werden:

1. Die spezifische Wärmekapazität bei festem Volumen (und fester Teilchenzahl) C_V ,

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N}, \quad (\text{I.148})$$

sowie die spezifische Wärmekapazität bei festem Druck C_p ,

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p,N}, \quad (\text{I.149})$$

geben die Wärmemengen an, die bei Konstanthaltung des Volumens bzw. des Druckes, also bei isochorer bzw. isobarer Zustandsänderung, für eine Temperaturänderung des vorliegenden Materials erforderlich sind.

2. Der thermische Expansionskoeffizient α beschreibt die "Reaktion" des Volumens auf eine Temperaturänderung bei festem Druck:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}. \quad (\text{I.150})$$

Das natürliche Potential bei Vorgabe der Variablen T , p und N ist das Gibbs'sche Potential $G(T, p, N)$; für dieses gilt bekanntlich

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N}. \quad (\text{I.151})$$

Damit erhält man zunächst

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right)_N. \quad (\text{I.152})$$

Vertauschung der zweiten Ableitungen entspricht nun der Maxwell-Relation

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N}; \quad (\text{I.153})$$

also gilt auch die alternative Darstellung

$$\alpha = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N}. \quad (\text{I.154})$$

Durch Messung des thermischen Expansionskoeffizienten erhält man daher Informationen über die Druckabhängigkeit der Entropie.

3. Der isochore Spannungskoeffizient β ,

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad (\text{I.155})$$

beschreibt die Antwort des Druckes auf eine Temperaturänderung bei festem Volumen.

4. Die isotherme Kompressibilität κ_T quantifiziert die Reaktion des Volumens auf eine Druckänderung bei fester Temperatur:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N}; \quad (\text{I.156})$$

bei Berücksichtigung der Gl. (I.151) wird daraus

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_{T,N}. \quad (\text{I.157})$$

Analog dazu beschreibt die adiabatische Kompressibilität κ_S die Volumenantwort bei Druckänderung unter der Bedingung konstanter Entropie:

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{S,N}. \quad (\text{I.158})$$

Zwischen diesen Materialgrößen existieren *universelle* Zusammenhänge, die unmittelbar aus den thermodynamischen Grundbeziehungen folgen und daher für jedes beliebige Material erfüllt sein müssen; die experimentelle Überprüfung dieser Zusammenhänge stellt somit einen wichtigen Test der Theorie dar. Experimentell gut zugängliche Materialgrößen sind insbesondere die Wärmekapazitäten: Wegen $dE = TdS - pdV + \mu dN$ hat man zunächst

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (\text{I.159})$$

Wegen $dH = TdS + Vdp + \mu dN$ gilt andererseits

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,N}. \quad (\text{I.160})$$

Man beachte: Die hier benutzte Größe $H(T, p, N)$ ist *kein* thermodynamisches Potential, sondern entsteht aus dem Potential $H(S, p, N)$ durch Einsetzen von

$$S(T, p, N) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N}. \quad (\text{I.161})$$

Dann ist, wie schon aus Gl. (I.160) bekannt,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p,N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N}. \quad (\text{I.162})$$

Nun gilt bei fester Teilchenzahl N

$$\begin{aligned} TdS &= dE + pdV \\ &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,N} + p\right] dV. \end{aligned} \quad (\text{I.163})$$

Die hier benötigte partielle Ableitung, die die Volumenabhängigkeit der Energie beschreibt, führt man mit folgender, für die Thermodynamik typischen Überlegung auf leichter zugängliche Größen zurück: Da das Differential

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,N} + p\right] dV \quad (\text{I.164})$$

exakt ist, sind die gemischten zweiten Ableitungen von S vertauschbar. Man findet daher

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} &= \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,N} + \frac{p}{T} \right]_{V,N} \\ &= -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,N} + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} - \frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}, \end{aligned} \quad (\text{I.165})$$

und daraus sofort die gesuchte Beziehung

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,N} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} - p. \quad (\text{I.166})$$

Einsetzen in Gl. (I.163) sowie Benutzung der Zustandsgleichung $V = V(T, p)$ liefert dann

$$TdS = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} dp \right]. \quad (\text{I.167})$$

Für eine Temperaturänderung bei festem Druck folgt

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}, \quad (\text{I.168})$$

also mit den Gln. (I.159) und (I.160)

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} \\ &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{p,N} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}^2. \end{aligned} \quad (\text{I.169})$$

Betrachtet man nun das p - V -Diagramm des Materials, so definiert darin jede Isotherme eine Funktion, die die Abhängigkeit des Volumens vom Druck bei fester Temperatur beschreibt. Die Ableitung dieser impliziten Funktion wird gegeben durch (*Übungsaufgabe!*)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} = -\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{V,N}}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{p,N}}, \quad (\text{I.170})$$

was gerne in der bequem zu merkenden Form

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{p,N} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} = -1 \quad (\text{I.171})$$

angegeben wird; daraus folgt

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{p,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N}. \quad (\text{I.172})$$

Mit dieser Beziehung erhält man aus Gl. (I.169) sowie den Definitionen (I.150) und (I.156) schließlich einen ersten universellen Zusammenhang zwischen verschiedenen Materialgrößen, nämlich

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= -T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}^2 \\ &= -T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} V^2 \alpha^2 \\ &= \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}. \end{aligned} \quad (\text{I.173})$$

Zustandsänderungen ohne Wärmeübertrag werden adiabatisch genannt. Es gibt unter Umständen mehrere adiabatische Zustandsänderungen, die einen gegebenen Anfangs- und Endzustand verbinden, aber stets ist nur eine davon reversibel, d.h. verläuft ohne Entropieproduktion. Die reversible Adiabate (d.h. die Kurve im Zustandsdiagramm, die die adiabatisch-reversible Zustandsänderung angibt) wird als Isentrope bezeichnet.

Nun gilt nach Gl. (I.163) und Gl. (I.166)

$$TdS = C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} dV; \quad (\text{I.174})$$

daraus folgt für die reversible Adiabate

$$C_V = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{S,N}. \quad (\text{I.175})$$

Eine ähnliche ‘‘Adiabatengleichung’’ last sich auch für C_P aufstellen: Bei konstanter Teilchenzahl gilt nach Gl. (I.129)

$$\begin{aligned} TdS &= dH - Vdp \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,N} - V\right] dp. \end{aligned} \quad (\text{I.176})$$

Ein ‘‘Exaktheits’’-Argument ähnlich dem, das auf die Beziehung (I.166) führte, liefert den Koeffizienten der Druckabhängigkeit der Enthalpie (*Übungsaufgabe!*):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,N} = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}. \quad (\text{I.177})$$

Es folgt

$$TdS = C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} dp; \quad (\text{I.178})$$

das ergibt für die reversible Adiabate die Gleichung

$$C_P = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{S,N}. \quad (\text{I.179})$$

Für das Verhältnis $\gamma = C_P/C_V$ von isobarer und isochorer spezifischer Wärmekapazität findet man damit einen weiteren universellen Zusammenhang:

$$\begin{aligned} \frac{C_P}{C_V} &= - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{S,N}}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{S,N} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}} \\ &= - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{V,N}}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{S,N} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N}} \\ &= \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N}}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{S,N}} \\ &= \frac{\kappa_T}{\kappa_S}. \end{aligned} \quad (\text{I.180})$$

Aus der Elastizitätstheorie ist bekannt, daß die Schallgeschwindigkeit c in einer Substanz durch deren Dichte ρ und die *adiabatische* Kompressibilität gegeben wird (Schallschwingungen verlaufen so schnell, daß während der Kompression des Materials praktisch kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet):

$$c = \sqrt{\frac{1}{\kappa_S \rho}} = \sqrt{\frac{C_P}{C_V} \frac{1}{\kappa_T \rho}}. \quad (\text{I.181})$$

Daher kann insbesondere der Quotient $\gamma = C_p/C_V$ durch Messung der Schallgeschwindigkeit bestimmt werden, wenn die *isotherme* Kompressibilität und die Dichte des Materials bekannt sind.

Abschließend sollen noch die universellen Beziehungen zwischen den Materialgrößen für das **Beispiel** des idealen Gas explizit überprüft werden:

- Für ein ideales Gas erhält man aus der Energie-Temperatur-Beziehung $E = \frac{3}{2}Nk_B T$ nach Gl. (I.182) die *konstante* (temperaturunabhängige) isochore Wärmekapazität

$$C_V = \frac{3}{2}Nk_B . \quad (\text{I.182})$$

Insbesondere besitzt ein Mol eines idealen Gases die molare Wärmekapazität

$$c_V = \frac{3}{2}N_A k_B = \frac{3}{2}R , \quad (\text{I.183})$$

wobei $R = N_A k_B = 8,31441 \text{ J}/(\text{mol K})$ die Gaskonstante bezeichnet.

Aus $H = E + pV = \frac{3}{2}Nk_B T + Nk_B T = \frac{5}{2}Nk_B T$ und Gl. (I.160) erhält man weiter die isobare Wärmekapazität

$$C_p = \frac{5}{2}Nk_B . \quad (\text{I.184})$$

Der thermische Expansionskoeffizient α ergibt sich mit Hilfe der Zustandsgleichung $pV = Nk_B T$ zu

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \\ &= \frac{1}{V} \frac{\partial(Nk_B T/p)}{\partial T} \\ &= \frac{Nk_B}{pV} \\ &= \frac{1}{T} ; \end{aligned} \quad (\text{I.185})$$

die isotherme Kompressibilität ist

$$\begin{aligned} \kappa_T &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \\ &= -\frac{1}{V} \frac{\partial(Nk_B T/p)}{\partial p} \\ &= \frac{Nk_B T}{p^2 V} \\ &= \frac{1}{p} . \end{aligned} \quad (\text{I.186})$$

Daraus erhält man mit Gl. (I.173) den Zusammenhang

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} \\ &= \frac{TVp}{T^2} = \frac{Nk_B T}{T} = Nk_B, \end{aligned} \quad (\text{I.187})$$

in Übereinstimmung mit den Gl. (I.182) und (I.184).

Schließlich ergibt sich für den Quotienten (I.180)

$$\begin{aligned} \frac{C_p}{C_V} &= \frac{C_p - C_V}{C_V} + 1 \\ &= \frac{Nk_B}{\frac{3}{2}Nk_B} + 1 = \frac{5}{3}, \end{aligned} \quad (\text{I.188})$$

wie ebenfalls aus den Gl. (I.182) und (I.184) auch direkt abzulesen ist.

Kapitel II

Formulierung der quantenmechanischen Statistik

In der (semi-)klassischen statistischen Mechanik wurde die Zahl der akzessiblen Mikrozustände eines isolierten Systems dadurch ermittelt, daß das energetisch erlaubte Phasenraumvolumen $\tilde{\Omega}(E, V, N)$ in “Zellen” der Größe $(2\pi\hbar)^f$ eingeteilt wurde, wobei $f = 3N$ die Zahl der Freiheitsgrade bezeichnet; jede solche Zelle entspricht einem Zustand. Postuliert man weiter, daß Permutationen identischer Teilchen keine neuen Mikrozustände liefern, ergibt sich die zentrale Beziehung (I.18) der mikrokanonischen Gesamtheit,

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int_{H(q,p) \leq E} d^{3N}q d^{3N}p.$$

Beide Bestandteile des Normierungsfaktors — die Zahl der Permutationen $N!$ und das “Zellenvolumen” $(2\pi\hbar)^{3N}$ — weisen jedoch bereits darauf hin, daß eine systematische Begründung der Statistik auf der Quantenmechanik aufbauen *muß*. Dann aber sollte die Zahl der erlaubten Quantenzustände im mikrokanonischen Ensemble anhand des exakten Spektrums der Energieeigenwerte korrekt abgezählt und nicht aus dem Phasenraumvolumen grob abgeschätzt werden. Insbesondere kann eine quantenmechanische Theorie nicht auf Phasenraumverteilungsfunktionen aufbauen, da das Konzept des Phasenraums in gleicher Weise auf Ort und Impuls der Teilchen Bezug nimmt. An die Stelle der Phasenraumverteilungsfunktion tritt daher in der Quantenstatistik ein neues Objekt, nämlich die Dichtematrix. Dagegen können viele der Ideen, die die Verbindung zwischen der mikroskopischen Dynamik und den makroskopisch zugänglichen thermodynamischen Variablen herstellen (die Verwendung statistischer Gesamtheiten, die Entropie als Maß für die Anzahl der akzessiblen Zustände, der Zusammenhang zwischen kanonischer Zustandssumme und Freier Energie, ...) ungeändert übernommen werden. Neue, “quantenspezifische” Phänomene treten vor allem in solchen Vielteilchensystemen auf, in denen die Ununterscheidbarkeit der Teilchen entscheidend und die “ad-hoc-Korrektur” der Zustandszahl durch

den Faktor $1/N!$ unzureichend wird: Wenn nämlich die Zahl der zur Verfügung stehenden Zustände relativ klein wird, werden die Eigenschaften eines Systems wesentlich davon abhängen, ob ein Zustand mehrfach besetzt werden kann oder nicht; bosonische Vielteilchensysteme verhalten sich daher bei tiefen Temperaturen deutlich anders fermionische.

II.1 Quantenmechanische Ensemble-Theorie: Die Dichtematrix

Ausgangspunkt der folgenden Überlegungen ist ein quantenmechanisches System (z.B. ein Gas, dessen Bestandteile quantenmechanisch beschrieben werden), dessen Dynamik durch einen Hamiltonoperator H bestimmt werde. Um seine thermodynamischen Eigenschaften zu untersuchen, betrachtet man statt des einen tatsächlich vorliegenden Systems eine statistische Gesamtheit von \mathcal{N} "Kopien" dieses Systems, wobei jede Kopie dem gleichen Makrozustand entsprechen und der gleichen Schrödingergleichung gehorchen soll:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^k(\mathbf{r}, t) = H \psi^k(\mathbf{r}, t) \quad ; \quad k = 1, \dots, \mathcal{N} . \quad (\text{II.1})$$

Hier bezeichnet $\psi^k(\mathbf{r}, t)$ die Wellenfunktion des k -ten Ensemblemitgliedes; natürlich wird $\mathcal{N} \gg 1$ vorausgesetzt, um eine "gute Statistik" zu erhalten. (Das Argument \mathbf{r} der Wellenfunktionen steht für die Gesamtheit aller Orts- und Spinkoordinaten: Man behalte im Hinterkopf, daß $\psi^k(\mathbf{r}, t)$ eventuell ein hochkompliziertes Vielteilchensystem beschreibt!)

Alle Wellenfunktionen werden nun nach einer geeigneten Basis $\{\varphi_n(\mathbf{r})\}$ entwickelt, deren Elemente durch einen Index n unterschieden werden:

$$\psi^k(\mathbf{r}, t) = \sum_n a_n^k(t) \varphi_n(\mathbf{r}) . \quad (\text{II.2})$$

In konkreten Anwendungen kann dieser Index auch kontinuierlich sein. Die hier auftauchenden Entwicklungskoeffizienten lauten dann

$$a_n^k(t) = \int d\tau \varphi_n^*(\mathbf{r}) \psi^k(\mathbf{r}, t) , \quad (\text{II.3})$$

wobei $d\tau$ das (evtl. hochdimensionale) Volumenelement bezeichnet. Damit ist $|a_n^k(t)|^2$ die (rein quantenmechanische) Wahrscheinlichkeit dafür, das k -te Ensemblemitglied zum Zeitpunkt t im Zustand n zu finden; insbesondere gilt

$$\sum_n |a_n^k(t)|^2 = 1 \quad (\text{II.4})$$

für alle Ensemblemitglieder k und alle Zeitpunkte t .

Sind diese Entwicklungskoeffizienten $a_n^k(t)$ bekannt, kann der quantenmechanische Erwartungswert einer Observablen A für jedes Ensemblemitglied angegeben werden:

$$\begin{aligned}
 \langle \psi^k(t) | A | \psi^k(t) \rangle &= \int d\tau \psi^{k*}(t) A \psi^k(t) \\
 &= \sum_{n,m} a_m^{k*}(t) a_n^k(t) \left(\int d\tau \varphi_m^* A \varphi_n \right) \\
 &\equiv \sum_{n,m} a_m^{k*}(t) a_n^k(t) A_{mn} ,
 \end{aligned} \tag{II.5}$$

wobei $A_{mn} = \int d\tau \varphi_m^* A \varphi_n$ ein Matrixelement des Operators A in der gegebenen Basis bezeichnet.

Die Ensemble-Verteilung der Koeffizienten $a_n^k(t)$ spiegelt nun die thermischen Eigenschaften des Systems wider; ist zum Beispiel das System sehr heiß, werden “energetisch hochliegende” Zustände mit viel größerer Wahrscheinlichkeit besetzt als der Grundzustand. Aufgrund der thermischen Dynamik können diese Koeffizienten und damit auch der Erwartungswert (II.5) für ein einzelnes Ensemblemitglied sowohl im Laufe der Zeit als auch von Mitglied zu Mitglied stark fluktuieren. Aussagekraft erhält daher erst der thermisch-quantenmechanische Erwartungswert, d.h. das Ensemblemittel

$$\langle A \rangle \equiv \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \sum_{n,m} a_m^{k*}(t) a_n^k(t) A_{mn} . \tag{II.6}$$

Es ist wichtig, sich klarzumachen, daß die einzelnen Ensemblemitglieder voneinander völlig unabhängig sind; die Summation über k , die hier die Ensemblemittelung bewirkt, hat also *nichts* mit einer kohärenten Superposition zu tun! Definiert man nun die Dichtematrix $\varrho_{nm}(t)$ des betrachteten Systems durch die Gleichung

$$\varrho_{nm}(t) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} a_n^k(t) a_m^{k*}(t) , \tag{II.7}$$

so enthält dieses Ensemblemittel konstruktionsgemäß die gesamten thermischen Eigenschaften des Systems, und der Erwartungswert (II.6) erhält die bequeme Form

$$\begin{aligned}
 \langle A \rangle &= \sum_{n,m} \varrho_{nm} A_{mn} \\
 &= \sum_n (\varrho A)_{nn} \\
 &= \text{tr}(\varrho A) .
 \end{aligned} \tag{II.8}$$

Hierbei bezeichnet $\text{tr}(\varrho A)$ die Spur (“trace”) des Operators ϱA . Man beachte, daß diese Darstellung wegen der Invarianz der Spur unter unitären Transformationen unabhängig von der gewählten Basis ist. Man kann also auch ohne Rückgriff auf eine spezielle Basis einen Dichteoperator ϱ definieren, dessen Matrixelemente ϱ_{nm} bezüglich einer gegebenen Basis dann eine Dichtematrix bilden.

Der Dichteoperator ist das zentrale Objekt der quantenmechanischen Statistik; er ersetzt die Phasenraumverteilungsfunktion (bzw. die "Phasenraumdichte", daher der Name!) der klassischen Statistik: Die quantenmechanische Gleichung (II.8) ist das Gegenstück der klassischen Beziehung (I.4). Der Dichteoperator besitzt einige Eigenschaften, die unabhängig von der genauen Spezifikation des Ensembles gültig sind. Offenbar ist er "normiert", d.h.

$$\begin{aligned} \text{tr } \varrho &\equiv \sum_n \varrho_{nn} = \sum_n \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} |a_n^k(t)|^2 \\ &= \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} 1 \\ &= 1, \end{aligned} \tag{II.9}$$

wobei diese Normierung auf die für jedes einzelne Ensemblemitglied gültige Gl. (II.4) zurückzuführen ist. Gelegentlich ist es bequem, auch mit nicht-normierten Dichtematrizen zu arbeiten; dann ist die Gl. (II.8) durch

$$\langle A \rangle = \frac{\text{tr}(\varrho A)}{\text{tr } \varrho} \tag{II.10}$$

zu ersetzen.

Der Dichteoperator übernimmt gemäß der Definition (II.7) die Zeitabhängigkeit der Entwicklungskoeffizienten $a_n^k(t)$ und kann daher auch im hier zugrundeliegenden Schrödingerbild explizit zeitabhängig sein. Um nun eine Gleichung für seine Zeitentwicklung zu erhalten, wird die Matrixdarstellung der Schrödingergleichung herangezogen, die ja die Zeitentwicklung der Koeffizienten bestimmt:

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{a}_n^k(t) &= i\hbar \int d\tau \varphi_n^* \dot{\psi}^k(t) \\ &= \int d\tau \varphi_n^* H \psi^k(t) \\ &= \int d\tau \varphi_n^* H \left(\sum_m a_m^k(t) \varphi_m \right) \\ &= \sum_m \left(\int d\tau \varphi_n^* H \varphi_m \right) a_m^k(t) \\ &= \sum_m H_{nm} a_m^k(t), \end{aligned} \tag{II.11}$$

wobei die Größen $H_{nm} = \int d\tau \varphi_n^* H \varphi_m$ wie üblich die Matrixelemente des Hamiltonoperators in der gegebenen Basis bezeichnen. Daraus ergibt sich sofort die gesuchte Gleichung für die Zeitentwicklung der Dichtematrix:

$$i\hbar \dot{\varrho}_{nm}(t) = \frac{i\hbar}{\mathcal{N}} \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \left(\dot{a}_n^k(t) a_m^{k*}(t) + a_n^k(t) \dot{a}_m^{k*}(t) \right)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \left(\sum_l \left(H_{nl} a_l^k a_m^{k*} - a_n^k H_{ml}^* a_l^{k*} \right) \right) \\
&= \sum_l (H_{nl} \varrho_{lm} - \varrho_{nl} H_{lm}) \\
&= (H\varrho - \varrho H)_{nm}, \tag{II.12}
\end{aligned}$$

wobei die Hermitizität von H ausgenutzt wurde, $H_{ml}^* = H_{lm}$. Es gilt daher (in darstellungsfreier Schreibweise) die von Neumann-Gleichung

$$i\hbar \dot{\varrho} = [H, \varrho], \tag{II.13}$$

die in der Quantenstatistik an die Stelle der Liouville-Gleichung (I.5) für die Verteilungsfunktion eines klassischen Systems tritt.

- Zur **Klarstellung**: Die von Neumann-Gleichung (II.13) ist sorgfältig von der Bewegungsgleichung eines Heisenberg-Operators zu unterscheiden. Ist nämlich A ein nicht explizit zeitabhängiger Operator im Schrödingerbild und

$$A_H(t) = e^{iHt/\hbar} A e^{-iHt/\hbar} \tag{II.14}$$

seine Darstellung im Heisenbergbild, so gilt

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} A_H &= \frac{i}{\hbar} e^{iHt/\hbar} (HA - AH) e^{-iHt/\hbar} \\
&= \frac{i}{\hbar} [H, A_H], \tag{II.15}
\end{aligned}$$

oder

$$-i\hbar \dot{A}_H = [H, A_H]. \tag{II.16}$$

Der Unterschied zwischen dieser Heisenberg-Bewegungsgleichung (II.16) und der von Neumann-Gleichung (II.13) besteht nicht nur in dem abweichenden Vorzeichen: Die von Neumann-Gleichung bezieht sich auf das Schrödingerbild, da die Dichtematrix (II.7) im Schrödingerbild eingeführt wurde und bereits hier eine explizite Zeitabhängigkeit trägt!

Im Gleichgewicht gilt nun $\dot{\varrho}_{nm} = 0$ und daher auch $[H, \varrho] = 0$: Der Gleichgewichts-Dichteoperator kommutiert mit dem Hamiltonoperator des Systems. Folglich läßt er sich als Funktion von H darstellen, $\varrho = \varrho(H)$. Wenn daher die Basis $\{\varphi_n\}$ durch die Eigenbasis von H gegeben wird, dann ist in dieser "Energiebasis" H und folglich auch $\varrho(H)$ diagonal:

$$\varrho_{nm} = \varrho_n \delta_{nm} \quad \text{in der Energiedarstellung.} \tag{II.17}$$

Die Diagonalelemente ϱ_n hängen von den Eigenwerten von H ab; die genaue Form dieser Abhängigkeit wird durch die Art des Ensembles bestimmt: Für ein isoliertes System, also ein mikrokanonisches Ensemble, müssen die Diagonalelemente die gleiche a priori-Wahrscheinlichkeit aller Mikrozustände widerspiegeln, für ein offenes System dagegen den thermischen Kontakt mit der Umgebung bzw. den Teilchenaustausch zum Ausdruck bringen.

II.2 Der Dichteoperator für die verschiedenen Ensembles

II.2.1 Das mikrokanonische Ensemble

Alle Mitglieder eines mikrokanonischen Ensembles haben feste Teilchenzahl N , festes Volumen V und eine Energie zwischen $E - \Delta E$ und E , wobei die "Energieschale" als dünn vorausgesetzt wird, $\Delta E \ll E$. Die Gesamtzahl der nun quantenmechanisch korrekt abgezählten Mikrozustände, die mit diesen Bedingungen verträglich sind, sei $\Omega(E, V, N)$.¹ Im mikrokanonischen Ensemble unterliegen alle diese Zustände, wie schon in der klassischen Statistik, dem Postulat der gleichen a priori-Wahrscheinlichkeit: Es gibt schließlich keinen Grund, warum einer der akzessiblen Zustände mit größerer Wahrscheinlichkeit besetzt werden sollte als ein anderer. In der Energiedarstellung, in der ja die Dichtematrix diagonal ist, gilt also

$$\varrho_{nm} = \varrho_n \delta_{nm} \quad (\text{II.18})$$

mit

$$\varrho_n = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & \text{für jeden akzessiblen Zustand} \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (\text{II.19})$$

Nachdem Ω unter Berücksichtigung der Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen quantenmechanisch exakt ermittelt worden ist, berechnet sich die mikrokanonische Entropie weiterhin zu $S = k_B \ln \Omega$. Sofern der Grundzustand des betrachteten Systems nicht entartet ist, findet man dann für verschwindende Anregungsenergie E sofort

$$\Omega \rightarrow 1 \quad \text{für } E \rightarrow 0, \quad (\text{II.20})$$

also auch

$$S = k_B \ln \Omega \rightarrow 0 \quad \text{für } E \rightarrow 0. \quad (\text{II.21})$$

Der "dritte Hauptsatz der Thermodynamik" (das *Nernstsche Theorem*: "Die Entropie eines ungemischten kondensierten Stoffes im thermodynamischen Gleichgewicht ist am absoluten Nullpunkt eine universelle Konstante, die Null ist") erklärt sich daher von selbst.

¹Man darf allerdings nicht mehr in jedem Fall davon ausgehen, daß die Dicke ΔE diese Zählung nicht wesentlich beeinflusst. Sofern ΔE nicht schon durch die Problemstellung vorgegeben wird, ist daher Vorsicht geboten.

Eine Situation, in der das System nur einen einzigen Zustand besetzt, so daß $\Omega = 1$, heißt “rein”. In einem solchen Fall wird die Konstruktion eines Ensembles letzten Endes überflüssig, da sich jedes Ensemblemitglied im gleichen Zustand befinden muß. Es gibt dann in der Energiedarstellung nur ein einziges Diagonalelement ϱ_{nn} , welches von Null verschieden (und daher gleich 1) ist; die Dichtematrix eines reinen Zustandes ist daher ein Projektionsoperator. Ein solcher “Projektor” gehorcht der Gleichung

$$\varrho^2 = \varrho . \quad (\text{II.22})$$

Da alle Wellenfunktionen, die sich nur um einen “overall”-Phasenfaktor unterscheiden, den gleichen Zustand repräsentieren, ist ein solcher Phasenfaktor die einzige Freiheit, die den Ensemblemitgliedern bei Vorliegen eines reinen Zustandes noch bleibt. Daher gelten dann in *jeder* Basis Beziehungen der Form

$$a_n^k = a_n \exp(i\vartheta^k) , \quad (\text{II.23})$$

wobei ϑ^k die spezifische Phase des k -ten Ensemblemitgliedes ist. Da jedoch diese Phasen aus der Dichtematrix herausfallen, kann das Ensemblemittel wie erwartet auf ein Einzelsystem zurückgeführt werden:

$$\varrho_{nm} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} a_n^k a_m^{k*} = a_n a_m^* . \quad (\text{II.24})$$

Das bedeutet nun

$$\begin{aligned} (\varrho^2)_{nm} &= \sum_l \varrho_{nl} \varrho_{lm} \\ &= \sum_l a_n a_l^* a_l a_m^* \\ &= a_n a_m^* \\ &= \varrho_{nm} ; \end{aligned} \quad (\text{II.25})$$

die Projektorgleichung $\varrho^2 = \varrho$ für die Dichtematrix eines reinen Zustandes gilt also in jeder Darstellung. Falls dagegen $\Omega > 1$, spricht man von einem “Gemisch”. Die auf den Unterraum der akzessiblen Zustände eingeschränkte Dichtematrix wird dann in der Energiedarstellung durch $(1/\Omega) \mathbf{1}$ gegeben, wobei $\mathbf{1}$ die Einheitsmatrix auf diesem Unterraum bezeichnet. Da Vielfache der Einheitsmatrix mit allen anderen Matrizen kommutieren, ändert sich die Dichtematrix bei einem Basiswechsel, der den akzessiblen Unterraum invariant läßt, *nicht*; sie muß also auch in allen anderen so erzeugten Darstellungen diagonal sein.

Die Forderung nach gleicher a priori-Wahrscheinlichkeit für alle akzessiblen Zustände verlangt für diese anderen Darstellungen nun Beziehungen der Form

$$a_n^k = |a| \exp(i\vartheta_n^k) , \quad (\text{II.26})$$

wobei $|a|^2 = 1/\Omega$, und im Unterschied zu Gl (II.23) hier Phasen auftreten, die mit dem Index n des Basiselementes variieren. Es folgt dann

$$\begin{aligned}
 \varrho_{nm} &= \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} a_n^k a_m^{k*} \\
 &= \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} |a|^2 e^{i(\vartheta_n^k - \vartheta_m^k)} \\
 &= |a|^2 \langle e^{i(\vartheta_n^k - \vartheta_m^k)} \rangle \\
 &= |a|^2 \delta_{nm} ,
 \end{aligned} \tag{II.27}$$

sofern die Phasen zufällig verteilt sind und daher bei der durch $\langle \dots \rangle$ angedeuteten Ensemblemittelung der Produkte der Phasenfaktoren nur die Diagonalterme überleben. Im mikrokanonischen Ensemble ist also neben der Forderung nach gleichen a priori-Wahrscheinlichkeiten auch die weitergehende Forderung nach ‘‘Zufallsphasen’’ zu stellen; erst diese garantiert das Verschwinden unphysikalischer Korrelationen zwischen den verschiedenen Ensemblemitgliedern.

II.2.2 Das kanonische Ensemble

Im kanonischen Ensemble sind T , V und N vorgegeben; die Energie E der einzelnen Ensemblemitglieder fluktuiert aufgrund thermischen Kontaktes des Systems mit seiner Umgebung. Die Wahrscheinlichkeit dafür, ein zufällig ausgewähltes Ensemblemitglied in einem Zustand mit der Energie E_n zu finden, ist nun proportional zum Boltzmann-Faktor $\exp(-\beta E_n)$. In der Energiedarstellung hat man daher jetzt²

$$\varrho_{nm} = \varrho_n \delta_{nm} \tag{II.28}$$

mit den Diagonalelementen

$$\varrho_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} . \tag{II.29}$$

Der Normierungsfaktor $Z = Z_N(\beta)$ ist die kanonische N -Teilchen-Zustandssumme:

$$Z_N(\beta) = \sum_n e^{-\beta E_n} , \tag{II.30}$$

²Das hier gegebene Argument ist arg verkürzt: Befindet sich das System im thermischen Kontakt mit seiner Umgebung, hat man zunächst die Dichtematrix von ‘‘System + Umgebung’’ zu betrachten und dann die nicht interessierenden Freiheitsgrade der Umgebung ‘‘auszuspüren’’; die derart ‘‘reduzierte’’ Dichtematrix des Systems erhält schließlich die Diagonalform (II.29). Die systematische Untersuchung nicht-isolierter quantenmechanischer Systeme stellt ein hochaktuelles und sich rasant entwickelndes Forschungsgebiet dar. Siehe dazu z.B. H. P. Breuer / F. Petruccione: *The Theory of Open Quantum Systems* (Oxford University Press, 2002).

wobei sich die Summation über alle Energie-Eigenzustände des Systems erstreckt, entartete Eigenwerte also gemäß ihrer Multiplizität berücksichtigt werden müssen. In der Energiebasis besitzt der Dichteoperator daher die Spektraldarstellung

$$\varrho = \sum_n |\varphi_n\rangle \frac{e^{-\beta E_n}}{Z_N(\beta)} \langle \varphi_n| , \quad (\text{II.31})$$

also kurz

$$\begin{aligned} \varrho &= \frac{e^{-\beta H}}{Z_N(\beta)} \\ &= \frac{e^{-\beta H}}{\text{tr} e^{-\beta H}} . \end{aligned} \quad (\text{II.32})$$

Der “kanonische” Erwartungswert einer physikalischen Observablen A erhält damit die Form

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \text{tr}(\varrho A) \\ &= \frac{\text{tr}(A e^{-\beta H})}{\text{tr} e^{-\beta H}} . \end{aligned} \quad (\text{II.33})$$

- Eine interessante **Beobachtung**: Die Spektraldarstellung des nicht-normierten kanonischen Dichteoperators $e^{-\beta H}$, also

$$e^{-\beta H} = \sum_n e^{-\beta E_n} |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| , \quad (\text{II.34})$$

erinnert an die aus der Quantenmechanik bekannte Spektraldarstellung des Operators $e^{-iHt/\hbar}$, der die durch den Hamiltonoperator H generierte Zeitentwicklung beschreibt:

$$e^{-iHt/\hbar} = \sum_n e^{-iE_n t/\hbar} |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| . \quad (\text{II.35})$$

Offenbar entspricht hier die inverse Temperatur β einer “imaginären Zeit”; Gl. (II.35) geht aus Gl. (II.34) durch die Ersetzung $\beta \rightarrow it/\hbar$ hervor.

II.2.3 Das großkanonische Ensemble

Die großkanonische Gleichgewichts-Dichtematrix operiert auf einem Hilbertraum mit variabler Teilchenzahl N , um dem Teilchenaustausch des Systems mit seiner Umgebung Rechnung tragen zu können, und muß daher nicht nur mit dem Hamiltonoperator \hat{H} , sondern auch mit dem Teilchenzahloperator \hat{N} kommutieren:

$$\varrho = \frac{1}{\mathcal{Z}(\beta, V, \mu)} \exp\left(-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})\right) , \quad (\text{II.36})$$

wobei nun als Normierungsfaktor die großkanonische Zustandssumme auftritt:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{Z}(\beta, V, \mu) &= \text{tr} \left(e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})} \right) \\
 &= \sum_{n, N} e^{-\beta(E_n - \mu N)} \\
 &= \sum_N e^{\beta\mu N} \sum_n e^{-\beta E_n} .
 \end{aligned} \tag{II.37}$$

Bei der Spurbildung ist hier über alle Indizes zu summieren, die die Basiszustände charakterisieren, also über den Zustandsindex n und den Teilchenzahlindex N . In der letzten Zeile ist die zweite Summe über die durch n indizierten quantenmechanischen Zustände des Systems bei fester Teilchenzahl N auszuführen (d.h. bei festem Eigenwert des Teilchenzahloperators \hat{N}), liefert also die kanonische N -Teilchen-Zustandssumme $Z_N(\beta)$. Definiert man nun die Fugazität

$$z \equiv e^{\beta\mu} , \tag{II.38}$$

so erhält Gl. (II.37) die wichtige Form

$$\mathcal{Z}(\beta, V, \mu) = \sum_N z^N Z_N(\beta) . \tag{II.39}$$

Die großkanonische Zustandssumme $\mathcal{Z}(\beta, V, \mu)$ kann daher als erzeugende Funktion der kanonischen Zustandssummen $Z_N(\beta)$ aufgefaßt werden: \mathcal{Z} ist eine Potenzreihe in der Fugazität z , deren Koeffizienten durch die kanonischen Zustandssummen gegeben werden. Der ‘‘großkanonische’’ Erwartungswert einer Observablen A lautet schließlich nach bekanntem Muster

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}(\beta, V, \mu)} \text{tr} \left(A e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})} \right) . \tag{II.40}$$

II.3 Beispiele für den Umgang mit dem Dichteoperator

II.3.1 Ein Elektron im Magnetfeld

Der Spin eines Elektrons wird bekanntlich durch den Operator $\vec{s} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$ beschrieben, wobei der Vektor $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)^t$ aus den Pauli-Spinmatrizen gebildet wird. In der Standarddarstellung gilt

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} , \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} , \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} . \tag{II.41}$$

Diesem Elektronenspin entspricht das magnetische Dipolmoment

$$\vec{m} = -g\mu_B \frac{\vec{s}}{\hbar} , \tag{II.42}$$

wobei $g = 2.002\,319\dots$ den g -Faktor des freien Elektrons³ und $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 0.92741 \cdot 10^{-23} \text{ Am}^2$ das Bohrsche Magneton bezeichnen. (Beachte: Die Elementarladung e ist konventionsgemäß positiv; das Elektron trägt also die Ladung $-e$.) Die Energie eines solchen Momentes in einem Magnetfeld \vec{B} wird beschrieben durch den Hamiltonoperator

$$H = -\vec{m} \cdot \vec{B} = +\frac{g}{2}\mu_B \vec{B} \cdot \vec{\sigma}. \quad (\text{II.43})$$

Ist also das \vec{B} -Feld in z -Richtung orientiert, hat man mit $g \approx 2$ einfach

$$H = \mu_B B \sigma_z. \quad (\text{II.44})$$

Es wird jetzt angenommen, daß sich der betrachtete Spin im thermischen Kontakt mit einer Umgebung der Temperatur T befindet. Die “thermische Wimmelbewegung” der Umgebung wirkt dann in zufälliger Weise auf den Spin ein, wobei die Energie dieser Wechselwirkung die Größenordnung $k_B T$ besitzt, während das Magnetfeld den Spin in Feldrichtung zu orientieren trachtet. Da die charakteristische Energie der Spin-Magnetfeld-Wechselwirkung durch $\mu_B B$ gegeben wird, sollte für $k_B T \ll \mu_B B$ die thermische Umgebung die Ausrichtung des Spins nicht wesentlich stören können, wogegen sie für $k_B T \gg \mu_B B$ dominiert und die Ausrichtung des Spins praktisch zufällig wird.

Dieser Wettstreit zwischen der ausrichtenden Tendenz des Magnetfeldes und der “randomisierenden” Tendenz der Umgebung wird durch die kanonische Dichtematrix beschrieben: Man hat hier

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{e^{-\beta H}}{\text{tr } e^{-\beta H}} \\ &= \frac{1}{e^{-\beta\mu_B B} + e^{\beta\mu_B B}} \begin{pmatrix} e^{-\beta\mu_B B} & 0 \\ 0 & e^{\beta\mu_B B} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{II.45})$$

Der Erwartungswert der z -Komponente des magnetischen Momentes in Gegenwart des Magnetfeldes und der thermischen Umgebung lautet daher gemäß Gl. (II.33) und Gl. (II.42)

$$\begin{aligned} \langle m_z \rangle &= -\mu_B \langle \sigma_z \rangle \\ &= -\mu_B \text{tr}(\rho \sigma_z) \\ &= \frac{-\mu_B}{e^{-\beta\mu_B B} + e^{\beta\mu_B B}} \text{tr} \begin{pmatrix} e^{-\beta\mu_B B} & 0 \\ 0 & -e^{\beta\mu_B B} \end{pmatrix} \\ &= \mu_B \frac{e^{\beta\mu_B B} - e^{-\beta\mu_B B}}{e^{\beta\mu_B B} + e^{-\beta\mu_B B}} \\ &= \mu_B \tanh(\beta\mu_B B). \end{aligned} \quad (\text{II.46})$$

³Die Berechnung des sogenannten anomalen magnetischen Momentes des Elektrons im Rahmen der Quantenelektrodynamik sowie seine präzise Messung gehört zu den wohl beeindruckendsten Leistungen der Physik. Die gegenwärtig genaueste Messung liefert den Wert $g/2 = 1.001\,159\,652\,180\,85(76)$. Siehe dazu B. Odom, D. Hanneke, B. D’Urso und G. Gabrielse, *New Measurement of the Electron Magnetic Moment Using a One-Electron Quantum Cyclotron*, Physical Review Letters **97**, 030801 (2006).

Dieses Ergebnis spiegelt genau die Erwartung wider: Da $\tanh(x) \approx 1$ für $x \gg 1$, findet man bei “tiefen” Temperaturen eine praktisch vollständige Ausrichtung des Spins,

$$\langle m_z \rangle \approx \mu_B \quad \text{für } k_B T \ll \mu_B B, \quad (\text{II.47})$$

bei “hohen” dagegen nur eine geringe,

$$\langle m_z \rangle \approx \frac{\mu_B^2 B}{k_B T} \quad \text{für } k_B T \gg \mu_B B, \quad (\text{II.48})$$

wobei $\tanh(x) \approx x$ für $|x| \ll 1$ benutzt wurde.

Der Erwartungswert (II.46) kann auch ohne Rückgriff auf die Dichtematrix direkt aus der Zustandssumme erhalten werden: Man hat zunächst die Exponentialreihe

$$\begin{aligned} e^{-\beta H} &= \exp(-\beta \mu_B B \sigma_z) \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} (-\beta \mu_B B)^j \sigma_z^j \\ &= \sum_{j \text{ gerade}} \frac{1}{j!} (\beta \mu_B B)^j \mathbb{1} - \sum_{j \text{ ungerade}} \frac{1}{j!} (\beta \mu_B B)^j \sigma_z \\ &= \cosh(\beta \mu_B B) \mathbb{1} - \sinh(\beta \mu_B B) \sigma_z. \end{aligned} \quad (\text{II.49})$$

Die Spur dieser 2×2 -Matrix, also die kanonische Zustandssumme des Spins, lautet daher

$$Z_1(\beta) = \text{tr} e^{-\beta H} = 2 \cosh(\beta \mu_B B), \quad (\text{II.50})$$

wie es sein muß, da sich die Zustandssumme auch durch Summation der Eigenwerte von $e^{-\beta H}$, hier also $e^{\pm \beta \mu_B B}$, berechnet. Der kanonische Erwartungswert des Momentes kann daraus in genauer Analogie zum Vorgehen bei der Berechnung der mittleren Energie in Gl. (I.105) durch Ableiten bestimmt werden:

$$\begin{aligned} \langle m_z \rangle &= -\mu_B \frac{\text{tr}(\sigma_z e^{-\beta H})}{\text{tr} e^{-\beta H}} \\ &= -\mu_B \frac{\text{tr}(\sigma_z e^{-\beta \mu_B B \sigma_z})}{\text{tr} e^{-\beta \mu_B B \sigma_z}} \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z_1(\beta) \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{2 \sinh(\beta \mu_B B)}{2 \cosh(\beta \mu_B B)} \beta \mu_B \\ &= \mu_B \tanh(\beta \mu_B B), \end{aligned} \quad (\text{II.51})$$

in Übereinstimmung mit dem vorherigen Resultat (II.46).

Auf ähnliche Weise lassen sich auch in vielen anderen Anwendungen die gesuchten quantenstatistischen Erwartungswerte (sowie höhere Momente der kanonischen Verteilung) direkt aus geeigneten Ableitungen der Zustandssumme bestimmen. (*Übungsaufgaben!*)

II.3.2 Das freie Teilchen

Betrachtet wird nun ein freies Teilchen in einer thermischen Umgebung der Temperatur T , also etwa ein Gasatom der Spezies A mit der Masse m , das sich durch ein Gas von Teilchen einer anderen Spezies B bewegt, wobei sich dieses B -Gas im thermischen Gleichgewicht befindet und die Temperatur T besitzt. Die fortwährenden Stöße des A -Atoms mit den B -Teilchen entsprechen einer zufälligen Störung, deren charakteristische Energieskala durch $k_B T$ gegeben und deren Auswirkung auf das A -Teilchen mit Hilfe seiner kanonischen Dichtematrix beschrieben wird.

Da das A -Teilchen nicht wirklich "frei" sein, sondern zusammen mit dem B -Gas in einem (evtl. sehr großen) Behälter eingeschlossen sein wird, wird zunächst ein "Quantisierungsvolumen" $V = L^3$ eingeführt; für dieses Volumen werden periodische Randbedingungen gefordert. Dieses Vorgehen ist offenbar dann sinnvoll, wenn das Volumen V als so groß angenommen werden darf, daß die willkürlich gewählten Randbedingungen keinen Einfluß auf das Resultat haben — was wiederum voraussetzt, daß auch das reale physikalische Volumen des Behälters, in dem sich das Gas befindet, "hinreichend groß" ist.

Die Energie-Eigenfunktionen in der Ortsdarstellung sind dann ebene Wellen,

$$\varphi_E(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} . \quad (\text{II.52})$$

Die Wellenzahlvektoren \mathbf{k} erhalten aufgrund der periodischen Randbedingungen die Gestalt

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{n} , \quad (\text{II.53})$$

wobei der Vektor \mathbf{n} nur ganzzahlige Komponenten besitzt: $n_{x,y,z} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Die zugehörigen Energie-Eigenwerte lauten dementsprechend

$$E = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) . \quad (\text{II.54})$$

In der Ortsdarstellung besitzt der Zähler der Dichtematrix die allgemeine Form

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | e^{-\beta H} | \mathbf{r}' \rangle &= \sum_E \langle \mathbf{r} | E \rangle e^{-\beta E} \langle E | \mathbf{r}' \rangle \\ &= \sum_E e^{-\beta E} \varphi_E(\mathbf{r}) \varphi_E^*(\mathbf{r}') ; \end{aligned} \quad (\text{II.55})$$

unter Verwendung der Eigenfunktionen (II.52) erhält man daraus sofort

$$\langle \mathbf{r} | e^{-\beta H} | \mathbf{r}' \rangle = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \exp\left(-\frac{\beta \hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} + i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')\right) . \quad (\text{II.56})$$

Wenn hier die Summanden nur langsam variieren, kann die Summe durch ein Integral ersetzt werden. Nun ist nach Gl. (II.54)

$$\frac{\beta \hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2mk_B T L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) ; \quad (\text{II.57})$$

die Forderung nach "langsamer Variation" der Summanden verlangt daher mindestens $\frac{(2\pi\hbar)^2}{2mk_{\text{B}}T} \ll L^2$, oder kurz

$$\lambda \ll L, \quad (\text{II.58})$$

wobei

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi mk_{\text{B}}T}} \quad (\text{II.59})$$

die schon bei der Berechnung der kanonischen N -Teilchen-Zustandssumme (I.107) des klassischen idealen Gases eingeführte thermische Wellenlänge bezeichnet. Diese Voraussetzung $\lambda \ll L$ für die Umwandlung der Summe (II.56) in ein Integral entspricht offenbar einer Bedingung an die Temperatur: Die Temperatur muß so hoch sein, daß die zugehörige thermische Wellenlänge deutlich kleiner bleibt als die Kantenlänge L des fiktiven Quantisierungsvolumens $V = L^3$, also erst recht auch kleiner als die Ausdehnung des tatsächlichen Behälters, der das Gas einschließt. Wenn diese Voraussetzung *nicht* erfüllt ist und das Teilchen aufgrund seiner großen thermischen Wellenlänge den Einschluß in einen Behälter "spürt", ist nicht nur die Umwandlung der Summe (II.56) in ein Integral nicht erlaubt, sondern bereits die Verwendung eines Quantisierungsvolumens mit den mathematisch bequemen periodischen Randbedingungen physikalisch falsch: In diesem Fall *muß* die Darstellung (II.55) des Dichteoperators mit den *exakten* Energie-Eigenfunktionen für die tatsächliche Behältergeometrie mit den physikalisch vorgegebenen Randbedingungen ausgewertet werden, so daß dann "Randeffekte" (z.B. die genaue Form des Gasbehälters) einen erheblichen Einfluß haben können. Bei hinreichend hohen Temperaturen, bei denen die Bedingung (II.58) erfüllt ist, ist die Situation viel einfacher: Nun wird für die Ersetzung der Summe (II.56) durch ein Integral gemäß dem Schema

$$\sum_{\mathbf{k}} \dots \rightarrow \int d^3\mathbf{k} g(\mathbf{k}) \dots \quad (\text{II.60})$$

lediglich die mittlere Zustandsdichte $g(\mathbf{k})$ benötigt, die angibt, wieviele Quantenzustände ein gegebenes Volumen im \mathbf{k} -Raum beinhaltet. Im Falle des "freien" Teilchens in einem Kubus $V = L^3$ mit periodischen Randbedingungen ist diese Zustandsdichte sehr leicht zu ermitteln: Wegen der Form (II.53) der erlaubten Wellenzahlvektoren entsprechen die zugehörigen Energie-Eigenzustände im \mathbf{k} -Raum den Punkten eines kubischen Gitters mit der Gitterkonstanten $2\pi/L$; das Volumen, das jeder einzelne Zustand im \mathbf{k} -Raum beansprucht, ist also das Volumen $(2\pi/L)^3 = (2\pi)^3/V$ einer Elementarzelle dieses Gitters. Die gesuchte Zustandsdichte ist offenbar der Kehrwert hiervon,

$$g(\mathbf{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3}; \quad (\text{II.61})$$

folglich erhält die schematische Ersetzungsvorschrift (II.60) die konkrete Gestalt

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \dots \rightarrow \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} \dots \quad (\text{II.62})$$

Bei Anwendung auf die Summe (II.56) ergeben sich nun die Matrixelemente

$$\langle \mathbf{r} | e^{-\beta H} | \mathbf{r}' \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{k} \exp\left(-\frac{\beta \hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} + i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')\right). \quad (\text{II.63})$$

Dieses dreidimensionale Integral zerfällt in drei gleiche Gaußintegrale. Die quadratische Ergänzung z.B. in der x -Komponente führt auf

$$-\frac{\beta \hbar^2}{2m} \left[k_x^2 - \frac{2m}{\beta \hbar^2} i k_x (x - x') + \left(\frac{i m}{\beta \hbar^2}\right)^2 (x - x')^2 \right] - \frac{m}{2\beta \hbar^2} (x - x')^2, \quad (\text{II.64})$$

also findet man mit Gl. (I.116) sofort

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | e^{-\beta H} | \mathbf{r}' \rangle &= \frac{1}{(2\pi)^3} \left(\frac{2m\pi}{\beta \hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m}{2\beta \hbar^2} (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2\right) \\ &= \left(\frac{m}{2\pi\beta \hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m}{2\beta \hbar^2} (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2\right) \\ &= \frac{1}{\lambda^3} \exp\left(-\pi \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2}{\lambda^2}\right). \end{aligned} \quad (\text{II.65})$$

Hier wurde in der letzten Zeile erneut die thermische Wellenlänge (II.59) herangezogen und die einfache Umformung

$$\frac{m}{2\beta \hbar^2} = \frac{4\pi^2 m k_B T}{2(2\pi \hbar)^2} = \pi \frac{2\pi m k_B T}{(2\pi \hbar)^2} = \pi \frac{1}{\lambda^2} \quad (\text{II.66})$$

benutzt. Für die Normierung der Dichtematrix benötigt man nun noch die Zustandssumme, die wie üblich durch Spurbildung erhalten wird:

$$\begin{aligned} Z_1(\beta) &= \text{tr} e^{-\beta H} \\ &= \int d^3 \mathbf{r} \langle \mathbf{r} | e^{-\beta H} | \mathbf{r} \rangle \\ &= V \left(\frac{m}{2\pi\beta \hbar^2}\right)^{3/2} \\ &= \frac{V}{\lambda^3}. \end{aligned} \quad (\text{II.67})$$

Aus den Gln. (II.65) und (II.67) erhält man schließlich die gesuchte Ortsdarstellung des normierten Dichtepoperators eines freien Teilchens, nämlich

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \rho | \mathbf{r}' \rangle &= \frac{\langle \mathbf{r} | e^{-\beta H} | \mathbf{r}' \rangle}{\text{tr} e^{-\beta H}} \\ &= \frac{1}{V} \exp\left(-\pi \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2}{\lambda^2}\right). \end{aligned} \quad (\text{II.68})$$

Die Diagonalelemente $\langle \mathbf{r} | \varrho | \mathbf{r} \rangle = 1/V$ dieser “Matrix” sind von \mathbf{r} unabhängig; sie geben die konstante Wahrscheinlichkeitsdichte dafür an, das Teilchen an einem gegebenen Ort innerhalb des Quantisierungsvolumens zu finden. Da in Gl. (II.68) nicht die Energiedarstellung verwendet wird, sind die Nichtdiagonalelemente hier von Null verschieden. Allerdings ist die Dichtematrix symmetrisch, $\langle \mathbf{r} | \varrho | \mathbf{r}' \rangle = \langle \mathbf{r}' | \varrho | \mathbf{r} \rangle$ für $\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'$. Diese Nichtdiagonalelemente beschreiben offenbar quantenmechanische Korrelationen zwischen den Orten \mathbf{r} und \mathbf{r}' . Daher erhält die thermische Wellenlänge λ eine überaus wichtige Interpretation: Sie entspricht nach Gl. (II.68) derjenigen Längenskala, auf der die quantenmechanischen Korrelationen, und damit die Kohärenz der Wellenfunktion, als Folge der Wechselwirkung des Teilchens mit der thermischen Umgebung “zerfallen”. Im Hochtemperatur-Grenzfall $T \rightarrow \infty$ erhält man $\lambda \rightarrow 0$, entsprechend einem “klassischen”, nicht interferenzfähigen Teilchen; die Dichtematrix wird dann “diagonal”.

- Die Untersuchung des Verlustes der quantenmechanischen Kohärenz eines Systems aufgrund der Wechselwirkung mit seiner “Umgebung” ist in jüngerer Zeit wieder zu einem hochaktuellen Forschungsgebiet geworden, da einerseits bedeutende experimentelle Fortschritte bei der kohärenten Kontrolle von Quantensystemen erzielt werden konnten, andererseits aber praktisch kein System von seiner Umgebung völlig abgekoppelt werden kann. Für die Realisierung eines Quantencomputers, dessen Wirkungsweise auf der kohärenten Manipulation sehr vieler verschränkter Zwei-Niveau-Systeme (sogenannter “qubits”) beruht, ist ein genaues Verständnis der “System-Umgebung-Wechselwirkung” sowie der daraus resultierenden kohärenzzerstörenden Prozesse eine entscheidend wichtige Voraussetzung.

Die Berechnung des Erwartungswertes der Energie des mit der thermischen Umgebung wechselwirkenden freien quantenmechanischen Teilchens erfolgt nun gemäß Gl. (I.105) durch Ableiten der Zustandssumme (II.67):

$$\begin{aligned}
 \langle E \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \operatorname{tr} e^{-\beta H} \\
 &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(V \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} \right) \\
 &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta^{-3/2} \\
 &= \frac{3}{2} k_B T,
 \end{aligned} \tag{II.69}$$

was genau mit dem bereits bekannten klassischen Resultat (I.122) übereinstimmt. Das war schon deswegen klar, da die quantenmechanische Ein-Teilchen-Zustandssumme (II.67) genau dem Resultat (I.107) für das klassische ideale N -Teilchen-Gas entspricht; auf der klassischen Ebene gilt ja die einfache Beziehung

$$Z_N(\beta) = \frac{1}{N!} (Z_1(\beta))^N. \tag{II.70}$$

Die genaue Korrespondenz der klassischen und der quantenmechanischen kanonischen Zustandssumme für ein freies Teilchen ist nicht überraschend, denn die Verwendung der Vorschrift (II.62), die ihrerseits aus den “Zustandszellen” der Größe $(2\pi)^3/V$ im \mathbf{k} -Raum eines freien Teilchens mit periodischen Randbedingungen erschlossen wurde, entspricht genau der längst erprobten Verwendung von Phasenraumzellen der Größe $(2\pi\hbar)^3$ zur Abschätzung der Zahl der Zustände im klassischen Fall. Leistet die quantenmechanische Theorie daher lediglich die Reproduktion der klassischen Aussagen? Keineswegs. Zum einen muß noch einmal darauf hingewiesen werden, daß die “Kontinuumsapproximation” (II.62) nur bei hinreichend hohen Temperaturen gültig ist; bei kleinen Temperaturen, bei denen die thermische Wellenlänge mit den Abmessungen des physikalischen Behälters vergleichbar wird und $k_B T$ nur noch von der Größenordnung der typischen Abstände der Energieniveaus des eingesperrten Teilchens ist, führt die genauere Auswertung der Gl. (II.55) auf wellenmechanische Abweichungen vom klassischen Resultat. Zum anderen sind Abweichungen bereits dann zu erwarten, wenn in einem Gas identischer Teilchen die thermische Wellenlänge die Größenordnung des mittleren Teilchenabstandes erreicht, so daß sich die prinzipielle quantenmechanische Ununterscheidbarkeit der Teilchen bemerkbar machen kann. Das ist der Grund, warum in diesem Abschnitt ein “ A -Teilchen in einem B -Gas” betrachtet wurde: Wäre das Teilchen von der gleichen Spezies wie das “Umgebungsgas” gewesen, hätte die quantenmechanische Ununterscheidbarkeit von vorneherein die Behandlung des vollen N -Teilchen-Systems erfordert!

II.3.3 Der harmonische Oszillator

Ein sehr wichtiges System, für das die kanonische Dichtematrix in geschlossener Form angegeben werden kann, ist der eindimensionale harmonische Oszillator, beschrieben durch den üblichen Hamiltonoperator

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 . \quad (\text{II.71})$$

Dabei ist m die Masse des Oszillatorteilchens und ω seine Kreisfrequenz; q bezeichnet die Oszillatorkoordinate. Wie aus der Quantenmechanik bekannt, besitzt dieses System ein äquidistantes Spektrum mit den Energieeigenwerten

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{mit} \quad n \geq 0 ; \quad (\text{II.72})$$

die zugehörigen Eigenfunktionen haben die Gestalt

$$\varphi_n(q) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \frac{H_n(\xi)}{(2^n n!)^{1/2}} e^{-\frac{1}{2}\xi^2} . \quad (\text{II.73})$$

Hier wurde auf der rechten Seite die dimensionslose Variable

$$\xi = \frac{q}{\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}} \quad (\text{II.74})$$

verwendet, also die physikalische Längenvariable q in Vielfachen der "Oszillatorlänge" $\sqrt{\hbar/(m\omega)}$ ausgedrückt, und

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \left(\frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\xi^2} \quad (\text{II.75})$$

bezeichnet die bekannten Hermite-Polynome der Ordnung n . Die Berechnung der kanonischen Dichtematrix für dieses System erfordert einige Mühe, soll hier aber dennoch in allen Einzelheiten durchgeführt werden, da der mit einer thermischen Umgebung wechselwirkende harmonische Oszillator für viele Anwendungen insbesondere in der modernen Quantenoptik von fundamentaler Bedeutung ist.

Ausgangspunkt ist erneut die Spektralsumme (II.55) für die Matrixelemente von $e^{-\beta H}$:

$$\begin{aligned} \langle q|e^{-\beta H}|q'\rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} \varphi_n(q) \varphi_n(q') \\ &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2}(\xi^2 + \xi'^2)} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)} \frac{H_n(\xi)H_n(\xi')}{2^n n!}, \end{aligned} \quad (\text{II.76})$$

wobei die Eigenfunktionen (II.73) herangezogen wurden. Für die Auswertung dieser Summe benutzt man nun ein Verfahren, das häufig zum Ziel führt, wenn Summen über spezielle Funktionen der mathematischen Physik berechnet werden müssen: Derartige Funktionen besitzen häufig Integraldarstellungen, die unter dem Summenzeichen eingesetzt werden können; den entscheidenden rechentechnischen Vorteil erzielt man dann durch die Vertauschung von Summation und Integration.

Im vorliegenden Fall verwendet man die Integraldarstellung

$$H_n(\xi) = \frac{e^{\xi^2}}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} du (-2iu)^n e^{-u^2 + 2i\xi u} \quad (\text{II.77})$$

der Hermite-Polynome. Einsetzen in Gl. (II.76) und Vertauschen der Summation mit beiden Integrationen liefert sofort

$$\begin{aligned} \langle q|e^{-\beta H}|q'\rangle &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/2} \frac{e^{+\frac{1}{2}(\xi^2 + \xi'^2)}}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} du \int_{-\infty}^{+\infty} dv \\ &\quad \times \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-2uv)^n}{n!} e^{-(n+1/2)\beta\hbar\omega} e^{-u^2 - v^2 + 2i\xi u + 2i\xi' v}. \end{aligned} \quad (\text{II.78})$$

Die hier auftauchende Summe über n kann auf eine Exponentialreihe zurückgeführt werden:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (-2uv)^n e^{-(n+1/2)\beta\hbar\omega} &= e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-2uv e^{-\beta\hbar\omega})^n}{n!} \\ &= e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \exp(-2uv e^{-\beta\hbar\omega}). \end{aligned} \quad (\text{II.79})$$

Der Integrand für die u - v -Integration in Gl. (II.78) wird damit die Exponentialfunktion einer quadratischen Form, nämlich

$$e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \exp(-u^2 - v^2 - 2uv e^{-\beta\hbar\omega} + 2i\xi u + 2i\xi' v) \equiv e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \exp\left(-\frac{1}{2}x^t A x + i b^t x\right), \quad (\text{II.80})$$

wobei die Abkürzungen

$$x = \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}, \quad A = 2 \begin{pmatrix} 1 & e^{-\beta\hbar\omega} \\ e^{-\beta\hbar\omega} & 1 \end{pmatrix}, \quad b = \begin{pmatrix} 2\xi \\ 2\xi' \end{pmatrix} \quad (\text{II.81})$$

eingeführt wurden. Die verbleibende Aufgabe besteht also in der Berechnung eines zweidimensionalen Gaußintegrals.

- Dazu wird das Integral

$$I = \int d^n x \exp\left(-\frac{1}{2}x^t A x + i b^t x\right) \quad (\text{II.82})$$

betrachtet, wobei $x \in \mathbb{R}^n$, ebenso auch $b \in \mathbb{R}^n$, und A eine positiv definite, symmetrische $n \times n$ -Matrix sein soll. Setzt man nun $x = y + iz$, erhält man

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2}x^t A x + i b^t x &= -\frac{1}{2}(y + iz)^t A (y + iz) + i b^t (y + iz) \\ &= -\frac{1}{2}y^t A y - i y^t A z + \frac{1}{2}z^t A z + i b^t y - b^t z. \end{aligned} \quad (\text{II.83})$$

Die spezielle Wahl $z = A^{-1}b$ ergibt dann

$$-\frac{1}{2}x^t A x + i b^t x = -\frac{1}{2}y^t A y - \frac{1}{2}b^t A^{-1}b, \quad (\text{II.84})$$

so daß

$$I = \exp\left(-\frac{1}{2}b^t A^{-1}b\right) \int d^n y \exp\left(-\frac{1}{2}y^t A y\right). \quad (\text{II.85})$$

Nach einer orthogonalen Transformation, die A auf Hauptachsen bringt, faktorisiert das Integral in n einfache Gaußintegrale (I.116):

$$\begin{aligned} \int d^n y \exp\left(-\frac{1}{2}y^t A y\right) &= \prod_{j=1}^n \int dy_j e^{-\frac{1}{2}a_j y_j^2} \\ &= \prod_{j=1}^n \sqrt{\frac{2\pi}{a_j}} \\ &= \frac{(2\pi)^{n/2}}{(\det A)^{1/2}}, \end{aligned} \quad (\text{II.86})$$

wobei a_j ($j = 1, \dots, n$) die positiven Eigenwerte von A bezeichnet; deren Produkt ergibt die Determinante $\det A$. Damit findet man für das Integral (II.82) insgesamt den Ausdruck

$$I = \frac{(2\pi)^{n/2}}{(\det A)^{1/2}} \exp\left(-\frac{1}{2}b^t A^{-1}b\right). \quad (\text{II.87})$$

Im vorliegenden Fall (II.80) ist $n = 2$ und A durch Gl. (II.81) gegeben. Man berechnet leicht

$$\det A = 4(1 - e^{-2\beta\hbar\omega}) \quad (\text{II.88})$$

und

$$A^{-1} = \frac{1}{2(1 - e^{-2\beta\hbar\omega})} \begin{pmatrix} 1 & -e^{-\beta\hbar\omega} \\ -e^{-\beta\hbar\omega} & 1 \end{pmatrix}, \quad (\text{II.89})$$

also liefert die Durchführung der Integrationen über u und v in Gl. (II.78) zunächst die noch etwas unhandlichen Matrixelemente

$$\begin{aligned} \langle q|e^{-\beta H}|q'\rangle &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} \frac{e^{\frac{1}{2}(\xi^2 + \xi'^2)}}{\pi} \frac{2\pi e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{2(1 - e^{-2\beta\hbar\omega})^{1/2}} \exp\left(-\frac{1}{2}b^t A^{-1}b\right) \\ &= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{(1 - e^{-2\beta\hbar\omega})^{1/2}} \\ &\quad \times \exp\left(\frac{1}{2}(\xi^2 + \xi'^2) - \frac{1}{1 - e^{-2\beta\hbar\omega}}(\xi^2 - 2\xi\xi' e^{-\beta\hbar\omega} + \xi'^2)\right). \end{aligned} \quad (\text{II.90})$$

Damit ist die "eigentliche" Rechnung abgeschlossen; es folgen noch einige "kosmetische" Umformungen: Man hat

$$\left(\frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-2\beta\hbar\omega}}\right)^{1/2} = \frac{1}{(2 \sinh(\beta\hbar\omega))^{1/2}} \quad (\text{II.91})$$

und

$$\frac{-2\xi\xi' e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-2\beta\hbar\omega}} = \frac{-\xi\xi'}{\sinh(\beta\hbar\omega)}, \quad (\text{II.92})$$

ebenso auch

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}(\xi^2 + \xi'^2) - \frac{\xi^2 + \xi'^2}{1 - e^{-2\beta\hbar\omega}} &= \frac{(1 - e^{-2\beta\hbar\omega} - 2)(\xi^2 + \xi'^2)}{2(1 - e^{-2\beta\hbar\omega})} \\ &= -\frac{1}{2} \frac{1 + e^{-2\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-2\beta\hbar\omega}} (\xi^2 + \xi'^2) \\ &= -\frac{1}{2} \coth(\beta\hbar\omega) (\xi^2 + \xi'^2). \end{aligned} \quad (\text{II.93})$$

Mit diesen Beziehungen folgt nun

$$\langle q|e^{-\beta H}|q'\rangle = \left(\frac{m\omega}{2\pi\hbar\sinh(\beta\hbar\omega)}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2}(\xi^2 + \xi'^2)\coth(\beta\hbar\omega) + \frac{\xi\xi'}{\sinh(\beta\hbar\omega)}\right). \quad (\text{II.94})$$

Die weiteren Umformungen zielen darauf ab, nur die Summe $(\xi + \xi')$ und die Differenz $(\xi - \xi')$ als Argumente zu erhalten:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2}(\xi^2 + \xi'^2)\coth\alpha + \frac{\xi\xi'}{\sinh\alpha} &= -\frac{1}{4}\left[(\xi^2 + 2\xi\xi' + \xi'^2)\left(\coth\alpha - \frac{1}{\sinh\alpha}\right) \right. \\ &\quad \left. + (\xi^2 - 2\xi\xi' + \xi'^2)\left(\coth\alpha + \frac{1}{\sinh\alpha}\right)\right]. \end{aligned} \quad (\text{II.95})$$

Beachtet man nun noch die trigonometrischen Identitäten

$$\coth\alpha - \frac{1}{\sinh\alpha} = \tanh\frac{\alpha}{2}$$

und

$$\coth\alpha + \frac{1}{\sinh\alpha} = \coth\frac{\alpha}{2},$$

so erhält man schließlich die gesuchten Matrixelemente von $e^{-\beta H}$ in der in der Literatur üblicherweise angegebenen Form

$$\begin{aligned} \langle q|e^{-\beta H}|q'\rangle &= \left(\frac{m\omega}{2\pi\hbar\sinh(\beta\hbar\omega)}\right)^{1/2} \\ &\quad \times \exp\left(-\frac{m\omega}{4\hbar}\left[(q+q')^2\tanh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) + (q-q')^2\coth\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)\right]\right), \end{aligned} \quad (\text{II.96})$$

wobei die dimensionslosen Variablen ξ und ξ' gemäß der Skalierung (II.74) wieder auf die physikalischen Größen q und q' zurückgeführt wurden.

Für die Normierung der Dichtematrix nach Gl. (II.32) wird nun die Spur des Zählers (II.96) benötigt, die sich durch "Summation" über die Diagonalelemente ergibt:

$$\begin{aligned} \text{tr} e^{-\beta H} &= \int dq \langle q|e^{-\beta H}|q\rangle \\ &= \left(\frac{m\omega}{2\pi\hbar\sinh(\beta\hbar\omega)}\right)^{1/2} \left(\frac{\pi 4\hbar}{m\omega 4\tanh(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega)}\right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (\text{II.97})$$

Unter Benutzung der Identität

$$\sinh\alpha \tanh\frac{\alpha}{2} = 2\sinh\frac{\alpha}{2} \cosh\frac{\alpha}{2} \frac{\sinh\frac{\alpha}{2}}{\cosh\frac{\alpha}{2}} = 2\sinh^2\frac{\alpha}{2}$$

und des Spektrums (II.72) erhält man daraus, wie erwartet,

$$\begin{aligned}
 \text{tr } e^{-\beta H} &= \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)} \\
 &= \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \\
 &= e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta\hbar\omega} \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}, \tag{II.98}
 \end{aligned}$$

so daß die vertraute Form (II.30) der kanonischen Zustandssumme zurückerhalten wird. Man beachte aber, daß diese Zustandssumme hier mit Hilfe der ‘‘Spurformel’’ (II.97) berechnet werden konnte, *ohne* die explizite Form (II.72) des Oszillatorspektrums zu benutzen!

Die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, das mit einer thermischen Umgebung der Temperatur T wechselwirkende Oszillatorteilchen am Ort q zu finden, wird durch das Diagonalelement $\langle q|\varrho|q\rangle$ der normierten Dichtematrix $\varrho = e^{-\beta H}/\text{tr } e^{-\beta H}$ gegeben:

$$\langle q|\varrho|q\rangle = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m\omega q^2}{\hbar} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)\right). \tag{II.99}$$

Für $\beta\hbar\omega \ll 1$, d.h. im Hochtemperaturfall $\hbar\omega \ll k_B T$, in dem das thermische Energieäquivalent $k_B T$ sehr groß im Vergleich zum Abstand $\hbar\omega$ der Energie-Eigenwerte des Oszillators ist, kann die lineare Näherung $\tanh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) \approx \frac{1}{2}\beta\hbar\omega$ verwendet werden. Damit fällt die Plancksche Konstante heraus; es bleibt die Boltzmannsche Verteilung

$$\langle q|\varrho|q\rangle = \left(\frac{m\omega^2}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m\omega^2 q^2}{2k_B T}\right), \tag{II.100}$$

in der die potentielle Energie des Oszillatorteilchens am Ort q in das Verhältnis zu $k_B T$ gesetzt und wie üblich exponentiell gewichtet wird. Wenn also die Energieportionen, die das Oszillatorteilchen mit seiner Umgebung austauscht, so groß sind, daß die ‘‘Körnigkeit’’ des Oszillatorspektrums keine Rolle mehr spielt, verhält sich das System rein klassisch.

In entgegengesetzten Tiefemperatur-Grenzfall, also für $\beta\hbar\omega \gg 1$ oder $\hbar\omega \gg k_B T$, gilt in guter Näherung $\tanh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) \approx 1$, und daher

$$\langle q|\varrho|q\rangle = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m\omega q^2}{\hbar}\right) = |\varphi_0(q)|^2. \tag{II.101}$$

In diesem Fall sind die von der Umgebung zur Verfügung gestellten Energiemengen im Mittel zu klein, um den Oszillator anregen zu können, so daß er im Grundzustand mit der Wellenfunktion $\varphi_0(q)$

verbleibt; die Wahrscheinlichkeitsdichte für den Aufenthalt bei q wird dann rein quantenmechanisch durch das Quadrat dieser Wellenfunktion bestimmt.

Auch ein Blick auf die Nichtdiagonalelemente der Dichtematrix des Oszillators ist lohnend: Im Hochtemperaturfall findet man

$$\langle q|\varrho|q'\rangle = \left(\frac{m\omega^2}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m\omega^2}{8k_B T}(q+q')^2 - \frac{mk_B T}{2\hbar^2}(q-q')^2\right). \quad (\text{II.102})$$

Da nun, wie bereits aus Gl. (II.66) bekannt, $mk_B T/(2\hbar^2) = \pi/\lambda^2$, wird auch hier die Längenskala für den thermisch induzierten Zerfall quantenmechanischer Korrelationen zwischen den Orten q und q' durch die thermische Wellenlänge (II.59) gesetzt. Im Tieftemperaturimes ist dagegen

$$\langle q|\varrho|q'\rangle = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}(q^2+q'^2)\right), \quad (\text{II.103})$$

woraus sich z.B. $\langle q|\varrho|q\rangle = \langle q|\varrho|-q\rangle$ ergibt. In diesem Fall hat die Umgebung keinen Einfluß mehr; die Summe (II.76) reduziert sich auf den Grundzustandsterm $n=0$ und das System befindet sich in einem reinen Zustand. Folglich wird die Dichtematrix nach Normierung durch das Produkt

$$\langle q|\varrho|q'\rangle = \varphi_0(q)\varphi_0(q') \quad (\text{II.104})$$

gegeben, hat also erkennbar die für einen reinen Zustand erwartete Projekteigenschaft.

II.4 Systeme ununterscheidbarer Teilchen

Das Beispiel des harmonischen Oszillators zeigt, wie sich die diskrete Natur eines quantenmechanischen Spektrums bei tiefen Temperaturen bemerkbar macht: Wenn das thermische Energieäquivalent $k_B T$, also die typische Größe der Energieportionen, mit denen die Umgebung an dem System “angreift”, nicht mehr ausreicht, um die quantenmechanischen Niveauabstände zu überbrücken, wird die thermische Anregung des Systems unterbunden. Dieser Effekt ist z.B. verantwortlich für das Verschwinden von Wärmekapazitäten bei Annäherung an den Temperatur-Nullpunkt. Es gibt darüber hinaus noch eine zweite Quelle von Unterschieden zwischen der klassischen und der quantenmechanischen Statistik, nämlich die *prinzipielle* Ununterscheidbarkeit identischer quantenmechanischer Teilchen. Diese Ununterscheidbarkeit führt sogar in einem System idealer Teilchen, dessen Hamiltonoperator *kein* Wechselwirkungspotential enthält, zu Korrelationen zwischen den Teilchen.

Der Hamiltonoperator H eines solchen Systems idealer identischer Teilchen ist stets eine Summe von “Einteilchen-Operatoren”,

$$H = \sum_{i=1}^N H_i, \quad (\text{II.105})$$

wobei H_i nur auf die Koordinaten des i -ten Teilchens wirkt.

- Ein typisches **Beispiel** liefert der Hamiltonoperator eines freien idealen Gases, der sich additiv aus den Operatoren der kinetischen Energie der einzelnen N Teilchen zusammensetzt:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i, \quad (\text{II.106})$$

wobei $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)^t$ der Ortsvektor des i -ten Teilchens ist, und

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (\text{II.107})$$

der auf die Koordinaten dieses Teilchens wirkende Laplace-Operator.

Die Einteilchen-Operatoren legen die Einteilchen-Energieniveaus ε und die zugehörigen “Einteilchen-Orbitale” $\varphi_\varepsilon(\mathbf{r}_i)$ als Lösungen des zugehörigen stationären Einteilchen-Eigenwertproblems fest:

$$H_i \varphi_\varepsilon(\mathbf{r}_i) = \varepsilon \varphi_\varepsilon(\mathbf{r}_i). \quad (\text{II.108})$$

Eine formale (d.h. zwar mathematisch richtige, aber nicht unbedingt auch physikalisch realisierte) Lösung der stationären Vielteilchen-Schrödingergleichung

$$H \tilde{\psi}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E \tilde{\psi}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{II.109})$$

erhält man daraus sofort durch einen Produktansatz,

$$\tilde{\psi}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_{\varepsilon_i}(\mathbf{r}_i); \quad (\text{II.110})$$

die Gesamtenergie E ist dann einfach die Summe der Einteilchen-Energien der in diesem Ansatz vorkommenden Orbitale,

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i. \quad (\text{II.111})$$

Hier läuft die Summe über den “Teilchenindex” i ; das i -te Teilchen besetzt den Zustand mit der Energie ε_i . Es ist jedoch im Hinblick auf die vorausgesetzte Ununterscheidbarkeit der Teilchen logisch falsch, überhaupt das Konzept des “ i -ten Teilchens” zu verwenden und damit ein nicht vorhandenes Unterscheidungsmerkmal der Teilchen — nämlich ihre Nummer i — an den Anfang der Diskussion zu stellen. Stattdessen geht man daher zur Besetzungszahldarstellung über: Man numeriert die Einteilchen-Niveaus durch einen Index α und ordnet dem Niveau ε_α die zugehörige Besetzungszahl n_α zu, die angibt, *wieviele* — nicht aber *welche*! — Teilchen sich in diesem Zustand befinden. Bei vorgegebener

Energie E eines idealen N -Teilchen-Systems gelten dann für jeden möglichen Satz $\{n_\alpha \mid \alpha = 1, 2, 3, \dots\}$ die beiden Beziehungen

$$\sum_{\alpha} n_{\alpha} = N \quad (\text{II.112})$$

und

$$\sum_{\alpha} n_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} = E . \quad (\text{II.113})$$

Wären die Teilchen unterscheidbar, wie in der klassischen Physik stets implizit vorausgesetzt wird, gäbe es für einen solchen Satz $\{n_{\alpha}\}$ von Besetzungszahlen genau

$$W_{\text{kl}}(\{n_{\alpha}\}) = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \quad (\text{II.114})$$

Realisierungsmöglichkeiten: Zwar gibt es insgesamt $N!$ Permutationen der N Teilchen; wenn jedoch $n_{\alpha} \geq 2$ für ein Niveau α , liefern nicht alle dieser Permutationen eine neue Konfiguration, da sich durch eine Vertauschung nur der n_{α} Teilchen, die das Niveau α besetzen, nichts ändert.

Für identische quantenmechanische, also prinzipiell ununterscheidbare Teilchen führt dagegen *keine* Permutation der Teilchen zu einer neuen Konfiguration: Wenn die Teilchen in jeder Hinsicht ununterscheidbar sind, ändert sich z.B. durch den Austausch zweier beliebiger Teilchen nichts! Das statistische Gewicht *jedes* erlaubten Satzes $\{n_{\alpha}\}$ von Besetzungszahlen, d.h. eines jeden Satzes, der die beiden Einschränkungen (II.112) und (II.113) respektiert, ist daher nun einfach

$$W_{\text{qm}}(\{n_{\alpha}\}) = 1 . \quad (\text{II.115})$$

Der Vergleich der klassischen und der quantenmechanischen Gewichtungsfaktoren (II.114) und (II.115) deutet auf einen interessanten Sachverhalt hin: Der in der klassischen Statistik ad hoc eingeführte Korrekturfaktor $1/N!$, der z.B. für die Berechnung der mikrokanonischen Zustandszahl

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int_{H(q,p) \leq E} d^{3N} q d^{3N} p$$

herangezogen wurde, führt die falsche, "klassische" Gewichtung (II.114) in die korrekte, quantenmechanische über, sofern alle Niveaus höchstens einfach besetzt sind, $n_{\alpha} \leq 1$ für alle α .

Falls jedoch die Bedingungen derart sind, daß ein klassisches Gas seine "Phasenraumzellen" mit signifikanter Wahrscheinlichkeit auch mehrfach besetzen könnte, weil z.B. bei tiefen Temperaturen nur wenige solcher Zellen zur Verfügung stehen, reicht diese ad hoc-Korrektur nicht mehr aus. Vielmehr verlangt die Quantenmechanik dann die Unterscheidung von zwei grundlegend verschiedenen Typen identischer Teilchen, nämlich von Bosonen und Fermionen.

“Prinzipielle Ununterscheidbarkeit” von N Teilchen erfordert mindestens, daß die N -fache Dichte $|\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2$, also das Betragsquadrat der N -Teilchen-Wellenfunktion, invariant unter jeder Permutation dieser Teilchen bleibt. Bezeichnet daher P einen Permutationsoperator, dessen Wirkung auf eine solche Vielteilchen-Wellenfunktion in symbolischer Schreibweise durch

$$P\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi(P\mathbf{r}_1, \dots, P\mathbf{r}_N) \quad (\text{II.116})$$

beschrieben wird, wobei \mathbf{r}_i unter der betrachteten Permutation in $P\mathbf{r}_i$ überführt wird, so gilt kurz

$$|P\psi|^2 = |\psi|^2 \quad (\text{II.117})$$

für jede der $N!$ Permutationen.

Diese Gleichung (II.117) läßt zwei Möglichkeiten zu:

1. Sie wird erfüllt, wenn die Vielteilchen-Wellenfunktion bei jeder Permutation der Teilchen unverändert bleibt,

$$P\psi = \psi \quad \text{für alle } P, \quad (\text{II.118})$$

d.h. wenn ψ symmetrisch in allen Argumenten ist. Ausgehend von einer Produktfunktion (II.110), also von

$$\tilde{\psi}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_{\varepsilon_i}(\mathbf{r}_i),$$

erhält man eine “symmetrisierte” und korrekt normierte Wellenfunktion $\psi_S(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ mit der Eigenschaft (II.118) durch die Vorschrift

$$\psi_S(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N! n_1! n_2! \dots}} \sum_P P\tilde{\psi}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (\text{II.119})$$

wobei die Summe hier über *alle* $N!$ Permutationen P läuft.

- Ein einfaches **Beispiel**: In einem System mit $N = 3$ idealen identischen Teilchen sollen $n_\alpha = 1$ Teilchen den Einteilchen-Zustand α und $n_\beta = 2$ Teilchen den Zustand β besetzen; alle weiteren Zustände bleiben unbesetzt. In diesem Fall erstreckt sich die Summe über $3! = 6$ Terme: Schreibt man kurz $\varphi_\alpha(1)$ für $\varphi_\alpha(\mathbf{r}_1)$, usw., ergibt sich

$$\begin{aligned} \sum_P P\tilde{\psi} &= \varphi_\alpha(1) \varphi_\beta(2) \varphi_\beta(3) + \varphi_\alpha(1) \varphi_\beta(3) \varphi_\beta(2) \\ &+ \varphi_\alpha(2) \varphi_\beta(1) \varphi_\beta(3) + \varphi_\alpha(2) \varphi_\beta(3) \varphi_\beta(1) \\ &+ \varphi_\alpha(3) \varphi_\beta(1) \varphi_\beta(2) + \varphi_\alpha(3) \varphi_\beta(2) \varphi_\beta(1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= 2\varphi_\alpha(1)\varphi_\beta(2)\varphi_\beta(3) \\
&\quad + 2\varphi_\alpha(2)\varphi_\beta(1)\varphi_\beta(3) \\
&\quad + 2\varphi_\alpha(3)\varphi_\beta(1)\varphi_\beta(2) .
\end{aligned} \tag{II.120}$$

Aufgrund der Tatsache, daß Vertauschungen der beiden Teilchen im Zustand β keine neue Konfiguration liefern, sind je zwei der durch die Gesamtheit aller Permutationen erzeugten Terme identisch. Die Norm dieser Wellenfunktion (II.120) beträgt daher $\sqrt{2^2 + 2^2 + 2^2} = \sqrt{12} = \sqrt{3! \cdot 2!}$, in Übereinstimmung mit der allgemeinen Form (II.119).

Die Verallgemeinerung dieses Beispiels erklärt den in Gl. (II.119) auftretenden Normierungsfaktor: Es gibt $N!/(n_1!n_2! \dots)$ *verschiedene* Permutationen, von denen jede (da es insgesamt $N!$ Permutationen gibt) $n_1!n_2! \dots$ mal auftritt. Das Normquadrat des Hilbertraumvektors, der bei der Summation über alle Permutationen aufgebaut wird, ist also

$$\frac{N!}{n_1!n_2! \dots} (n_1!n_2! \dots)^2 = N!n_1!n_2! \dots .$$

Dieser "symmetrische" Fall 1 wird in der Natur realisiert durch Teilchen mit "ganzzahligem" Spin; solche Teilchen heißen Bosonen. Ihre Statistik, die Bose-Einstein-Statistik, wird durch die Tatsache beherrscht, daß die Symmetrie der bosonischen Vielteilchen-Wellenfunktionen (II.119) *keine* Einschränkungen für die Besetzungszahlen n_α der Einteilchen-Niveaus nach sich zieht:

$$\text{BE: } n_\alpha = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{für alle } \alpha . \tag{II.121}$$

Beispiele für Bosonen sind Photonen, Phononen, π -Mesonen, ^4He -Atome, ^{23}Na , ^{87}Rb , und weitere Teilchen mit geradem Gesamtspin.

2. Eine zweite Möglichkeit, die Gl. (II.117) zu erfüllen, besteht darin, daß die Vielteilchen-Funktion unter einer ungeraden Permutation ihrer Argumente ihr Vorzeichen wechselt:

$$P\psi = \begin{cases} +\psi & , \quad P \text{ gerade} , \\ -\psi & , \quad P \text{ ungerade} . \end{cases} \tag{II.122}$$

Dabei heißt eine Permutation P *gerade*, wenn sie in eine gerade Zahl von Zweivertauschungen (sogenannte "Transpositionen") zerlegt werden kann, und *ungerade*, wenn sie eine ungerade Anzahl solcher Paarvertauschungen enthält. Einer geraden Permutation P ordnet man ein positives signum zu, einer ungeraden ein negatives. Schreibt man dieses signum einer Permutation P symbolisch als $(-1)^P$, erhält man eine Vielteilchen-Wellenfunktion $\psi_A(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ mit der geforderten Eigenschaft (II.122) durch die Vorschrift

$$\psi_A(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P\tilde{\psi}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) , \tag{II.123}$$

wobei erneut $\tilde{\psi}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ die Produktfunktion (II.110) bezeichnet; diese Funktion (II.123) ist insbesondere antisymmetrisch unter dem Austausch zweier beliebiger Teilchen.

Die Bildungsvorschrift (II.123) zeigt, daß die “antisymmetrisierte” Vielteilchen-Wellenfunktion als alternierende Multilinearform, also als Determinante einer $N \times N$ -Matrix aufgefaßt werden kann:

$$\psi_A(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{\alpha_1}(1) & \varphi_{\alpha_1}(2) & \dots & \varphi_{\alpha_1}(N) \\ \varphi_{\alpha_2}(1) & \varphi_{\alpha_2}(2) & \dots & \varphi_{\alpha_2}(N) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \varphi_{\alpha_N}(1) & \varphi_{\alpha_N}(2) & \dots & \varphi_{\alpha_N}(N) \end{vmatrix}; \quad (\text{II.124})$$

ein derartiger Ausdruck wird in der Vielteilchen-Theorie als “Slater-Determinante” bezeichnet. Da eine solche Determinante verschwindet, wenn sie zwei gleiche Zeilen besitzt, d.h. wenn einer der Niveauindizes α zwei- oder mehrfach auftaucht, wird an dieser Schreibweise sofort ersichtlich, daß für Vielteilchen-Systeme mit der Eigenschaft (II.122) jedes Einteilchen-Niveau höchstens einfach besetzt sein kann.

Dieser “antisymmetrische” Fall 2 wird in der Natur durch Teilchen mit “halbzahligem” Spin realisiert; solche Teilchen heißen Fermionen. Ihre Statistik, die Fermi-Dirac-Statistik, wird durch die Forderung bestimmt, daß jedes Niveau entweder unbesetzt oder einfach besetzt, nicht aber mehrfach besetzt ist:

$$\text{FD: } n_\alpha \leq 1 \quad \text{für alle } \alpha. \quad (\text{II.125})$$

Beispiele für Fermionen sind Elektronen, Protonen, Neutronen, Neutrinos, ^3He -Atome, usw.

Der hier sichtbar werdende Zusammenhang zwischen dem Teilchenspin und der Vielteilchen-Statistik, der Systeme aus identischen Teilchen gehorchen, wird häufig als Spin-Statistik-Theorem bezeichnet.

II.5 Kanonische Dichtematrix für ein System freier Teilchen

Es wird nun ein ideales Gas aus N identischen Teilchen im thermischen Kontakt mit einer Umgebung der Temperatur T betrachtet, also etwa eine in einem Behälter eingeschlossene Gasportion, wobei der “thermische Kontakt mit der Umgebung” hergestellt wird durch die Stöße der Gasteilchen mit den Behälterwänden, die die vorgegebene Temperatur T haben sollen.

Die kanonische Dichtematrix dieses Systems hängt nun in der Ortsdarstellung von den Koordinaten aller N Teilchen ab:

$$\langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | \varrho | \mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_N \rangle = \frac{1}{Z_N(\beta)} \langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | e^{-\beta H} | \mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_N \rangle; \quad (\text{II.126})$$

dabei ist die kanonische N -Teilchen-Zustandssumme $Z_N(\beta)$ die Spur des Zählers:

$$Z_N(\beta) = \int d^{3N} \mathbf{r} \langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | e^{-\beta H} | \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N \rangle. \quad (\text{II.127})$$

Schreibt man zur Abkürzung wieder $\mathbf{r}_1 \equiv 1$, $\mathbf{r}'_1 \equiv 1'$, usw., erhält man für diesen Zähler die bekannte Spektralsumme

$$\langle 1, \dots, N | e^{-\beta H} | 1', \dots, N' \rangle = \sum_E e^{-\beta E} \psi_E(1, \dots, N) \psi_E^*(1', \dots, N'). \quad (\text{II.128})$$

Ebenso wie bereits bei der Behandlung des einzelnen freien Teilchens in Abschnitt II.3.2 wird nun vorausgesetzt, daß der das Gas einschließende physikalische Behälter so groß und derart geformt ist, daß Randeﬀekte keine Rolle spielen. Unter dieser Voraussetzung darf erneut von der tatsächlichen Form des Behälters abgesehen und einfach ein kubisches "Quantisierungsvolumen" $V = L^3$ mit den bequemen periodischen Randbedingungen herangezogen werden. Die Einteilchen-Orbitale sind dann die bekannten ebenen Wellen,

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad \text{mit} \quad \mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{n}, \quad (\text{II.129})$$

wobei der Vektor \mathbf{n} nur ganzzahlige Einträge enthält. Die Energieeigenwerte E des Vielteilchen-Systems lauten folglich

$$\begin{aligned} E &= \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k}_1^2 + \mathbf{k}_2^2 + \dots + \mathbf{k}_N^2) \\ &\equiv \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{K}^2, \end{aligned} \quad (\text{II.130})$$

wobei hier der Multiindex $\mathbf{K} = (\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N)$ eingeführt wurde.

Es soll nun zunächst ein Gas aus identischen Fermionen behandelt werden. Dann sind alle Wellenzahlvektoren $\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N$ *verschieden*; die in die Spektralsumme (II.128) einzusetzenden Vielteilchen-Funktionen sind die Slater-Determinanten (II.123):

$$\psi_E(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P(\varphi_{\mathbf{k}_1}(1) \dots \varphi_{\mathbf{k}_N}(N)). \quad (\text{II.131})$$

Da es unerheblich ist, ob man hier die Argumente der Einteilchen-Funktionen oder ihre Wellenzahl-Indizes permutiert, hat man auch

$$\begin{aligned} \psi_E(1, \dots, N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \varphi_{\mathbf{k}_1}(P_1) \dots \varphi_{\mathbf{k}_N}(P_N) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \varphi_{\mathbf{k}_{P_1}}(1) \dots \varphi_{\mathbf{k}_{P_N}}(N). \end{aligned} \quad (\text{II.132})$$

Beide dieser Möglichkeiten werden nun für die Auswertung der Spektralsumme (II.128) benutzt:

$$\begin{aligned} \langle 1, \dots, N | e^{-\beta H} | 1', \dots, N' \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{\mathbf{K}} \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2m}\right) \\ &\times \sum_P (-1)^P \varphi_{\mathbf{k}_1}(P1) \dots \varphi_{\mathbf{k}_N}(PN) \sum_{\tilde{P}} (-1)^{\tilde{P}} \varphi_{\tilde{P}\mathbf{k}_1}^*(1') \dots \varphi_{\tilde{P}\mathbf{k}_N}^*(N'). \end{aligned} \quad (\text{II.133})$$

Die Schwierigkeit besteht nun darin, daß in der Summe über \mathbf{K} die einzelnen Wellenzahlvektoren \mathbf{k}_i nicht voneinander unabhängig sind, da sie ja den durch die Fermi-Statistik diktierten Einschränkungen gehorchen müssen: (i) Kein \mathbf{k}_i taucht zweimal in einem Multiindex \mathbf{K} auf, (ii) die Reihenfolge der einzelnen Einträge \mathbf{k}_i ist unerheblich: Multiindizes, die sich nur durch die Reihenfolge ihrer Einträge unterscheiden, führen auf die gleiche Energie (II.130) und sind daher als gleich anzusehen, kommen also *nicht* alle einzeln in der Summe vor!

Dennoch läßt sich der Ausdruck (II.133) mit Hilfe von zwei zwei elementaren kombinatorischen Argumenten wesentlich vereinfachen:

1. Eine beliebige Permutation der Wellenzahlvektoren $\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N$, die einen fermionischen Multiindex \mathbf{K} der Summe (II.133) bilden, führt auf den gleichen Summanden. Denn zunächst ist der Wert der Energie (II.130) von der Reihenfolge der Beiträge unabhängig. Weiterhin ändern sich die Wellenfunktionen ψ_E und ψ_E^* bei einer Permutation der Einteilchen-Indizes höchstens um ein Vorzeichen; das Produkt $\psi_E \psi_E^*$ bleibt daher invariant. Wenn alle Wellenzahlvektoren \mathbf{k}_i unter der Summe unabhängig voneinander laufen, werden *sämtliche* möglichen Multiindizes \mathbf{K} generiert; zu jedem Multiindex mit verschiedenen Einträgen also auch alle $N!$ Permutationen davon. Daher gilt die Ersetzung

$$\sum_{\mathbf{K}} \dots = \frac{1}{N!} \sum_{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_N} \dots, \quad (\text{II.134})$$

wobei die Wellenzahlvektoren unter der Summe auf der rechten Seite tatsächlich *unabhängig* voneinander sind. Zwar tauchen auf der rechten Seite nun auch Konfigurationen auf, bei denen zwei oder mehrere der Einteilchen-Wellenzahlvektoren gleich sind; diese liefern jedoch wegen der Antisymmetrie der fermionischen Vielteilchenfunktionen keinen Beitrag.

2. Für jede der $N!$ Permutationen der Elemente eines fermionischen Multiindex \mathbf{K} ergibt die in Gl. (II.133) auftretende Summe über \tilde{P} die gleichen $N!$ Beiträge, da ja stets die gleichen Einträge von \mathbf{K} permutiert werden. Damit liefert ein Multiindex \mathbf{K} insgesamt $(N!)^2$ Terme. Diese werden korrekt zusammengefaßt, wenn auf der rechten Seite des Schemas (II.134) unter der N -fachen Summe — die ja bereits alle Permutationen generiert — die weitere Summe über alle \tilde{P} durch das $N!$ -fache des Beitrags nur der identischen Permutation ersetzt wird (so daß der im 1. Argumentationsschritt eingeführte Faktor $1/N!$ wieder wegfällt):

$$\sum_{\mathbf{K}} \sum_{\tilde{P}} \tilde{P} \dots = \frac{1}{N!} \sum_{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_N} N! \text{Id} \dots \quad (\text{II.135})$$

Mit diesen Überlegungen erhält man aus der ursprünglichen Summe (II.133) nun den erheblich einfacheren Ausdruck

$$\begin{aligned} \langle 1, \dots, N | e^{-\beta H} | 1', \dots, N' \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_N} \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k}_1^2 + \dots + \mathbf{k}_N^2)\right) \\ &\times \sum_P (-1)^P \varphi_{\mathbf{k}_1}(P1) \varphi_{\mathbf{k}_1}^*(1') \dots \varphi_{\mathbf{k}_N}(PN) \varphi_{\mathbf{k}_N}^*(N'). \end{aligned} \quad (\text{II.136})$$

Die Ersetzung der N unabhängigen Summen über die Wellenzahlvektoren \mathbf{k}_i durch Integrale nach der bekannten Regel (II.62), also

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_i} \dots \rightarrow \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{k}_i \dots,$$

führt auf eine Summe über Produkte von N Integralen von genau der Gestalt (II.63), die bereits in Abschnitt II.3.2 bei der Berechnung der kanonischen Dichtematrix eines einzelnen freien Teilchens angetroffen wurde; das Ergebnis kann daher von dort abgelesen werden: Man findet

$$\begin{aligned} \langle 1, \dots, N | e^{-\beta H} | 1', \dots, N' \rangle &= \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi)^{3N}} \sum_P (-1)^P \int d^3 \mathbf{k}_1 \exp\left(-\frac{\beta \hbar^2 \mathbf{k}_1^2}{2m} + i \mathbf{k}_1 \cdot (P1 - 1')\right) \\ &\dots \int d^3 \mathbf{k}_N \exp\left(-\frac{\beta \hbar^2 \mathbf{k}_N^2}{2m} + i \mathbf{k}_N \cdot (PN - N')\right) \\ &= \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \sum_P (-1)^P f(P\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1) \dots f(P\mathbf{r}_N - \mathbf{r}'_N), \end{aligned} \quad (\text{II.137})$$

wobei die schon in Gl. (II.65) auftauchende Funktion

$$f(\mathbf{r}) = \exp\left(-\pi \frac{\mathbf{r}^2}{\lambda^2}\right) \quad (\text{II.138})$$

verwendet wurde.

Wiederholt man die Rechnung für Bosonen, so ist auf die Normierung der bosonischen Vielteilchen-Funktionen (II.119) achtzugeben: Die Spektralsumme (II.128) erhält nun die Form

$$\begin{aligned} \langle 1, \dots, N | e^{-\beta H} | 1', \dots, N' \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{\mathbf{K}} \frac{1}{n_1! n_2! \dots} \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2m}\right) \\ &\times \sum_P \varphi_{\mathbf{k}_1}(P1) \dots \varphi_{\mathbf{k}_N}(PN) \sum_{\tilde{P}} \varphi_{\tilde{P}\mathbf{k}_1}^*(1') \dots \varphi_{\tilde{P}\mathbf{k}_N}^*(N'), \end{aligned} \quad (\text{II.139})$$

wobei n_i die Besetzungszahl des Einteilchen-Niveaus mit dem Wellenzahlvektor \mathbf{k}_i angibt. Die hier auftauchende Summe über die bosonischen Wellenzahl-Multiindizes \mathbf{K} enthält nur die Kombinationen von Wellenzahlvektoren, die aufgrund der Bose-Symmetrie benötigt werden, läuft also *nicht* über alle Permutationen von $(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N)$, sondern nur über diejenigen, bei denen (im Falle von Konfigurationen

mit mehrfach besetzten Einteilchen-Zuständen) *verschiedene* Wellenzahlvektoren vertauscht werden. Daher hat man nun

$$\sum_{\mathbf{K}} \dots = \sum_{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_N} \left(\frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \right)^{-1} \dots \quad (\text{II.140})$$

mit voneinander *unabhängigen* Summen über die einzelnen \mathbf{k}_i . Der zweite Teil des Argumentes entspricht genau dem fermionischen Fall: Die Summe über alle \tilde{P} in Gl. (II.139) kann nach der Umformung (II.140) durch das $N!$ -fache des Beitrags der identischen Permutation ersetzt werden. Folglich erhält man nun ein Resultat, das sich von dem fermionischen Ausdruck (II.137) nur durch die Ersetzung der Vorzeichenfaktoren $(-1)^P$ durch $+1$ unterscheidet.

Faßt man daher die Vielteilchen-Matrixelemente von $e^{-\beta H}$ für beide Fälle in kompakter Form zusammen, hat man

$$\langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | e^{-\beta H} | \mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_N \rangle = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \sum_P (\pm 1)^P f(P\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1) \cdot \dots \cdot f(P\mathbf{r}_N - \mathbf{r}'_N), \quad (\text{II.141})$$

wobei das obere (untere) Vorzeichen für Bosonen (Fermionen) gilt. Dieses Ergebnis (II.141) wird zwar wegen der $N!$ Summanden für große Teilchenzahlen N recht unhandlich, ist aber exakt!

Für die Berechnung der kanonischen N -Teilchen-Zustandssumme müssen nun die Diagonalelemente dieser Matrix betrachtet werden, also setze $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}'_i$ für $i = 1, \dots, N$:

$$\langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | e^{-\beta H} | \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N \rangle = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \sum_P (\pm 1)^P f(P\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1) \cdot \dots \cdot f(P\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_N). \quad (\text{II.142})$$

Ordnet man die Menge aller $N!$ Permutationen nach zunehmender Komplexität, hat man als einfachsten Beitrag die identische Permutation $P = \text{Id}$, für die sich jeder der Faktoren $f(P\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i)$ auf der rechten Seite dieser Gleichung auf "1" reduziert. Es folgen die Transpositionen, also die $N(N-1)/2$ Permutationen, bei denen genau zwei Teilchen miteinander vertauscht werden; für diese Zweier-Zyklen sind zwei der N Faktoren $f(P\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i)$ von Eins verschieden. Die Permutationen mit dem nächsthöheren Komplexitätsgrad beschreiben einen "Ringtausch" von drei Teilchen, also einen Dreier-Zykel. Man hat somit

$$\sum_P \dots = 1 \pm \sum_{2\text{-Zyklen}} f_{ij} f_{ji} + \sum_{3\text{-Zyklen}} f_{ij} f_{jk} f_{ki} \pm \dots, \quad (\text{II.143})$$

wobei die bequeme Abkürzung $f_{ij} = f(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ benutzt wurde. (Vorsicht: In den folgenden Termen dieser Reihe mit vier von Eins verschiedenen Faktoren müssen die Vierer-Zyklen *und* die "Produkte" von zwei Zweier-Zyklen berücksichtigt werden; die höheren Beiträge werden also zunehmend komplizierter!)

Diese "Zykelzerlegung" der Permutationsgruppe liefert nicht nur ein formal-mathematisches, sondern auch ein physikalisch sinnvolles Ordnungsprinzip für die Reihe (II.142). Das wird deutlich, wenn nun

die für die Berechnung der Zustandssumme (II.127) erforderliche N -fache Volumenintegration durchgeführt wird, wobei davon ausgegangen wird, daß die Terme der Anordnung (II.143) gliedweise integriert werden dürfen. Die Integration der führenden "1" ergibt lediglich einen Faktor V^N ; die Integration eines beliebigen Produktes $f_{ij}f_{ji}$ führt auf

$$V^{N-2} \int d^3\mathbf{r}_i \int d^3\mathbf{r}_j f_{ij}f_{ji} = V^N \mathcal{O}(\lambda^3/V) \quad \text{für } i \neq j : \quad (\text{II.144})$$

Denn zunächst können die Koordinaten von $N-2$ Teilchen trivial ausintegriert werden. Geht man dann von den verbliebenen Ortsvektoren \mathbf{r}_i und \mathbf{r}_j zu Schwerpunkts- und Relativkoordinaten der Teilchen i und j über, ergibt das Schwerpunktsintegral einen weiteren Faktor V , während das Relativintegral von der Ordnung $\mathcal{O}(\lambda^3)$ sein muß, da die Funktion f_{ij} gemäß ihrer Definition (II.138) sehr schnell verschwindet, wenn $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \gg \lambda$, d.h. wenn der Abstand der beiden betrachteten Teilchen groß im Vergleich zur thermischen Wellenlänge ist; jedes Teilchen "spürt" ein anderes identisches Teilchen, mit dem es ausgetauscht werden könnte, daher nur in einem Volumen von der Größenordnung λ^3 um sich herum. Ebenso macht man sich klar, daß das entsprechende Integral für einen Zykel der Länge ℓ einen Beitrag der Ordnung

$$V^{N-\ell} V \mathcal{O}(\lambda^{3(\ell-1)}) = V^N \mathcal{O}((\lambda^3/V)^{\ell-1}) \quad (\text{II.145})$$

liefert. Nun gibt es insgesamt $\binom{N}{2} = N(N-1)/2$ Zweier-Zyklen und $\mathcal{O}(N^3)$ Dreier-Zyklen, usw. Man erhält also die Zustandssumme in der sehr suggestiven Form⁴

$$\begin{aligned} Z_N(\beta) &= \text{tr} e^{-\beta H} \\ &= \int d^{3N}\mathbf{r} \langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | e^{-\beta H} | \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N \rangle \\ &= \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N \left[1 + Nc_1 \frac{N}{V} \lambda^3 + Nc_2 \left(\frac{N}{V} \lambda^3 \right)^2 + \dots \right] \end{aligned} \quad (\text{II.146})$$

mit gewissen Koeffizienten c_n . Der erste Faktor dieser Darstellung stimmt überein mit dem früheren Ausdruck (I.106) für die Zustandssumme eines *klassischen* idealen Gases, so daß die Entwicklung in der eckigen Klammer gerade den sukzessiven quantenmechanischen Korrekturen zu diesem klassischen Resultat entspricht. Es fällt auf, daß man an dieser Stelle noch nicht zum thermodynamischen Limes übergehen kann: Betrachtet man den Grenzfall formal unendlich großer Teilchenzahl in einem unendlich großen Volumen, $N \rightarrow \infty$ und $V \rightarrow \infty$, wobei die Dichte $n = N/V$ konstant gehalten werden soll, so "stört" der vor den Korrekturtermen auftretende Faktor N . Das ist allerdings kein wirkliches Problem, da die Zustandssumme *keine* intensive Größe ist; tatsächlich intensiv ist dagegen die Freie Energie pro Teilchen, und daher auch $\ln Z_N(\beta)/N$. Unter Verwendung der üblichen Stirlingschen Näherung findet man

$$\frac{1}{N} \ln Z_N(\beta) = -\ln(n\lambda^3) + 1 + c_1(n\lambda^3) + \mathcal{O}((n\lambda^3)^2), \quad (\text{II.147})$$

⁴Dabei resultiert der zu c_1 proportionale Beitrag offenbar nur aus Paarvertauschungen, also den Zweier-Zyklen, der zu c_2 proportionale dagegen aus den Dreier-Zyklen *und* den Produkten von zwei Zweier-Zyklen.

so daß nun die “Quantenkorrekturen” als Potenzreihe in dem Parameter $n\lambda^3$ auftreten. Offenbar ist diese Reihe dann praktisch brauchbar, wenn die höheren Terme schnell klein werden, d.h. wenn $n\lambda^3 \ll 1$. Das ist genau dann der Fall, wenn der mittlere Teilchenabstand $(V/N)^{1/3}$ groß ist im Vergleich zur thermischen Wellenlänge λ ; da $\lambda \propto T^{-1/2}$, wird diese Bedingung bei hinreichend hohen Temperaturen immer erfüllt. Wichtig ist hier jedoch vor allem die Tatsache, daß die Natur der quantenmechanischen Korrekturen zu diesem klassischen Hochtemperatur-Grenzfall systematisch offengelegt werden konnte: Im Unterschied zur klassischen Mechanik ist die Quantenmechanik empfindlich gegenüber einem Austausch identischer Teilchen, die sich in Abstand von einer thermischen Wellenlänge oder weniger voneinander befinden; aufgrund der (Anti-)Symmetrie der Vielteilchen-Wellenfunktion “spüren” sich solche Teilchen sogar dann, wenn der Hamiltonoperator keinen Wechselwirkungsterm enthält. Nur wenn bei gegebener Temperatur T und gegebener Teilchendichte $n = N/V$ die thermische Wellenlänge λ sehr klein ist im Vergleich zum mittleren Teilchenabstand $n^{-1/3}$, d.h. für

$$n\lambda^3 \ll 1, \quad (\text{II.148})$$

kann diese “Austauschwechselwirkung” insgesamt vernachlässigt werden. Dann bleibt von der Summe (II.143) nur den führende Term, also

$$\sum_P \dots \approx 1, \quad (\text{II.149})$$

und die N -Teilchen Zustandssumme (II.146) reduziert sich auf die Zustandssumme (I.106) des klassischen idealen Gases, einschließlich des im Rahmen der klassischen Theorie nur unzureichend motivierten Faktors $1/N!$, der sich hier jedoch systematisch aus der Permutationssymmetrie der Vielteilchen-Wellenfunktionen ergibt. Damit ist ein wichtiges **Kriterium** gewonnen:

Gase aus identischen Teilchen dürfen (näherungsweise) klassisch behandelt werden, wenn ihre Dichte derart gering ist, daß die thermische Wellenlänge der Teilchen klein ist im Vergleich zum mittleren Abstand zwischen ihnen, wenn also die Ungleichung (II.148) erfüllt ist.

Falls dieses Kriterium (II.148) verletzt wird, heißt das Gas “entartet”.

Im klassischen Grenzfall lauten die Diagonalelemente der normierten Dichtematrix nach Gl. (II.142) und Gl. (II.146) einfach

$$\langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | \varrho | \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N \rangle = \frac{1}{V^N}, \quad (\text{II.150})$$

d.h. es existieren keine Korrelationen zwischen den Teilchen: Die N -fache Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, an jedem der Orte \mathbf{r}_i ein Teilchen zu finden, setzt sich lediglich multiplikativ aus den Einteilchendichten $\langle \mathbf{r} | \varrho | \mathbf{r} \rangle = 1/V$ zusammen.

Im allgemeinen, nichtklassischen Fall ist das anders: Die Symmetrie der Vielteilchen-Wellenfunktionen erzwingt räumliche Korrelationen selbst bei idealen Teilchen. Dieses Prinzip wird bereits für $N = 2$ deutlich. Gemäß der Gl. (II.142) gilt dann

$$\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | e^{-\beta H} | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \rangle = \frac{1}{2\lambda^6} \left[1 \pm \exp\left(-2\pi \frac{\mathbf{r}_{12}^2}{\lambda^2}\right) \right]; \quad (\text{II.151})$$

daraus folgt die Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z_2(\beta) &= \frac{1}{2\lambda^6} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \left[1 \pm \exp\left(-2\pi \frac{\mathbf{r}_{12}^2}{\lambda^2}\right) \right] \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^2 \left[1 \pm \frac{4\pi}{V} \int_0^\infty dr r^2 \exp\left(-\frac{2\pi r^2}{\lambda^2}\right) \right] \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^2 \left[1 \pm \frac{4\pi \sqrt{\pi}}{V} \left(\frac{\lambda^2}{2\pi}\right)^{3/2} \right] \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^2 \left[1 \pm \frac{\lambda^3}{2^{3/2}V} \right]. \end{aligned} \quad (\text{II.152})$$

Ebenso wie bereits bei der Abschätzung (II.144) wurde hier zunächst das Doppelintegral in eines über Schwerpunkts- und Relativkoordinaten verwandelt und das Integral über die Schwerpunktsvariablen in der zweiten Zeile bereits ausgeführt; in der dritten wurde die Identität (I.117) benutzt.⁵ Unter der Voraussetzung $\lambda^3 \ll V$ darf nun die klassische Näherung

$$Z_2(\beta) \approx \frac{1}{2} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^2 \quad (\text{II.153})$$

verwendet werden; damit erhält man schließlich aus Gl. (II.151) durch Normierung das Resultat

$$\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \varrho | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \rangle = \frac{1}{V^2} \left[1 \pm \exp\left(-2\pi \frac{\mathbf{r}_{12}^2}{\lambda^2}\right) \right]. \quad (\text{II.154})$$

Für klassische Teilchen wird also die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, bei einer doppelten Ortsmessung eines der Teilchen am Ort \mathbf{r}_1 und das andere am Ort \mathbf{r}_2 zu finden, einfach durch

$$p_{\text{kl}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{V^2} = \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{V} \quad (\text{II.155})$$

gegeben; beide Teilchen sind unkorreliert. Für Bosonen lautet die entsprechende Dichte dagegen

$$p_{\text{BE}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{V^2} \left[1 + \exp\left(-2\pi \frac{\mathbf{r}_{12}^2}{\lambda^2}\right) \right]; \quad (\text{II.156})$$

⁵Da man aus N Teilchen $N(N-1)/2$ Paare bilden kann, kann man aus diesem Resultat (II.152) den in Gl. (II.146) eingeführten Koeffizienten c_1 ablesen: $c_1 = \pm 1/(4\sqrt{2})$.

insbesondere gilt

$$p_{\text{BE}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow \frac{2}{V^2} \quad \text{für } \mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \rightarrow 0. \quad (\text{II.157})$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, beide Bosonen am gleichen Ort zu finden, ist daher doppelt so groß wie die für zwei klassische, unterscheidbare Teilchen! Auf der anderen Seite hat man für Fermionen

$$\begin{aligned} p_{\text{FD}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{V^2} \left[1 - \exp\left(-2\pi \frac{\mathbf{r}_{12}^2}{\lambda^2}\right) \right] \\ &\rightarrow 0 \quad \text{für } \mathbf{r}_{12} \rightarrow 0, \end{aligned} \quad (\text{II.158})$$

d.h. zwei Fermionen werden nicht am gleichen Ort angetroffen. Kurz: Bosonen sind auf Abständen von der Größenordnung ihrer thermischen Wellenlänge positiv korreliert, Fermionen dagegen negativ.

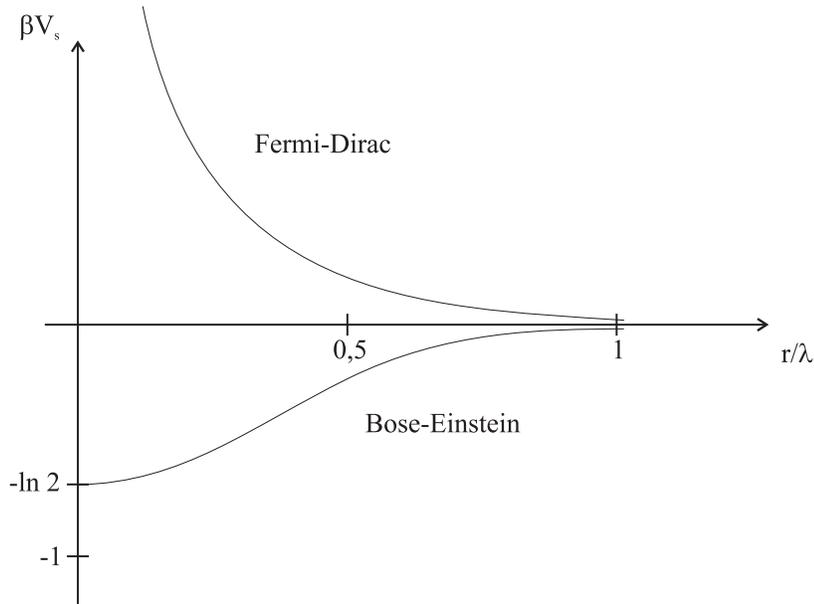


Abbildung II.1: Das statistische Wechselwirkungspotential (II.160), das auf Abständen von der Größenordnung der thermischen Wellenlänge wirksam wird, beschreibt im Falle identischer Bosonen eine effektive Anziehung, im Falle identischer Fermionen dagegen eine effektive Abstoßung.

Dieser quantenstatistische Korrelationseffekt kann formal durch ein “statistisches Wechselwirkungspotential” $V_S(\mathbf{r})$ beschrieben werden, das offenbar für Bosonen attraktiv sein muß, um die “effektive Anziehung” (II.157) zu gewährleisten, für Fermionen dagegen repulsiv, entsprechend der “effektiven Abstoßung” (II.158). Dann sollte der Faktor $1 \pm \exp(-2\pi\mathbf{r}^2/\lambda^2)$ als Boltzmann-Faktor dieses Potentials aufgefaßt werden können, was auf den Ansatz

$$1 \pm \exp\left(-2\pi \frac{\mathbf{r}^2}{\lambda^2}\right) = \exp(-\beta V_S(\mathbf{r})) \quad (\text{II.159})$$

führt; daraus ergibt sich sofort die Darstellung

$$V_S(\mathbf{r}) = -k_B T \ln \left[1 \pm \exp \left(-2\pi \frac{\mathbf{r}^2}{\lambda^2} \right) \right]. \quad (\text{II.160})$$

Dieses quantenstatistische Wechselwirkungspotential ist z.B. nützlich für numerische Simulationen, in denen der Effekt der quantenmechanischen Austauschwechselwirkung berücksichtigt werden soll, ohne daß die Wellenfunktionen selbst in Erscheinung treten. Es soll aber noch einmal betont werden, daß dieses effektive Potential (II.160) eine alleinige Konsequenz der (Anti-)Symmetrie der Wellenfunktion eines Systems identischer Teilchen ist.

II.6 Das quantenmechanische ideale Gas im mikrokanonischen Ensemble

Um nun auch entartete Gase behandeln zu können, für die das Kriterium (II.148) nicht erfüllt ist und daher die höheren Terme der Entwicklung (II.147) nicht klein werden, wird zunächst ein mikrokanonischer Standpunkt eingenommen: N identische, nichtwechselwirkende Teilchen befinden sich in einem Behälter mit dem Volumen V , tauschen jedoch keine Energie mit der Umgebung aus. Ihre Gesamtenergie E ist daher konstant; gesucht ist die Anzahl $\Omega(E, V, N)$ der Mikrozustände.⁶

Da V sehr groß sein soll, liegen die Einteilchen-Energien sehr dicht. Es ist dann zweckmäßig, nicht das hochkomplizierte eigentliche Spektrum zu betrachten, sondern eine “coarse graining”-Prozedur vorzunehmen: Die Energieachse wird in geeignete Intervalle eingeteilt, deren Ausdehnung einerseits klein sein soll im Vergleich zur typischen experimentellen Auflösung, andererseits aber so groß, daß in jedes der Intervalle sehr viele Einteilchen-Niveaus fallen. Bezeichnet man die Anzahl der Zustände im i -ten Intervall mit g_i , so wird also $g_i \gg 1$ vorausgesetzt. Alle g_i Niveaus des i -ten Intervalls werden nun durch die mittlere Energie ε_i dieses Intervalls repräsentiert; dieses “Hilfsniveau” ist daher g_i -fach entartet.

Im Rahmen dieses “grobkörnigen” Zugangs wird ein Mikrozustand beschrieben durch einen Satz $\{n_i\}$ von Besetzungszahlen der Hilfsniveaus; ein solcher Satz unterliegt den beiden Bedingungen

$$\sum_i n_i = N \quad (\text{II.161})$$

⁶Die Überlegungen in diesem Abschnitt gehen zurück auf die zweite Arbeit von A. Einstein zur “*Quantentheorie des einatomigen idealen Gases*”, die im Jahre 1925 in den *Sitzungsberichten der Preußischen Akademie der Wissenschaften* erschien. Zwar kannte Einstein zu diesem Zeitpunkt noch keine Fermionen, aber sein Vergleich der Entropie des idealen Bose-Gases mit der des Maxwell-Boltzmann-Gases benutzt genau die hier wiedergegebenen Techniken. Einstein machte in dieser Arbeit deutlich, daß Teilchen, die der später so genannten Bose-Einstein-Statistik gehorchen, nicht statistisch unabhängig voneinander sind; er erkannte ihre “Austauschwechselwirkung” auf der Grundlage des Ausdrucks (II.164). In seinen eigenen Worten: “Die Formel drückt also indirekt eine gewisse Hypothese über eine gegenseitige Beeinflussung der Moleküle von vorläufig ganz rätselhafter Art aus ...”.

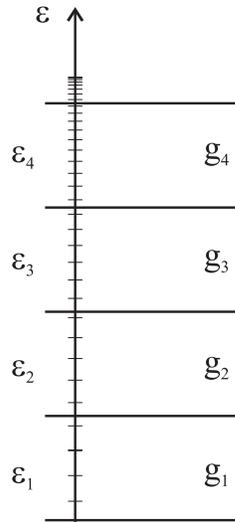


Abbildung II.2: “Grobkörnung” des Spektrums: Zunächst wird die Energieachse in Intervalle (z.B. gleicher Größe) eingeteilt. Dann werden die g_i tatsächlichen Einteilchen-Energien im i -ten Intervall durch die mittlere Energie ε_i dieses Intervalls repräsentiert.

und

$$\sum_i n_i \varepsilon_i = E . \quad (\text{II.162})$$

(Da die zweite Summe nicht mit den tatsächlichen Einteilchen-Energien, sondern mit den mittleren Intervallenergien gebildet wird, kann der Wert E auf der rechten Seite der Gl. (II.162) nicht exakt mit der ursprünglichen Systemenergie E übereinstimmen, sondern wird um einen kleinen Wert ΔE davon abweichen. Die Intervalleinteilung muß so fein bleiben, daß diese Abweichung für alle Konfigurationen $\{n_i\}$ bedeutungslos bleibt. Insofern entspricht die Grobkörnung des quantenmechanischen Spektrums der “endlichen Schalendicke”, die schon im Rahmen der klassischen Statistik in Abschnitt I.1 verwendet wurde.)

Bezeichnet nun $\omega(\{n_i\})$ die Anzahl der Mikrozustände, die zu der gegebenen Konfiguration $\{n_i\}$ gehören, so ergibt sich die Gesamtzahl der akzessiblen Mikrozustände als Summe dieser Anzahlen für alle Konfigurationen, die mit den “Nebenbedingungen” (II.161) und (II.162) verträglich sind:

$$\Omega(E, V, N) = \sum'_{\{n_i\}} \omega(\{n_i\}) ; \quad (\text{II.163})$$

dabei deutet der Strich am Summenzeichen das Einhalten der Nebenbedingungen an.

Das Gewicht $\omega(\{n_i\})$ einer Konfiguration $\{n_i\}$ ist abhängig von der jeweiligen Statistik:

- Da Bosonen jeden der g_i Zustände mit der Energie ε_i beliebig häufig besetzen können, entspricht die zufällige Auswahl der zu besetzenden Zustände in der Sprache der Kombinatorik dem “Ziehen *mit* Wiederholung”. Da weiterhin eine Vertauschung von Teilchen aus verschiedenen Intervallen keine neue Konfiguration liefert, das Gesamtgewicht sich also multiplikativ aus den Gewichten für die einzelnen Intervalle zusammensetzt, ergibt sich für die Bose–Einstein-Statistik der Ausdruck

$$\omega_{\text{BE}}(\{n_i\}) = \prod_i \binom{n_i + g_i - 1}{n_i} = \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!}. \quad (\text{II.164})$$

- Im Falle von Fermionen kann jeder Zustand höchstens einfach besetzt werden. Daher ist hier $n_i \leq g_i$; die Auswahl der zu besetzenden Zustände entspricht dem “Ziehen *ohne* Wiederholung”. Für die Fermi–Dirac-Statistik gilt daher

$$\omega_{\text{FD}}(\{n_i\}) = \prod_i \binom{g_i}{n_i} = \prod_i \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!}. \quad (\text{II.165})$$

- Im klassischen Fall unterscheidbarer Teilchen gibt es zunächst $g_i^{n_i}$ Möglichkeiten, um die n_i Teilchen des i -ten Intervalls auf die g_i Zustände mit der Energie ε_i zu verteilen. Weiterhin gibt es $\frac{N!}{n_1! n_2! \dots}$ verschiedene Konfigurationen, die durch Vertauschung von Teilchen aus verschiedenen Intervallen entstehen. Berücksichtigt man noch den üblichen Korrekturfaktor $1/N!$, so erhält man für die Maxwell–Boltzmann-Statistik die Gewichte

$$\omega_{\text{MB}}(\{n_i\}) = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}. \quad (\text{II.166})$$

In allen drei Fällen lautet die Entropie des Gases dann gemäß Gl. (II.163)

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= k_{\text{B}} \ln \Omega(E, V, N) \\ &= k_{\text{B}} \ln \sum'_{\{n_i\}} \omega(\{n_i\}). \end{aligned} \quad (\text{II.167})$$

Man benutzt nun die für die statistische Physik typische Maximumsnäherung, die auch bereits in Abschnitt I.3 bei der Einführung des Temperaturbegriffes oder in Abschnitt I.5 bei der Begründung des Ausdrucks (I.101) für die Freie Energie herangezogen wurde: Die Verteilung der Größe der Summanden in der Summe (II.163) wird bei hinreichend großen Teilchenzahlen derart scharf, daß der Logarithmus der Summe (in Verbindung mit der Stirling-Näherung!) durch den Logarithmus des maximalen Summanden ersetzt werden kann. Daher hat man

$$S(E, V, N) \approx k_{\text{B}} \ln \omega(\{n_i^*\}), \quad (\text{II.168})$$

wobei $\{n_i^*\}$ die Konfiguration mit dem maximalen Gewicht bezeichnet.

Die weitere Aufgabe besteht also nun darin, für jede der drei Statistiken diejenige Konfiguration der Besetzungszahlen zu finden, die das jeweilige Gewicht unter Einhaltung der Nebenbedingungen (II.161) und (II.162) maximiert. Die Lösung einer solchen Extremwertaufgabe mit Nebenbedingungen gelingt mit Hilfe der Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren:

- Es sei $g : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ eine glatte Funktion. Eine Extremstelle dieser Funktion findet man bekanntlich durch Nullsetzen ihres Gradienten,

$$\nabla g = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{\partial g}{\partial x_i} = 0 \quad \text{für } i = 1, \dots, n. \quad (\text{II.169})$$

Denn für jedes $dx = (dx_1, \dots, dx_n)^t$ ist dann $dg = \nabla g \cdot dx = 0$, so daß g unter einer beliebigen Variation seiner Argumente stationär bleibt.

Die Argumente x der Funktion g sollen nun jedoch dadurch eingeschränkt werden, daß sie den m unabhängigen Nebenbedingungen

$$f_j(x) = 0 \quad ; \quad j = 1, \dots, m \quad (m < n) \quad (\text{II.170})$$

gehörchen; dabei bedeutet Unabhängigkeit, daß die Gradienten dieser Funktionen voneinander linear unabhängig sind.

Durch die Einhaltung dieser m Nebenbedingungen wird das Argument x von g auf eine $n-m$ -dimensionale "Untermannigfaltigkeit" \mathcal{M} des \mathbb{R}^n gezwungen. Die Gradienten der m Funktionen f_j spannen in jedem Punkt x den m -dimensionalen Normalraum an \mathcal{M} auf. Da nun x aufgrund der Nebenbedingungen nur *tangential* zu \mathcal{M} variiert werden darf — sonst würde bei einer solchen Variation die Untermannigfaltigkeit \mathcal{M} ja verlassen werden —, wird ein Extremwert der auf \mathcal{M} eingeschränkten Funktion g durch das Verschwinden *nur* der Tangentialkomponente ihres Gradienten charakterisiert; die Normalkomponente des Gradienten muß dagegen *nicht* verschwinden. Da der Normalraum gerade von den Gradienten der Funktionen f_j aufgespannt wird, lautet die Bedingung für ein Extremum von g "mit Nebenbedingungen" anstelle von Gl. (II.169) nun

$$\nabla g = \sum_{j=1}^m \lambda_j \nabla f_j, \quad (\text{II.171})$$

wobei die in diesem Ansatz auftauchenden Koeffizienten λ_j als Langrange-Multiplikatoren bezeichnet werden. Denn wenn der Gradient von g als Linearkombination der Basisvektoren des Normalraums vollständig im Normalraum an \mathcal{M} liegt, besitzt er keine Tangentialkomponente; g bleibt also unter mit den Nebenbedingungen verträglichen Variationen stationär: Für jedes Differential dx erhält man mit $\nabla g \cdot dx = dg$ zunächst

$$dg = \sum_{j=1}^m \lambda_j \nabla f_j \cdot dx; \quad (\text{II.172})$$

ist dx insbesondere “mit den Zwangsbedingungen verträglich”, also tangential zu \mathcal{M} , so verschwinden alle Skalarprodukte auf der rechten Seite dieser Gleichung. Folglich erhält man für eine solche “erlaubte” Variation wieder die bekannte Stationaritätsbedingung

$$dg = 0. \quad (\text{II.173})$$

Diese geometrische Sichtweise verdeutlicht zudem eine rechentechnisch sehr bequeme Tatsache: Die differentielle Beziehung (II.172) gilt für *jedes* Differential $dx = (dx_1, \dots, dx_n)^t$, nicht nur für die Tangentialvektoren an \mathcal{M} , so daß bei Verwendung von Lagrange-Multiplikatoren die einzelnen Inkremente dx_i trotz der Zwangsbedingungen als *unabhängig* voneinander angesehen werden dürfen.

Bezeichnet man jetzt den Lagrange-Multiplikator für die “Teilchenzahl”-Nebenbedingung (II.161) als α und den für die “Energie”-Nebenbedingung (II.162) als β , und benutzt außerdem die in der Physik für Variationsaufgaben übliche δ -Schreibweise, so übersetzt sich die “geometrische” Extremwertgleichung (II.172) für die Bestimmung der maximierenden Konfiguration $\{n_i^*\}$ in

$$\delta \ln \omega(\{n_i\}) - \left[\alpha \sum_i \delta n_i + \beta \sum_i \varepsilon_i \delta n_i \right] = 0. \quad (\text{II.174})$$

Vor der Durchführung der Variation soll zunächst der Ausdruck für $\ln \omega(\{n_i\})$ mit Hilfe der Stirling-Näherung (I.25) in eine bequeme Form gebracht werden. Genau hier geht die “Grobkörnung” des Spektrums ein, da sie garantiert, daß die einzelnen Besetzungszahlen n_i und die Multiplizitäten g_i groß im Vergleich zu 1 sind!

- Im Falle der Bose–Einstein-Statistik erhält man aus Gl. (II.164)

$$\begin{aligned} \ln \omega(\{n_i\}) &= \sum_i \left[\ln(n_i + g_i - 1)! - \ln n_i! - \ln(g_i - 1)! \right] \\ &\approx \sum_i \left[(n_i + g_i - 1) \ln(n_i + g_i - 1) - n_i \ln n_i - (g_i - 1) \ln(g_i - 1) \right. \\ &\quad \left. - (n_i + g_i - 1) \quad + n_i \quad + (g_i - 1) \right] \\ &\approx \sum_i \left[n_i \ln \left(1 + \frac{g_i}{n_i} \right) + g_i \ln \left(\frac{n_i}{g_i} + 1 \right) \right], \end{aligned} \quad (\text{II.175})$$

wobei im zweiten Schritt die Stirling-Formel (also $\ln n! \approx n \ln n - n$ für große n) und im dritten nochmals $g_i \gg 1$ ausgenutzt wurde.

- Für die Fermi–Dirac-Statistik liefert Gl. (II.165) auf gleiche Weise

$$\ln \omega(\{n_i\}) = \sum_i \left[\ln g_i! - \ln n_i! - \ln(g_i - n_i)! \right]$$

$$\begin{aligned}
&\approx \sum_i \left[g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln(g_i - n_i) \right. \\
&\quad \left. -g_i \quad + n_i \quad + (g_i - n_i) \right] \\
&= \sum_i \left[n_i \ln \left(\frac{g_i}{n_i} - 1 \right) - g_i \ln \left(1 - \frac{n_i}{g_i} \right) \right]. \tag{II.176}
\end{aligned}$$

- Schließlich folgt aus Gl. (II.166) für die Maxwell–Boltzmann-Statistik der Ausdruck

$$\begin{aligned}
\ln \omega(\{n_i\}) &\approx \sum_i \left[n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i \right] \\
&= \sum_i \left[n_i \ln \frac{g_i}{n_i} + n_i \right]. \tag{II.177}
\end{aligned}$$

Definiert man zur Charakterisierung der drei Statistiken die Größe

$$a = \begin{cases} -1 & \text{(BE)} \\ +1 & \text{(FD)} \\ 0 & \text{(MB)} \end{cases}, \tag{II.178}$$

so lassen sich diese drei Resultate in kompakter Form zu

$$\ln \omega(\{n_i\}) = \sum_i \left[n_i \ln \left(\frac{g_i}{n_i} - a \right) - a g_i \ln \left(1 - a \frac{n_i}{g_i} \right) \left[+ n_i \right] \right] \tag{II.179}$$

zusammenfassen, wobei das Symbol $[+ n_i]$ hier und im folgenden ausdrücken soll, daß der Term $+n_i$ nur im Maxwell–Boltzmann-Fall auftaucht.

Die Variation dieses Ausdrucks ergibt nun

$$\begin{aligned}
\delta \ln \omega(\{n_i\}) &= \sum_i \left[\ln \left(\frac{g_i}{n_i} - a \right) + \frac{n_i}{\frac{g_i}{n_i} - a} \left(-\frac{g_i}{n_i^2} \right) - \frac{a g_i}{1 - a \frac{n_i}{g_i}} \left(-\frac{a}{g_i} \right) \left[+ 1 \right] \right] \delta n_i \\
&= \sum_i \ln \left(\frac{g_i}{n_i} - a \right) \delta n_i, \tag{II.180}
\end{aligned}$$

so daß die Gleichung (II.174) für die Bestimmung der maximierenden Konfiguration $\{n_i^*\}$ schließlich die einfache Gestalt

$$\sum_i \left[\ln \left(\frac{g_i}{n_i} - a \right) - \alpha - \beta \varepsilon_i \right]_{n_i=n_i^*} \delta n_i = 0 \tag{II.181}$$

annimmt. Aufgrund der effektiven Unabhängigkeit der δn_i — die im Sinne der Bemerkungen im Anschluß an Gl. (II.172) durch die Verwendung der Lagrange-Multiplikatoren garantiert wird — folgt daraus

$$\ln \left(\frac{g_i}{n_i^*} - a \right) = \beta \varepsilon_i + \alpha \tag{II.182}$$

für alle Intervalle i , also

$$\frac{g_i}{n_i^*} - a = \exp(\beta\varepsilon_i + \alpha), \quad (\text{II.183})$$

und schließlich das gesuchte Resultat

$$\frac{n_i^*}{g_i} = \frac{1}{\exp(\beta\varepsilon_i + \alpha) + a}. \quad (\text{II.184})$$

Da g_i den Entartungsgrad des Niveaus mit der Energie ε_i bezeichnet, ist n_i^*/g_i gerade diejenige Besetzungszahl eines einzelnen Zustandes mit der Energie ε_i , die zu der Konfiguration mit dem maximalen statistischen Gewicht gehört — kurz: die *wahrscheinlichste* Besetzungszahl.

Es bleibt nun noch die physikalische Bedeutung der beiden Lagrange-Multiplikatoren α und β zu bestimmen. Das gelingt mit Hilfe der Entropie, die in der Maximumsnäherung unter Verwendung des Ausdrucks (II.179) sofort angegeben werden kann:

$$\begin{aligned} \frac{S}{k_B} &\approx \ln \omega(\{n_i^*\}) \\ &= \sum_i \left[n_i^* \ln \left(\frac{g_i}{n_i^*} - a \right) - a g_i \ln \left(1 - a \frac{n_i^*}{g_i} \right) \left[+ n_i^* \right] \right] \\ &= \sum_i \left[n_i^* (\beta\varepsilon_i + \alpha) + a g_i \ln \left(\frac{1}{1 - a \frac{n_i^*}{g_i}} \right) \left[+ n_i^* \right] \right]. \end{aligned} \quad (\text{II.185})$$

Hier wurde bereits die Beziehung (II.183) ausgenutzt; außerdem gilt

$$\begin{aligned} \frac{1}{1 - a \frac{n_i^*}{g_i}} &= 1 + \frac{a \frac{n_i^*}{g_i}}{1 - a \frac{n_i^*}{g_i}} \\ &= 1 + \frac{a}{\frac{g_i}{n_i^*} - a} \\ &= 1 + a \exp(-\beta\varepsilon_i - \alpha). \end{aligned} \quad (\text{II.186})$$

Mit Hilfe der Nebenbedingungen (II.161) und (II.162) kann die Summation nun teilweise ausgeführt werden; man findet so

$$\frac{S}{k_B} = \beta E + \alpha N + a \sum_i g_i \ln (1 + a e^{-\beta\varepsilon_i - \alpha}) \left[+ N \right]. \quad (\text{II.187})$$

Es ist bemerkenswert, daß für ein Maxwell–Boltzmann-Gas die genaue Form des Einteilchen-Spektrums keine Rolle spielt; in diesem (klassischen) Fall hat man einfach

$$\frac{S}{k_B} - \beta E - \alpha N = N. \quad (\text{II.188})$$

Diese Beziehung für die mikrokanonische Entropie erinnert an die aus Gl. (I.79) bekannte thermodynamische Identität $E = TS - pV + \mu N$, aus der sich sofort

$$\frac{S}{k_B} - \frac{E}{k_B T} + \frac{\mu N}{k_B T} = \frac{pV}{k_B T} \quad (\text{II.189})$$

ergibt. Da weiterhin ein klassisches ideales Gas der Zustandsgleichung

$$\frac{pV}{k_B T} = N \quad (\text{II.190})$$

gehört, erlaubt der Vergleich der beiden Gleichungen (II.188) und (II.189) nun die Festlegungen

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad \text{und} \quad \alpha = -\frac{\mu}{k_B T}; \quad (\text{II.191})$$

der Lagrange-Multiplikator für die Energiebedingung (II.162) wird also — nicht ganz unerwartet — durch die Temperatur, der für die Teilchenzahlbedingung (II.161) durch das chemische Potential bestimmt.

Diese Identifizierung der Lagrange-Multiplikatoren gilt natürlich auch für die beiden quantenmechanischen Statistiken. Man erhält daher aus den Gln. (II.187) und (II.189) nun die Zustandsgleichung für ideale Bose- oder Fermigase im Rahmen des mikrokanonischen Ensembles in der Form

$$\frac{pV}{k_B T} = a \sum_i g_i \ln(1 + ae^{-\beta \varepsilon_i - \alpha}), \quad (\text{II.192})$$

wobei α und β durch Gl. (II.191) mit den phänomenologischen Größen T und μ verbunden werden. Im Unterschied zum Maxwell-Boltzmann-Fall geht in diese Zustandsgleichungen das jeweils vorliegende Einteilchen-Spektrum ein.

Die konkrete Berechnung der Lagrange-Parameter ist nicht ganz einfach: Die Nebenbedingung (II.161) erhält mit dem Resultat (II.184) für die wahrscheinlichsten Besetzungszahlen n_i^* die Form

$$N = \sum_i \frac{g_i}{\exp(\beta \varepsilon_i + \alpha) + a}; \quad (\text{II.193})$$

die Bedingung (II.162) wird zu

$$E = \sum_i \frac{g_i \varepsilon_i}{\exp(\beta \varepsilon_i + \alpha) + a}. \quad (\text{II.194})$$

Die linken Seiten dieser beiden Gleichungen sind vorgegeben; auf den rechten müssen also α und β so eingestellt werden, daß beide Summen den jeweils richtigen Wert ergeben!

II.7 Das ideale Gas im kanonischen und großkanonischen Ensemble

Während im mikrokanonischen Ensemble das chemische Potential (α) und die Temperatur (β) als Lagrange-Multiplikatoren auftreten, wird im kanonischen Ensemble die Temperatur als Gleichgewichtsparameter vorgegeben. Ausgangspunkt einer kanonischen Behandlung ist die kanonische N -Teilchen-Zustandssumme

$$Z_N(V, T) = \sum_E e^{-\beta E}, \quad (\text{II.195})$$

wobei diese Summe über alle Energieeigenwerte E des N -Teilchen-Systems läuft. Betrachtet man nun ein ideales Gas mit Einteilchen-Energien ε_i — wobei hier wirklich die tatsächlichen Eigenwerte ε_i auftreten, nicht ihre in Abschnitt II.6 benutzten grobkörnigen Abkömmlinge — und zugehörigen Besetzungszahlkonfigurationen $\{n_i\}$, so unterliegen diese Konfigurationen zwar wie auch im mikrokanonischen Fall der Einschränkung

$$\sum_i n_i = N, \quad (\text{II.196})$$

aber die Gesamtenergie

$$\sum_i n_i \varepsilon_i = E \quad (\text{II.197})$$

wird *nicht* mehr festgehalten. Daher erhält die kanonische Zustandssumme (II.195) die Gestalt

$$Z_N(V, T) = \sum'_{\{n_i\}} W(\{n_i\}) e^{-\beta \sum_i n_i \varepsilon_i}, \quad (\text{II.198})$$

wobei die Konfigurationen $\{n_i\}$, die zu dieser Summe beitragen, *nur* durch die Teilchenzahlbedingung (II.196) eingeschränkt werden; diese Einschränkung wird durch den Strich an dem Summenzeichen angedeutet. Das statistische Gewicht $W(\{n_i\})$ einer im Sinne der Nebenbedingung (II.196) zulässigen Konfiguration lautet gemäß der Gl. (II.115) für die Bose–Einstein-Statistik einfach

$$W_{\text{BE}}(\{n_i\}) = 1. \quad (\text{II.199})$$

Im Falle der Fermi–Dirac-Statistik darf kein Zustand mehrfach besetzt werden, also

$$W_{\text{FD}}(\{n_i\}) = \begin{cases} 1 & , \quad \text{alle } n_i = 0 \text{ oder } 1 \\ 0 & , \quad \text{sonst} \end{cases}, \quad (\text{II.200})$$

und für die Maxwell–Boltzmann-Statistik hat man den üblichen “korrigierten Multinomialkoeffizienten”,

$$W_{\text{MB}}(\{n_i\}) = \prod_i \frac{1}{n_i!}. \quad (\text{II.201})$$

Für klassische Teilchen, die der Maxwell–Boltzmann-Statistik gehorchen, kann nun die kanonische Zustandssumme leicht ausgewertet werden. Einsetzen der Gewichte (II.201) in Gl. (II.198) liefert zunächst

$$Z_N(V, T) = \sum'_{\{n_i\}} \left[\left(\prod_i \frac{1}{n_i!} \right) \prod_i (e^{-\beta\varepsilon_i})^{n_i} \right]. \quad (\text{II.202})$$

An dieser Stelle kann der “Multinomialsatz”, also die Verallgemeinerung des Binomialsatzes auf Potenzen von Summen mit mehr als zwei Summanden, benutzt werden. Es gilt nämlich

$$(x_1 + x_2 + \dots)^N = \sum'_{\{n_i\}} \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} x_1^{n_1} x_2^{n_2} \dots, \quad (\text{II.203})$$

wobei die Summe der Exponenten n_i genau der “Teilchenzahl”-Bedingung (II.196) unterliegt, da jede der N Klammern auf der linken Seite beim Ausmultiplizieren genau einen Faktor zu jedem der Terme auf der rechten Seite beitragen muß. Mit $x_i = e^{-\beta\varepsilon_i}$ findet man daher sofort

$$\begin{aligned} Z_N(V, T) &= \frac{1}{N!} \sum'_{\{n_i\}} \left[\frac{N!}{\prod_i n_i!} \prod_i (e^{-\beta\varepsilon_i})^{n_i} \right] \\ &= \frac{1}{N!} \left[\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} \right]^N \\ &= \frac{1}{N!} [Z_1(V, T)]^N, \end{aligned} \quad (\text{II.204})$$

wobei hier in der zweiten Zeile genau die Einteilchen-Zustandssumme $Z_1(V, T)$ auftaucht. Für ein ideales Maxwell–Boltzmann-System ist also die N -Teilchen-Zustandssumme einfach die um den Faktor $1/N!$ korrigierte N -te Potenz von $Z_1(V, T)$.

Zur Übung soll diese (aus Gl. (II.67) bereits bekannte) Einteilchen-Zustandssumme hier noch einmal berechnet werden, nun jedoch mit Hilfe der energieabhängigen Zustandsdichte: Die Anzahl $N(p)$ der Zustände, deren Impuls kleiner ist als p , ergibt sich aus dem durch h^3 dividierten Phasenraumvolumen,

$$N(p) = \frac{V}{h^3} \frac{4}{3} \pi p^3; \quad (\text{II.205})$$

die Anzahl der Zustände mit Impulsen zwischen p und $p + dp$ ist also

$$dN(p) = \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 dp. \quad (\text{II.206})$$

Da weiter $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ für nichtrelativistische freie Teilchen, folgt

$$d\varepsilon = \frac{p}{m} dp = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} dp; \quad (\text{II.207})$$

daraus ergibt sich die gesuchte energieabhängige Zustandsdichte $g(\varepsilon)$ nun zu

$$\begin{aligned} g(\varepsilon) d\varepsilon &= \frac{V}{h^3} 4\pi 2m\varepsilon \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} d\varepsilon \\ &= \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon . \end{aligned} \quad (\text{II.208})$$

Wandelt man $Z_1(V, T)$ mit Hilfe dieser Dichte in ein Integral um, findet man

$$\begin{aligned} Z_1(V, T) &= \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} \rightarrow \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^{1/2} e^{-\beta\varepsilon} \\ &= \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \beta^{-3/2} \Gamma(3/2) \\ &= \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \\ &= \frac{V}{\lambda^3} , \end{aligned} \quad (\text{II.209})$$

wobei der bekannte Funktionswert $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$ benutzt und das Resultat wie gewohnt durch die thermische Wellenlänge (II.59) ausgedrückt wurde. Man erhält auf diese Weise das ‘klassische’ Resultat (I.107) zurück, das auch in Abschnitt II.6 im klassischen Grenzfall aus der Dichtematrix gefunden wurde, nämlich

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N . \quad (\text{II.210})$$

Damit kann auch die großkanonische Zustandssumme des idealen Maxwell–Boltzmann-Gases sofort angegeben werden. Die schon aus Gl. (II.37) bekannte Umformung

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(z, V, T) &= \text{tr} e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})} \\ &= \sum_{N, E_N} e^{-\beta(E_N - \mu N)} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \sum_{E_N} e^{-\beta E_N} \end{aligned} \quad (\text{II.211})$$

führt mit den N -Teilchen-Energien E_N und der Fugazität $z = e^{\beta\mu}$ auf die Reihe

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(z, V, T) &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(V, T) \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{zV}{\lambda^3} \right)^N \\ &= \exp\left(\frac{zV}{\lambda^3} \right) , \end{aligned} \quad (\text{II.212})$$

so daß für ideale klassische Teilchen sowohl die kanonische als auch die großkanonische Statistik leicht ausgewertet werden kann, indem die benötigten partiellen Ableitungen der Zustandssummen (II.210) und (II.212) gebildet werden.

Für ideale Bosonen oder Fermionen kann dagegen die kanonische N -Teilchen-Zustandssumme

$$Z_N(V, T) = \sum'_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_i n_i \varepsilon_i} \quad (\text{II.213})$$

nicht mehr elementar berechnet werden, da hier die bei der Summation einzuhaltende Nebenbedingung der konstanten Teilchenzahl (II.196) erhebliche technische Schwierigkeiten aufwirft. Das großkanonische Ensemble, in dem diese Nebenbedingung per Konstruktion wegfällt, ist daher *viel* einfacher: Man hat nun

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(z, V, T) &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum'_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_i n_i \varepsilon_i} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum'_{\{n_i\}} \prod_i (ze^{-\beta \varepsilon_i})^{n_i} . \end{aligned} \quad (\text{II.214})$$

Zwar ist hier die innere Summe $\sum'_{\{n_i\}} \dots$ mit der Einschränkung $\sum_i n_i = N$ für festes N auszuführen, die nachfolgende Summe $\sum_{N=0}^{\infty} \dots$, die dafür sorgt, daß N jeden beliebigen Wert annehmen kann, hebt diese Einschränkung jedoch wieder auf. In der Doppelsumme sind daher *alle* bosonischen bzw. fermionischen Konfigurationen zugelassen, so daß nun die einzelnen Besetzungszahlen n_i *unabhängig* voneinander laufen. Die großkanonische Zustandssumme entspricht daher für Bosonen ($n_i = 0, 1, 2, \dots$) einem Produkt von unendlichen geometrischen Reihen, für Fermionen ($n_i = 0, 1$) einem Produkt von Summen mit nur zwei Summanden:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(z, V, T) &= \prod_i \sum_{n_i} (ze^{-\beta \varepsilon_i})^{n_i} \\ &= \begin{cases} \prod_i \frac{1}{1 - ze^{-\beta \varepsilon_i}} & (\text{BE}) \\ \prod_i (1 + ze^{-\beta \varepsilon_i}) & (\text{FD}) \end{cases} . \end{aligned} \quad (\text{II.215})$$

Nun gilt für den Logarithmus der großkanonischen Zustandssumme die bereits in Abschnitt I.6 mit Hilfe der thermodynamischen Identität hergeleitete Beziehung (I.147), also

$$\ln \mathcal{Z} = \frac{pV}{k_B T} .$$

Durch Einsetzen des großkanonischen Resultates (II.215) erhält man aus diesem Zusammenhang sofort die Zustandsgleichung für ideale Quantengase:

$$\frac{pV}{k_B T} = \mp \sum_i \ln(1 \mp ze^{-\beta \varepsilon_i}) , \quad (\text{II.216})$$

wobei das obere (untere) Vorzeichen für Bosonen (Fermionen) gilt. Benutzt man hier erneut den in Gl. (II.178) eingeführten Parameter a zur Unterscheidung der verschiedenen Statistiken, hat man schließlich

$$\frac{pV}{k_B T} = \frac{1}{a} \sum_i \ln(1 + aze^{-\beta\varepsilon_i}) , \quad (\text{II.217})$$

was genau dem mikrokanonischen Ausdruck (II.192) entspricht. Es muß jedoch betont werden, daß die Herleitung der Zustandsgleichung im mikrokanonischen Ensemble erhebliche Näherungen voraussetzte — die ‘‘Grobkörnung’’ des Spektrums und die Maximumnäherung für die Entropie in Verbindung mit der Stirling-Approximation —, wogegen die großkanonische Zustandssumme (II.215) ohne jede Näherung gefunden werden konnte, also *exakt* ist!

- Der Ausdruck (II.217) enthält auch den Fall der Maxwell–Boltzmann-Statistik, nämlich als Grenzfall für $a \rightarrow 0$: Durch Taylor-Entwicklung der rechten Seite erhält man den Grenzwert

$$\frac{pV}{k_B T} \rightarrow \sum_i ze^{-\beta\varepsilon_i} = zZ_1(V, T) . \quad (\text{II.218})$$

Andererseits gilt gemäß Gl. (II.212) und Gl. (II.67) für Maxwell–Boltzmann-Teilchen die Beziehung

$$\ln \mathcal{Z} = z \frac{V}{\lambda^3} = zZ_1(V, T) , \quad (\text{II.219})$$

so daß dieser Grenzwert (II.218) in der Tat die Maxwell–Boltzmann-Statistik beschreibt.

Da die großkanonische Zustandssumme

$$\mathcal{Z}(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum'_{\{n_i\}} W(\{n_i\}) e^{-\beta \sum n_i \varepsilon_i} \quad (\text{II.220})$$

für jede der Statistiken aus den großkanonischen Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten der jeweils zulässigen Konfigurationen gebildet wird, können die physikalisch relevanten Erwartungswerte ähnlich wie im kanonischen Fall durch geeignete partielle Ableitungen aus der Zustandssumme gewonnen werden, wobei zur konkreten Berechnung dieser Ableitungen die Darstellung (II.217) verwendet wird. So erhält man etwa den Erwartungswert für die Gesamtteilchenzahl, die im großkanonischen Ensemble ja fluktuiert, durch eine partielle Ableitung nach der Fugazität:

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N z^N \sum'_{\{n_i\}} W(\{n_i\}) e^{-\beta \sum n_i \varepsilon_i}}{\sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum'_{\{n_i\}} W(\{n_i\}) e^{-\beta \sum n_i \varepsilon_i}} \\ &= z \left(\frac{\partial}{\partial z} \ln \mathcal{Z} \right)_{V, T} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{a} \sum_i \frac{aze^{-\beta\varepsilon_i}}{1 + aze^{-\beta\varepsilon_i}} \\
&= \sum_i \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon_i} + a}. \tag{II.221}
\end{aligned}$$

Nach dem gleichen Muster ergibt sich der großkanonische Erwartungswert für die Gesamtenergie zu

$$\begin{aligned}
\langle E \rangle &= -\frac{\partial}{\partial\beta} (\ln \mathcal{Z})_{z,V} \\
&= \frac{1}{a} \sum_i \frac{az\varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i}}{1 + aze^{-\beta\varepsilon_i}} \\
&= \sum_i \frac{\varepsilon_i}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon_i} + a}, \tag{II.222}
\end{aligned}$$

und die großkanonischen Erwartungswerte für die Besetzungszahlen der einzelnen Zustände lauten

$$\begin{aligned}
\langle n_i \rangle &= -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \varepsilon_i} \right)_{V,T, \text{ alle } \varepsilon_j \text{ mit } j \neq i} \\
&= \frac{1}{a} \frac{aze^{-\beta\varepsilon_i}}{1 + aze^{-\beta\varepsilon_i}} \\
&= \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon_i} + a} \\
&= \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}\right) + a}. \tag{II.223}
\end{aligned}$$

Damit gelten für die mittlere Teilchenzahl (II.221) und die mittlere Energie (II.222) die unmittelbar einsichtigen Beziehungen

$$\langle N \rangle = \sum_i \langle n_i \rangle \tag{II.224}$$

$$\langle E \rangle = \sum_i \varepsilon_i \langle n_i \rangle, \tag{II.225}$$

die als “schwache” Varianten der mikrokanonischen strikten Zwangsbedingungen (II.161) und (II.162) angesehen werden können.

Das großkanonische Resultat (II.223) für die mittleren Besetzungszahlen besitzt die gleiche Form wie sein mikrokanonisches Gegenstück (II.184). Es besteht jedoch ein konzeptioneller Unterschied: Im Rahmen des mikrokanonischen Ensembles wurden die *wahrscheinlichsten* Besetzungszahlen berechnet, im Rahmen des großkanonischen die *Erwartungswerte*. Die durch den Vergleich der Ausdrücke (II.184) und (II.223) sichtbar werdende “Äquivalenz” der verschiedenen Ensembles wird daher erneut durch die makroskopische Größe der thermodynamischen Systeme bedingt. Für große N werden die zugrundeliegenden Wahrscheinlichkeitsverteilungen nämlich derart scharf, daß die Unterscheidung von “wahrscheinlichstem Wert” und “Mittelwert” unwesentlich wird.

II.8 Statistische Eigenschaften der Besetzungszahlen

Die unter Verwendung des großkanonischen Ensembles *ohne jede Näherung* hergeleitete Verteilungsfunktion für die mittlere Besetzungszahl eines Einteilchen-Zustandes mit der Energie ε ,

$$\langle n_\varepsilon \rangle = \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} + a} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + a}, \quad (\text{II.226})$$

ist von herausragender Bedeutung für praktische alle Anwendungen der Quantenstatistik. Während für hinreichend hochenergetische (und daher nur schwach besetzte) Zustände, nämlich für $\varepsilon - \mu \gg k_B T$, die Besetzungszahlen für die Bose–Einstein-Statistik ($a = -1$) und für die Fermi–Dirac-Statistik ($a = +1$) gemäß der Näherung

$$\langle n_\varepsilon \rangle \approx \exp\left(-\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) \propto e^{-\varepsilon/k_B T} \quad (\text{II.227})$$

in die der klassischen Maxwell–Boltzmann-Statistik ($a = 0$) übergehen, werden bei tiefen Temperaturen die charakteristischen Unterschiede zwischen Bosonen und Fermionen deutlich:

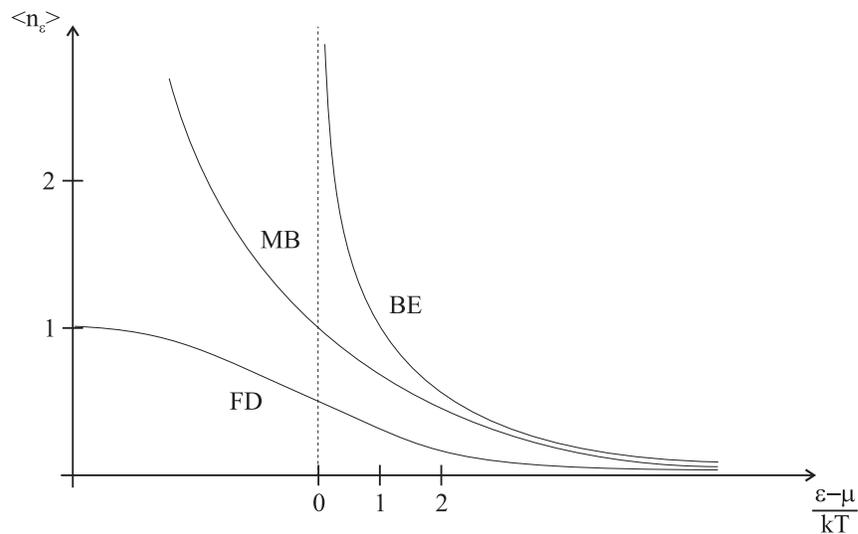


Abbildung II.3: Mittlere Besetzungszahlen im großkanonischen Ensemble: Für die Fermi–Dirac-Statistik (FD) fällt die Verteilungsfunktion (II.226) in einem Bereich von der Ordnung $\mathcal{O}(k_B T)$ um das chemische Potential μ herum von Werten nahe Eins auf Null ab. Für die Bose–Einstein-Statistik (BE) bleibt μ stets unterhalb der Grundzustandsenergie ε_0 ; für $\mu \nearrow \varepsilon_0$ wird die Besetzung des Grundzustandes sehr groß. Für Zustände mit hohen Energien, die nur schwach besetzt sind, gehen beide quantenmechanische Statistiken in die klassische Maxwell–Boltzmann-Statistik (MB) über.

- Im Falle der Fermi–Dirac–Statistik gilt $\langle n_\varepsilon \rangle \leq 1$, da jeder Zustand mit höchstens einem einzigen Teilchen besetzt werden kann. (Verschiedene Spineinstellungen werden hier als verschiedene Zustände angesehen.) Zustände, deren Energie um deutlich mehr als das “thermische Energieäquivalent” $k_B T$ unterhalb des chemischen Potentials liegen, sind praktisch vollständig besetzt,

$$\langle n_\varepsilon \rangle \rightarrow 1 \quad \text{für } \varepsilon < \mu \text{ und } |\varepsilon - \mu| \gg k_B T ; \quad (\text{II.228})$$

Zustände mit einer Energie um deutlich mehr als $k_B T$ oberhalb von μ bleiben praktisch leer,

$$\langle n_\varepsilon \rangle \rightarrow 0 \quad \text{für } \varepsilon > \mu \text{ und } |\varepsilon - \mu| \gg k_B T . \quad (\text{II.229})$$

Die Fermi-Verteilungsfunktion entspricht daher bei tiefen Temperaturen einer Stufenfunktion, die nur in einem Bereich von der Größenordnung $\mathcal{O}(k_B T)$ um das chemische Potential herum “aufgeweicht” ist.

- Im Falle der Bose–Einstein–Statistik gilt offenbar $\mu < \varepsilon$ für alle Einteilchen-Niveaus ε , da andernfalls negative Besetzungszahlen auftauchen müßten. Damit muß das chemische Potential für Bosonen immer unterhalb des Grundzustands-Niveaus ε_0 liegen. Für den Fall, daß sich das chemische Potential von unten an die Grundzustandsenergie anschmiegt, also für $\mu \nearrow \varepsilon_0$, wird die Besetzung $\langle n_0 \rangle$ des Grundzustandes “makroskopisch groß”; dieses Phänomen tritt bei der Bose–Einstein–Kondensation auf.

Bereits in Gl. (II.223) wurde benutzt, daß die Erwartungswerte der großkanonischen Besetzungszahlen durch Ableiten der großkanonischen Zustandssumme nach den Einteilchen-Energien erhalten werden,

$$\begin{aligned} \langle n_{\varepsilon_i} \rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \varepsilon_i} \right)_{V,T, \text{ alle } \varepsilon_j \text{ mit } j \neq i} \\ &= -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \varepsilon_i} \right)_{V,T, \text{ alle } \varepsilon_j \text{ mit } j \neq i} . \end{aligned} \quad (\text{II.230})$$

Führt man die gleiche Ableitungsoperation nun *zweimal* durch, erhält man die zugehörigen Varianzen, also die mittleren Schwankungsquadrate der Besetzungszahlen:

$$\begin{aligned} &\left[\left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \right)^2 \ln \mathcal{Z} \right]_{V,T, \text{ alle } \varepsilon_j \text{ mit } j \neq i} \\ &= \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \right) \frac{1}{\mathcal{Z}} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \varepsilon_i} \right) \Big|_{V,T, \text{ alle } \varepsilon_j \text{ mit } j \neq i} \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \right)^2 \mathcal{Z} - \frac{1}{\mathcal{Z}^2} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \varepsilon_i} \right)^2 \\ &= \langle n_{\varepsilon_i}^2 \rangle - \langle n_{\varepsilon_i} \rangle^2 . \end{aligned} \quad (\text{II.231})$$

Es gilt daher

$$\langle n_{\varepsilon_i}^2 \rangle - \langle n_{\varepsilon_i} \rangle^2 = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \langle n_{\varepsilon_i} \rangle ; \quad (\text{II.232})$$

daraus erhält man weiterhin für die relativen Schwankungsquadrate den Ausdruck

$$\begin{aligned} \frac{\langle n_{\varepsilon_i}^2 \rangle - \langle n_{\varepsilon_i} \rangle^2}{\langle n_{\varepsilon_i} \rangle^2} &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \frac{1}{\langle n_{\varepsilon_i} \rangle} \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} (z^{-1} e^{\beta \varepsilon_i} + a) \\ &= z^{-1} e^{\beta \varepsilon_i} , \end{aligned} \quad (\text{II.233})$$

der für jede der drei Statistiken gilt. Beachtet man nun

$$\frac{1}{\langle n_{\varepsilon_i} \rangle} = z^{-1} e^{\beta \varepsilon_i} + a , \quad (\text{II.234})$$

folgt daraus die Beziehung

$$\frac{\langle n_{\varepsilon_i}^2 \rangle - \langle n_{\varepsilon_i} \rangle^2}{\langle n_{\varepsilon_i} \rangle^2} = \frac{1}{\langle n_{\varepsilon_i} \rangle} - a ; \quad (\text{II.235})$$

die Varianzen selbst erhalten die Form

$$\langle n_{\varepsilon_i}^2 \rangle - \langle n_{\varepsilon_i} \rangle^2 = \langle n_{\varepsilon_i} \rangle (1 - a \langle n_{\varepsilon_i} \rangle) . \quad (\text{II.236})$$

- Um dieses Resultat einordnen zu können, betrachte man eine Poisson-verteilte Zufallsgröße \hat{X} mit einem Parameter λ . Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß diese Zufallsgröße den Wert n annimmt, lautet also

$$p(\hat{X} = n) = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} \quad \text{für } n = 0, 1, 2, \dots . \quad (\text{II.237})$$

Daraus erhält man den Erwartungswert (*Übungsaufgabe!*)

$$\langle \hat{X} \rangle = \lambda \quad (\text{II.238})$$

und die Varianz

$$\langle \hat{X}^2 \rangle - \langle \hat{X} \rangle^2 = \lambda = \langle \hat{X} \rangle , \quad (\text{II.239})$$

woraus sich für die relative Varianz sofort

$$\frac{\langle \hat{X}^2 \rangle - \langle \hat{X} \rangle^2}{\langle \hat{X} \rangle^2} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\langle \hat{X} \rangle} \quad (\text{II.240})$$

ergibt. Solche Poisson-artigen Fluktuationen, für die die Varianz mit dem Erwartungswert übereinstimmt (bzw. die relative Varianz mit dem inversen Erwartungswert), heißen normal.

Der Vergleich der Beziehung (II.240) mit dem großkanonischen Resultat (II.235) zeigt, daß die Besetzungszahlen im klassischen Maxwell–Boltzmann-Grenzfall solchen normalen Fluktuationen unterliegen. Im Vergleich dazu sind die Besetzungszahlfuktuationen eines idealen Fermi–Dirac-Gases infranormal, die eines idealen Bose–Einstein-Gases supranormal.

Es soll nun noch die Wahrscheinlichkeitsverteilung $p_\varepsilon(n)$ dafür angegeben werden, in einem gegebenen Einteilchen-Zustand mit einer Energie ε genau n Teilchen zu finden.

- Im Falle der Fermi–Dirac-Statistik ist entweder $n = 0$ oder $n = 1$. Also hat man

$$\langle n_\varepsilon \rangle = \sum_{n=0}^1 n p_\varepsilon(n) = p_\varepsilon(1), \quad (\text{II.241})$$

so daß sich die gesuchte Verteilung hier durch Aufzählung der beiden einzigen Werte angeben läßt:

$$\begin{aligned} p_\varepsilon(0) &= 1 - \langle n_\varepsilon \rangle \\ p_\varepsilon(1) &= \langle n_\varepsilon \rangle. \end{aligned} \quad (\text{II.242})$$

- Im Falle der Bose–Einstein-Statistik lautet die großkanonische Zustandssumme nach Gl. (II.215)

$$\mathcal{Z} = \prod_i \sum_{n_i} (ze^{-\beta\varepsilon_i})^{n_i}. \quad (\text{II.243})$$

Daher ist $p_\varepsilon(n)$ hier proportional zu $(ze^{-\beta\varepsilon})^n$; die Normierung ergibt

$$p_\varepsilon(n) = (1 - ze^{-\beta\varepsilon}) (ze^{-\beta\varepsilon})^n. \quad (\text{II.244})$$

Um die hier auftretende geometrische Verteilung ebenso wie im Fermi–Dirac-Fall durch die mittlere Besetzungszahl auszudrücken, benutzt man

$$\langle n_\varepsilon \rangle = \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} - 1} \quad \text{und} \quad \langle n_\varepsilon \rangle + 1 = \frac{z^{-1}e^{\beta\varepsilon}}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} - 1} \quad (\text{II.245})$$

und findet damit die gesuchte Form

$$p_\varepsilon(n) = \frac{1}{\langle n_\varepsilon \rangle + 1} \left(\frac{\langle n_\varepsilon \rangle}{\langle n_\varepsilon \rangle + 1} \right)^n. \quad (\text{II.246})$$

- Für die Maxwell–Boltzmann-Statistik hat man die großkanonische Zustandssumme

$$\mathcal{Z} = \prod_i \sum_{n_i} \frac{(ze^{-\beta\varepsilon_i})^{n_i}}{n_i!}, \quad (\text{II.247})$$

also wird $p_\varepsilon(n)$ nun proportional zu $(ze^{-\beta\varepsilon})^n/n!$. In diesem Fall führt die Normierung auf

$$p_\varepsilon(n) = \frac{(ze^{-\beta\varepsilon})^n}{n!} \exp(-ze^{-\beta\varepsilon}), \quad (\text{II.248})$$

also auf eine Poisson-Verteilung; unter Beachtung der klassischen Beziehung

$$\langle n_\varepsilon \rangle = \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon}} = ze^{-\beta\varepsilon} \quad (\text{II.249})$$

erhält sie die (aufgrund der Gln. (II.235) und (II.240) bereits erwartete) Gestalt

$$p_\varepsilon(n) = \frac{\langle n_\varepsilon \rangle^n}{n!} e^{-\langle n_\varepsilon \rangle}. \quad (\text{II.250})$$

Die geometrische Verteilung (II.246) für Bosonen und die Poisson-Verteilung (II.250) für klassische Maxwell-Boltzmann-Teilchen unterscheiden sich in sehr wesentlicher Weise. Für klassische Teilchen gilt

$$\frac{p_\varepsilon(n)}{p_\varepsilon(n-1)} = \frac{\langle n_\varepsilon \rangle^n/n!}{\langle n_\varepsilon \rangle^{n-1}/(n-1)!} = \frac{\langle n_\varepsilon \rangle}{n} \propto \frac{1}{n}, \quad (\text{II.251})$$

für Bosonen dagegen

$$\frac{p_\varepsilon(n)}{p_\varepsilon(n-1)} = \frac{\langle n_\varepsilon \rangle}{\langle n_\varepsilon \rangle + 1} = \text{const.} \quad (\text{II.252})$$

Somit fallen die Wahrscheinlichkeiten $p_\varepsilon(n)$ im klassischen Fall für große n viel schneller ab als im Fall der Bose-Einstein-Statistik; Bosonen besitzen daher eine gegenüber klassischen Teilchen erhöhte Tendenz, den gleichen Zustand zu besetzen. Anders ausgedrückt: Die Quotienten (II.251) und (II.252) geben jeweils die bedingte Wahrscheinlichkeit dafür an, daß ein Niveau, das bereits $n-1$ Teilchen enthält, noch ein weiteres Teilchen aufnimmt. Im Maxwell-Boltzmann-Fall wird diese Wahrscheinlichkeit wie $1/n$ unterdrückt, im Bose-Einstein-Fall dagegen nicht: Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Niveau ein weiteres Boson aufnimmt, ist *unabhängig* von der Anzahl der Bosonen, die es bereits enthält.

II.9 Die Sattelpunktmethode

In Abschnitt II.6 ergab sich für die *wahrscheinlichste* Besetzungszahl eines g_i -fach entarteten Energieniveaus ε_i im Rahmen des *mikrokanonischen* Ensembles in Gl. (II.184) der Ausdruck

$$\frac{n_i^*}{g_i} = \frac{1}{\exp(\beta\varepsilon_i + \alpha) \mp 1} \quad (\text{II.253})$$

mit den Lagrange-Multiplikatoren

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad \text{und} \quad \alpha = -\frac{\mu}{k_B T}, \quad (\text{II.254})$$

wobei hier und im folgenden das obere (untere) Vorzeichen für Bosonen (Fermionen) gilt. Das *großkanonische* Ensemble lieferte in Abschnitt II.7 für den *Erwartungswert* der Besetzungszahl eines Einteilchen-Zustandes mit der Energie ε_i ohne jede Näherung die Gleichung (II.223),

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}\right) \mp 1}. \quad (\text{II.255})$$

Daher führen beide Ensembles zu äquivalenten Aussagen, sofern die Teilchenzahlen derart groß sind, daß “wahrscheinlichster Wert” und “Erwartungswert” aufgrund der Schärfe der jeweiligen Verteilung nicht mehr zu unterscheiden sind.

In diesem Abschnitt sollen nun die Erwartungswerte der Besetzungszahlen im *kanonischen* Ensemble berechnet werden. Um die dazu benötigten kanonischen N -Teilchen-Zustandssummen zu erhalten, kann man von den bekannten großkanonischen Zustandssummen (II.215) ausgehen, also von den Produktdarstellungen

$$\mathcal{Z}(\beta, z) = \begin{cases} \prod_i (1 - ze^{-\beta\varepsilon_i})^{-1} & (\text{BE}) \\ \prod_i (1 + ze^{-\beta\varepsilon_i}) & (\text{FD}) \end{cases}, \quad (\text{II.256})$$

und die Tatsache ausnutzen, daß diese großkanonischen Zustandssummen gemäß der Identität

$$\mathcal{Z}(\beta, z) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(\beta) \quad (\text{II.257})$$

die kanonischen “erzeugen”. Faßt man hier nämlich die Fugazität z als eine *komplexe* Variable auf, liefert der Cauchysche Integralsatz sofort die *exakte* Beziehung

$$Z_N(\beta) = \frac{1}{2\pi i} \oint dz \frac{\mathcal{Z}(\beta, z)}{z^{N+1}}, \quad (\text{II.258})$$

wobei der Integrationsweg den Ursprung der komplexen Fugazitätsebene im Gegenuhrzeigersinn umläuft. Dieses *sehr* komplizierte Integral kann nun mit Hilfe der Sattelpunktmethode näherungsweise auf ein viel einfacheres zurückgeführt und berechnet werden.

- Eine analytische komplexwertige Funktion $F(z) = U(z) + iV(z)$ einer komplexen Variablen $z = x + iy$ gehorcht nach der Kettenregel den Gleichungen

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial x} &= \frac{\partial F}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial x} = \frac{\partial F}{\partial z} \\ \frac{\partial F}{\partial y} &= \frac{\partial F}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial y} = i \frac{\partial F}{\partial z}; \end{aligned} \quad (\text{II.259})$$

also gilt auch

$$\frac{\partial}{\partial x}(U + iV) = -i \frac{\partial}{\partial y}(U + iV) \quad (\text{II.260})$$

oder

$$\frac{\partial U}{\partial x} + i \frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\partial V}{\partial y} - i \frac{\partial U}{\partial y}. \quad (\text{II.261})$$

Trennung von Real- und Imaginärteil liefert die bekannten Cauchy–Riemannschen Gleichungen

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial x} &= \frac{\partial V}{\partial y} \\ \frac{\partial V}{\partial x} &= -\frac{\partial U}{\partial y}. \end{aligned} \quad (\text{II.262})$$

Nochmaliges Differenzieren und Vertauschen der zweiten Ableitungen ergibt

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial V}{\partial x} = -\frac{\partial^2 U}{\partial y^2} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} &= \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial U}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial y} = -\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}; \end{aligned} \quad (\text{II.263})$$

daher gehorchen die Funktionen $U = U(x, y)$ und $V = V(x, y)$ der Laplace-Gleichung in zwei Dimensionen: Mit der Definition $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$ hat man nach Gl. (II.263) die Identitäten $\Delta U = 0$ und $\Delta V = 0$. Dann gilt auch $\Delta F = 0$, oder

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} = -\frac{\partial^2 F}{\partial y^2}; \quad (\text{II.264})$$

die zweite Ableitung der Funktion $F(z)$ parallel zur imaginären Achse ist also in jedem Punkt z das Negative dessen, was sich bei Ableitung in Richtung der reellen Achse ergibt.

Wenn daher die Funktion $F(z)$ für reelle Argumente reell bleibt und bei Veränderung von z entlang der reellen Achse bei $z = z_0$ ein *Minimum* aufweist, so findet man bei Veränderung von z auf der Parallelen zur imaginären Achse durch z_0 in diesem Punkt ein *Maximum*; die Funktion $F(z)$ besitzt daher in z_0 einen Sattelpunkt. Wenn nun, wie im Falle des Umlaufintegrals (II.258), das Integral der Funktion $F(z)$ entlang eines weitgehend beliebigen geschlossenen Weges um den Ursprung herum zu berechnen ist, so ist es zweckmäßig, den Integrationsweg senkrecht zur reellen Achse genau über den Sattel zu führen: Da dann der dominante Beitrag zum Integral in der Umgebung des Sattelpunktes “aufgesammelt” und weiterhin der Integrand in dieser Umgebung durch eine Gaußfunktion beschrieben wird, kann das Umlaufintegral durch ein einfaches Gaußintegral approximiert werden; diese Approximation ist umso besser, je größer der Wert der zweiten Ableitung $F''(z_0)$ in Richtung der reellen Achse ist; je schärfer also das Minimum für reelle z und damit auch der Sattel ausgeprägt ist. Diese “Sattelpunktmethode” wird aufgrund der damit verbundenen speziellen Wahl des Integrationsweges in der englischen Literatur auch als *method of steepest descent* bezeichnet.

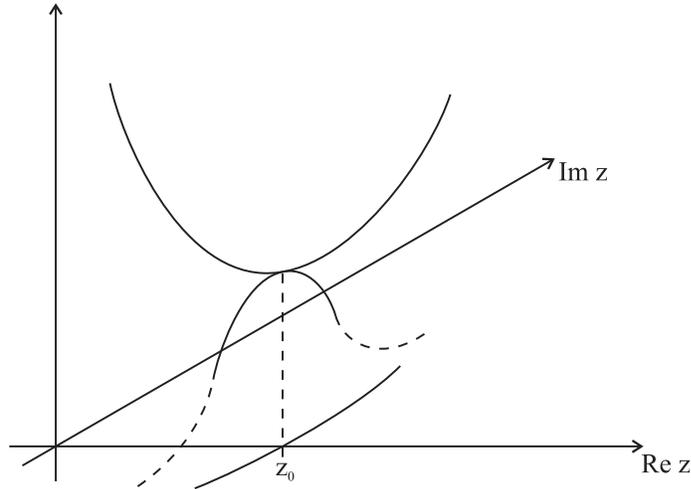


Abbildung II.4: Die Sattelpunktsnäherung. Besitzt eine Funktion $F(z)$ bei Veränderung von z entlang der reellen Achse in z_0 ein Minimum, so hat sie bei Veränderung von z senkrecht dazu in z_0 ein Maximum. Um den Wert eines Umlaufintegrals der Funktion $F(z)$ zu berechnen, führt man den Integrationsweg genau über den Sattel: Da der dominante Beitrag zum Integral in einer Umgebung um den Sattelpunkt erworben und der Integrand dort durch eine Gaußfunktion approximiert wird, kann das Umlaufintegral auf ein einfaches Gaußintegral zurückgeführt werden.

Bei der Auswertung der Integraldarstellung (II.258) der kanonischen N -Teilchen-Zustandssumme stößt man nun auf den Integranden

$$F(z) = \frac{\mathcal{Z}(\beta, z)}{z^{N+1}} \equiv \exp(-f(z)), \quad (\text{II.265})$$

wobei im Hinblick auf die spätere Gaußapproximation bereits hier sein negativer Logarithmus

$$\begin{aligned} f(z) &= (N+1) \ln z - \ln \mathcal{Z}(\beta, z) \\ &= (N+1) \ln z \pm \sum_{i=0}^{\infty} \ln(1 \mp z e^{-\beta \varepsilon_i}) \end{aligned} \quad (\text{II.266})$$

eingeführt und die Produktdarstellung (II.256) verwendet wurde. Da $\mathcal{Z}(\beta, z)$ auf der reellen Achse mit z stark anwächst, die Funktion $z \rightarrow 1/z^{N+1}$ jedoch schnell abfällt, wenn N groß wird, besitzt das Produkt $F(z) = \mathcal{Z}(\beta, z)/z^{N+1}$ auf der reellen Achse ein deutlich ausgeprägtes Minimum, das mit wachsender Teilchenzahl N immer schärfer werden wird, und erfüllt damit die Voraussetzung für die Anwendung der Sattelpunktmethode.

Um den Sattelpunkt zu finden, leitet man anstelle der Funktion $F(z)$ einfacher ihren negativen Logarithmus $f(z)$ ab: Es ist

$$\frac{\partial f}{\partial z} = \frac{N+1}{z} \pm \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(\mp 1)e^{-\beta \varepsilon_i}}{1 \mp z e^{-\beta \varepsilon_i}}. \quad (\text{II.267})$$

Die Bestimmungsgleichung für den Sattelpunkt z_0 , also

$$\left. \frac{\partial f(z)}{\partial z} \right|_{z=z_0} = 0, \quad (\text{II.268})$$

erhält nun die suggestive Form

$$N + 1 = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{z_0^{-1} e^{\beta \varepsilon_i} \mp 1}, \quad (\text{II.269})$$

die durch Vergleich mit der großkanonischen Beziehung (II.221) sofort die physikalische Bedeutung des Sattelpunktparameters z_0 zeigt: Sofern der Unterschied zwischen $N + 1$ und N vernachlässigt werden darf — was für hinreichend große Systeme natürlich immer der Fall ist —, gleicht der Wert von z_0 für ein kanonisches Ensemble von Systemen mit genau N Teilchen dem Wert der Fugazität $z = e^{\mu/k_B T}$ in einem großkanonischen Ensemble von Systemen, die im Mittel N Teilchen beinhalten.

Für die zweite Ableitung ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} &= -\frac{N+1}{z^2} - \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\pm (e^{-\beta \varepsilon_i})^2}{(1 \mp z e^{-\beta \varepsilon_i})^2} \\ &= -\frac{1}{z^2} \left[N+1 \pm \sum_{i=0}^{\infty} \left(\frac{1}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon_i} \mp 1} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (\text{II.270})$$

Im Falle von Bosonen ist daraus die Ungleichung

$$\left. \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \right|_{z=z_0} \equiv f^{(2)}(z_0) < 0 \quad (\text{II.271})$$

sofort ersichtlich. Sie gilt jedoch auch für Fermionen: Da im Fermi–Dirac-Fall alle Summanden auf der rechten Seite der Sattelpunktgleichung (II.269) einen Wert zwischen Null und Eins annehmen, sind ihre Quadrate stets kleiner als sie selbst; die eckige Klammer in Gl. (II.270) ist daher für $z = z_0$ immer positiv. Damit besitzt $f(z)$ für Bosonen und für Fermionen bei $z = z_0$ ein Maximum; gemäß dem Zusammenhang (II.265) besitzt die Funktion $F(z)$ somit das erwartete Minimum auf der reellen Achse. Da die Größenordnung der Krümmung bei nicht zu tiefen Temperaturen offenbar durch

$$f^{(2)}(z_0) = \mathcal{O}(N) \quad (\text{II.272})$$

gegeben wird, wird dieses Minimum — und folglich auch das bei der “senkrechten” Sattelpunktintegration auftauchende Maximum — mit zunehmender Teilchenzahl tatsächlich immer schärfer. Daher wird auch die Gaußapproximation mit wachsendem N immer besser — sie ist keine unkontrollierte Näherung, sondern “asymptotisch exakt” !

Die formale Anwendung der Sattelpunktmethode ist nun sehr einfach: Nach quadratischer Entwicklung der Funktion $f(z)$ um den Sattelpunkt herum sowie der Substitution $z = z_0 + iu$ mit reellen u ergibt sich unter Berücksichtigung von $f^{(2)}(z_0) < 0$ sofort das Gaußintegral

$$\begin{aligned}
 Z_N(\beta) &\approx \frac{1}{2\pi i} \int_{z_0-i\infty}^{z_0+i\infty} dz \exp\left(-f(z_0) - \frac{1}{2}f^{(2)}(z_0)(z - z_0)^2\right) \\
 &= \frac{1}{2\pi} e^{-f(z_0)} \int_{-\infty}^{+\infty} du \exp\left(+\frac{1}{2}f^{(2)}(z_0)u^2\right) \\
 &= \frac{e^{-f(z_0)}}{\sqrt{-2\pi f^{(2)}(z_0)}}.
 \end{aligned} \tag{II.273}$$

Es folgt

$$\begin{aligned}
 \ln Z_N(\beta) &= -f(z_0) - \frac{1}{2} \ln 2\pi - \frac{1}{2} \ln(-f^{(2)}(z_0)) \\
 &= -(N+1) \ln z_0 \mp \sum_{i=0}^{\infty} \ln(1 \mp z_0 e^{-\beta \varepsilon_i}) \\
 &\quad - \frac{1}{2} \ln 2\pi - \frac{1}{2} \ln \sum_{i=0}^{\infty} \frac{z_0^{-1} e^{-\beta \varepsilon_i}}{(1 \mp z_0 e^{-\beta \varepsilon_i})^2},
 \end{aligned} \tag{II.274}$$

wobei für den vierten Term auf der rechten Seite der zweiten Gleichung die Umformung

$$\begin{aligned}
 -f^{(2)}(z_0) &= \frac{N+1}{z_0^2} \pm \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(e^{-\beta \varepsilon_i})^2}{(1 \mp z_0 e^{-\beta \varepsilon_i})^2} \\
 &= \pm \sum_{i=0}^{\infty} \left[\frac{(\pm z_0^{-1}) e^{-\beta \varepsilon_i}}{1 \mp z_0 e^{-\beta \varepsilon_i}} + \frac{(e^{-\beta \varepsilon_i})^2}{(1 \mp z_0 e^{-\beta \varepsilon_i})^2} \right] \\
 &= \sum_{i=0}^{\infty} \frac{z_0^{-1} e^{-\beta \varepsilon_i}}{(1 \mp z_0 e^{-\beta \varepsilon_i})^2}
 \end{aligned} \tag{II.275}$$

benutzt wurde, die ihrerseits die Sattelpunktgleichung (II.269) beinhaltet. Im allgemeinen wird dieser letzte Term auf der rechten Seite der Gl. (II.274), in dem die Summe nur unter dem Logarithmus auftaucht, gegenüber dem zweiten Term, der sich aus einer Summe von Logarithmen zusammensetzt, vernachlässigbar klein sein; es gilt dann sogar in guter Näherung

$$\ln Z_N(\beta) = -f(z_0). \tag{II.276}$$

Das entspricht einmal mehr der schon häufig verwendeten Maximumsnäherung: Der Logarithmus der "Summe" (II.273) wird hier durch den Logarithmus lediglich des maximalen Summanden approximiert! Es gibt jedoch eine Situation, die gesondert betrachtet werden muß: Im Falle von Bosonen besetzen bei sehr tiefen Temperaturen fast alle Teilchen den Grundzustand. Dann muß der Summand mit $i = 0$

auf der rechten Seite der Sattelpunktgleichung (II.269) die Summe schon alleine fast voll ausschöpfen; man hat daher nun

$$z_0^{-1} e^{\beta \varepsilon_0} - 1 = \mathcal{O}(1/N). \quad (\text{II.277})$$

Folglich sind in diesem Sonderfall der zweite und der vierte Term auf der rechten Seite der letzten Gl. (II.274) von gleicher Größenordnung, nämlich von der Ordnung $\mathcal{O}(\ln N)$, so daß die Vernachlässigung des vierten nicht mehr gerechtfertigt ist. Wenn man diesen besonderen Tieftemperatur-Fall (II.277) zunächst außer Acht läßt und die Näherung (II.276) akzeptiert, ergeben sich daraus die gesuchten kanonischen Erwartungswerte der Besetzungszahlen in Analogie zu der großkanonischen Rechnung (II.223) durch Ableiten, wobei nun allerdings auch die Temperaturabhängigkeit des Sattelpunktes z_0 zu berücksichtigen ist:

$$\begin{aligned} \langle n_j \rangle &= \frac{\partial \ln Z_N(\beta)}{\partial(-\beta \varepsilon_j)} + \frac{\partial \ln Z_N(\beta)}{\partial z_0} \frac{\partial z_0}{\partial(-\beta \varepsilon_j)} \\ &= \frac{\partial f(z_0)}{\partial(\beta \varepsilon_j)} + \left. \frac{\partial f}{\partial z} \right|_{z_0} \cdot \frac{\partial z_0}{\partial(\beta \varepsilon_j)}. \end{aligned} \quad (\text{II.278})$$

Da jedoch der zweite Beitrag als Folge der definierenden Gleichung (II.268) für den Sattelpunkt verschwindet, erhält man schließlich

$$\begin{aligned} \langle n_j \rangle &= \frac{\partial}{\partial(\beta \varepsilon_j)} \left[\pm \sum_{i=0}^{\infty} \ln(1 \mp z_0 e^{-\beta \varepsilon_i}) \right] \\ &= \frac{z_0 e^{-\beta \varepsilon_j}}{1 \mp z_0 e^{-\beta \varepsilon_j}} \\ &= \frac{1}{z_0^{-1} e^{\beta \varepsilon_j} \mp 1}. \end{aligned} \quad (\text{II.279})$$

Bis auf den Umstand, daß in der Sattelpunktgleichung (II.269), die ja den Wert des Parameters z_0 festlegt, auf der linken Seite ein “ $N + 1$ ” anstelle von N auftaucht, gleicht dieses Ergebnis genau den großkanonischen Erwartungswerten (II.223), so daß die erwartete Äquivalenz der verschiedenen Ensembles bei hinreichend großen Teilchenzahlen auch hier sichergestellt wird.

- Wie aber ist der **Sonderfall** (II.277) zu behandeln, also die bei sehr tiefen Temperaturen mögliche Besetzung des Grundzustandes durch eine sehr große Anzahl von Bosonen? Dieses Phänomen ist von erheblichem Interesse; es wird als Bose-Einstein-Kondensation bezeichnet und im folgenden Abschnitt III.1 im Rahmen des großkanonischen Ensembles ausführlich untersucht werden. Betrachtet man anstelle der Erwartungswerte der Besetzungszahlen zunächst deren Varianzen, so macht man für diesen Fall eine interessante Beobachtung: Im großkanonischen Ensemble ergibt sich für die Varianz der Grundzustandsbesetzung nach Gl. (II.236) der exakte Ausdruck

$$\langle n_0^2 \rangle - \langle n_0 \rangle^2 = \langle n_0 \rangle (\langle n_0 \rangle + 1); \quad (\text{II.280})$$

daher werden für $T \rightarrow 0$, wenn alle Bosonen in den Grundzustand “kondensieren”, die großkanonischen Fluktuationen sehr groß, nämlich

$$\langle n_0^2 \rangle - \langle n_0 \rangle^2 \rightarrow \langle N \rangle (\langle N \rangle + 1) . \quad (\text{II.281})$$

Auf der anderen Seite ist im kanonischen und im mikrokanonischen Ensemble die Teilchenzahl N fest vorgegeben. Wenn daher in diesen Ensembles für $T \rightarrow 0$ alle N Teilchen den Grundzustand besetzen, kann die Zahl der Teilchen im Grundzustand nicht mehr fluktuieren; also gilt

$$\langle n_0^2 \rangle - \langle n_0 \rangle^2 \rightarrow 0 \quad (\text{II.282})$$

im kanonischen und im mikrokanonischen Ensemble für $T \rightarrow 0$. Auf der Ebene der Fluktuationen sind daher die verschiedenen Ensembles im Falle der Bose–Einstein-Kondensation *nicht* mehr äquivalent! Um jedoch zu untersuchen, ob sich diese Nicht-Äquivalenz bereits auf der Ebene der Besetzungszahlen selbst niederschlägt, ist die in diesem Abschnitt skizzierte Form der Sattelpunktsnäherung ungeeignet: Als Folge der Beziehung (II.277) ist nicht nur der vierte Term auf der rechten Seite der Gleichung (II.274) gegenüber dem zweiten nicht mehr vernachlässigbar, sondern eine kurze Rechnung zeigt sogar

$$f^{(k)}(z_0) = \mathcal{O}(N^k) \quad (\text{II.283})$$

für die Größenordnung der k -ten Ableitung der Funktion $f(z)$ am Sattelpunkt ($k \geq 2$); insbesondere gilt also für ein kondensiertes Bose-Gas die Beziehung $f^{(2)}(z_0) = \mathcal{O}(N^2)$ anstelle der für nichtkondensierte Systeme gültigen Abschätzung (II.272). Der Abbruch der Taylorentwicklung von $f(z)$ nach dem quadratischen Term, der zu dem Gaußintegral (II.273) führte, erscheint daher fragwürdig. Tatsächlich ist es aber nicht dieser Umstand, der die bisher verwendete Form der Sattelpunktsnäherung für Bosonen bei tiefen Temperaturen ungültig macht — für die Herleitung einer asymptotischen Näherung ist das Konvergenzverhalten der Taylorreihe unerheblich —, sondern ein damit zusammenhängender: Aus der Beziehung (II.277) folgt nämlich sofort

$$z_0 = e^{\beta \varepsilon_0} - \mathcal{O}(1/N) , \quad (\text{II.284})$$

so daß der Sattelpunkt z_0 für ein Bose–Einstein-kondensiertes System bis auf Terme der Ordnung $\mathcal{O}(1/N)$ an den “Grundzustandspol” bei $z = e^{\beta \varepsilon_0}$ der großkanonischen Zustandssumme

$$\mathcal{Z}(\beta, z) = \prod_{i=0}^{\infty} \frac{1}{1 - z e^{-\beta \varepsilon_i}} \quad (\text{II.285})$$

heranrückt. Andererseits verlangt die Gaußapproximation (II.273), daß der tatsächliche Integrand $\exp(-f(z))$ in einem Umkreis mit einem Radius von der Größenordnung $\mathcal{O}(1/\sqrt{|f^{(2)}(z_0)|})$ um z_0

herum regulär bleibt, eben damit die einfache Gaußkurve den Integranden in der relevanten Umgebung des Entwicklungspunktes richtig beschreiben kann. Da jedoch nun nach Gl. (II.283)

$$1/\sqrt{|f^{(2)}(z_0)|} = \mathcal{O}(1/N), \quad (\text{II.286})$$

und weiterhin nach Gl. (II.284) in der $\mathcal{O}(1/N)$ -Umgebung des Sattelpunktes der Grundzustandspol anzutreffen ist, kann genau diese Regularitätsvoraussetzung nicht mehr erfüllt werden: Im Falle eines kondensierten Bose-Gases wird der Integrand durch den in der Nähe des Sattelpunktes liegenden Grundzustandspol der großkanonischen Zustandssumme derart verzerrt, daß er nicht mehr durch eine Gaußfunktion beschrieben werden kann.

Es existiert jedoch eine Variante der Sattelpunktmethode, mit der auch solche singulären Integranden behandelt werden können⁷; diese Variante zeigt, daß das vorherige Resultat (II.279) für die Erwartungswerte der kanonischen Besetzungszahlen trotz der beschriebenen Komplikation auch für ein Bose–Einstein-kondensiertes Gas Gültigkeit besitzt. Die Nicht-Äquivalenz der verschiedenen statistischen Ensembles bei Bose–Einstein-Kondensation äußert sich daher erst auf der Ebene der Besetzungszahlfuktuationen.

⁷Bei dieser Variante bezieht man den “Grundzustandspol”, also den Faktor $i = 0$ der großkanonischen Zustandssumme (II.285), *nicht* in die Gaußentwicklung ein. Das dann resultierende Integral führt auf parabolische Zylinderfunktionen, deren Verhalten genau bekannt ist. Die technischen Details dieses Verfahrens erläutern M. Holthaus und E. Kalinowski, *The saddle-point method for condensed Bose gases*, Annals of Physics (New York) **276**, 321–360 (1999).

Kapitel III

Ideale Bose-Gase

Aus Abschnitt II.5 ist bekannt, daß ideale Gase klassisch behandelt werden dürfen, wenn der mittlere Abstand der Teilchen groß im Vergleich zu ihrer thermischen Wellenlänge ist, wenn also $n\lambda^3 \ll 1$. Wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, wird die quantenmechanische Natur der Teilchen und damit insbesondere der Unterschied zwischen Bosonen und Fermionen sichtbar. In diesem Kapitel soll zunächst das Verhalten solcher “entarteter” Bose-Gase untersucht werden. Zwar sind die meisten realen Bose-Gase nicht wechselwirkungsfrei, also nicht ideal, aber dennoch kommt der Untersuchung auch der idealen Quantengase besondere Bedeutung zu: So kann z.B. das “Photonengas” als ein relativistisches ideales Gas masseloser Teilchen angesehen werden. Seit der experimentellen Realisierung der Bose-Einstein-Kondensation sehr dünner atomarer Gase im Jahre 1995 ist zudem die Physik der schwach wechselwirkenden Bose-Gase zu einem aktuellen, sich stürmisch entwickelnden Forschungsgebiet geworden, dessen Verständnis die genaue Kenntnis des idealen Systems voraussetzt.

III.1 Thermodynamik idealer Bose-Gase

III.1.1 Die Kontinuumsapproximation

Für ein ideales Bose-Gas mit den Einteilchen-Energien ε , das im Ensemblemittel aus $\langle N \rangle \equiv N$ Teilchen in einem Volumen V besteht, gelten nach Abschnitt II.7 die großkanonischen Beziehungen

$$\begin{aligned} \frac{pV}{k_B T} &= \ln \mathcal{Z} = - \sum_{\varepsilon} \ln(1 - ze^{-\beta\varepsilon}) \\ N &= \sum_{\varepsilon} \langle n_{\varepsilon} \rangle = \sum_{\varepsilon} \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} - 1} \end{aligned} \quad (\text{III.1})$$

mit dem üblichen Temperaturparameter $\beta = \frac{1}{k_B T}$ und der Fugazität $z = e^{\beta\mu}$. Wenn nun die Temperatur derart hoch ist, daß sehr viele Niveaus besetzt sind, kann die Summe über alle ε in guter Näherung durch

ein Integral ersetzt werden; diese Näherung wird als Kontinuumsapproximation bezeichnet. Für das hier behandelte Gas *freier* Teilchen geschieht die Ersetzung mit Hilfe der bekannten energieabhängigen Zustandsdichte (II.208),

$$g(\varepsilon) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2}. \quad (\text{III.2})$$

- Falls dagegen das Gas in einer “Falle” gefangen ist, was naturgemäß in Laboratoriumsexperimenten, die mit nur ca. 10^6 Atomen durchgeführt werden, *immer* der Fall sein muß, wird das Einteilchen-Spektrum und damit auch die Zustandsdichte durch das Fallenpotential bestimmt. So findet man für eine Falle mit dem Potential eines dreidimensionalen isotropen harmonischen Oszillators mit der Kreisfrequenz ω die *quadratisch* von der Energie abhängende mittlere Zustandsdichte (*Übungsaufgabe!*)

$$g(\varepsilon) \approx \frac{1}{2} \frac{\varepsilon^2}{(\hbar\omega)^3}; \quad (\text{III.3})$$

diese Dichte ist von großer Bedeutung für die Beschreibung vieler gegenwärtig durchgeführter Experimente mit gefangenen “ultrakalten” Gasen.

Bei dem Versuch, die Summen in den Gl. (III.1) gemäß

$$\sum_{\varepsilon} \dots \stackrel{?}{\approx} \int_0^{\infty} d\varepsilon g(\varepsilon) \dots \quad (\text{III.4})$$

in Integrale zu überführen, wird nun eine bereits in den Abschnitten II.8 und II.9 erwähnte Besonderheit wichtig: Schreibt man den großkanonischen Erwartungswert der Besetzungszahl des Grundzustandes mit der Energie $\varepsilon_0 = 0$ als $\langle n_0 \rangle \equiv N_0$, so gilt

$$N_0 = \frac{1}{z^{-1} - 1}; \quad (\text{III.5})$$

wenn also $z \nearrow 1$, d.h. wenn sich das chemische Potential μ des Gases von unten an die Grundzustandsenergie $\varepsilon_0 = 0$ annähert, wird die Besetzung des Grundzustandes sehr groß, d.h. von der Ordnung $\mathcal{O}(N)$. Andererseits wird der Grundzustand durch die Zustandsdichte (III.2) jedoch mit Null gewichtet, $g(0) = 0$, kann daher zum Integral nicht beitragen. Daher müssen in der Kontinuumsapproximation der Gln. (III.1) die Summanden mit $\varepsilon = 0$ zunächst beibehalten werden: Man hat dann

$$\frac{pV}{k_B T} = -\frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon^{1/2} \ln(1 - ze^{-\beta\varepsilon}) - \ln(1 - z) \quad (\text{III.6})$$

und

$$N = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\infty} d\varepsilon \frac{\varepsilon^{1/2}}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} - 1} + \frac{1}{z^{-1} - 1}. \quad (\text{III.7})$$

Im Falle $z \nearrow 1$ besetzt sogar ein beliebig großer Bruchteil der vorhandenen N Teilchen den Grundzustand; dann kann die Gl. (III.7) ohne den zweiten Summanden auf der rechten Seite nicht erfüllt werden. Dagegen gilt nach Gl. (III.5) die Identität $z^{-1} - 1 = \frac{1}{N_0}$ und folglich auch

$$z = \frac{N_0}{N_0 + 1}; \quad (\text{III.8})$$

das ergibt $1 - z = \frac{1}{N_0 + 1}$. Selbst im Falle einer "großen" Grundzustandsbesetzung, also für $N_0 = \mathcal{O}(N)$, ist daher $\ln(1 - z) = \mathcal{O}(\ln N)$; der Grundzustandsterm in Gl. (III.6) bleibt daher logarithmisch klein und darf trotz der falschen Gewichtung des Grundzustandes durch die Dichte (III.2) vernachlässigt werden. Partielle Integration führt dann auf

$$\begin{aligned} \frac{p}{k_B T} &= -\frac{2\pi}{h^3} (2mk_B T)^{3/2} \int_0^\infty dx x^{1/2} \ln(1 - ze^{-x}) \\ &= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} \left[\frac{2}{3} x^{3/2} \ln(1 - ze^{-x}) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty dx \frac{\frac{2}{3} x^{3/2} ze^{-x}}{1 - ze^{-x}} \right]; \end{aligned} \quad (\text{III.9})$$

da die Randterme verschwinden, erhält man daraus unter Verwendung der thermischen Wellenlänge (II.59) nun

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{\lambda^3} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{z^{-1}e^x - 1}. \quad (\text{III.10})$$

Das hier auftauchende Bose-Einstein-Integral liefert ein erstes Beispiel für eine wichtige Klasse spezieller Funktionen, die im folgenden häufig benötigt werden wird:

- Es sei

$$g_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty dx \frac{x^{n-1}}{z^{-1}e^x - 1} \quad (\text{III.11})$$

die "Bose-Funktion zum Index n ".¹ Dann erhält man für $0 \leq z < 1$ sofort die nützliche Reihendarstellung

$$\begin{aligned} g_n(z) &= \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty dx \frac{x^{n-1} ze^{-x}}{1 - ze^{-x}} \\ &= \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty dx x^{n-1} \sum_{\ell=1}^\infty (ze^{-x})^\ell \\ &= \sum_{\ell=1}^\infty \frac{z^\ell}{\ell^n} \\ &= z + \frac{z^2}{2^n} + \frac{z^3}{3^n} + \dots; \end{aligned} \quad (\text{III.12})$$

¹In der mathematischen Literatur wird diese Funktion als Polylogarithmus bezeichnet: $g_n(z) = \text{Li}_n(z)$.

insbesondere gilt $g_n(z) \approx z$ für $z \ll 1$. Andererseits hat man jedoch gemäß Gl. (III.8) $z \approx 1$ bei “großer” Grundzustandsbesetzung N_0 . In diesem Fall benötigt man die Funktionswerte

$$g_n(1) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{1}{\ell^n} = \zeta(n), \quad (\text{III.13})$$

wobei $\zeta(z)$ die Riemannsche Zeta-Funktion bezeichnet; diese Funktion spielt insbesondere auch in der Zahlentheorie eine herausragende Rolle. Sie ist für alle komplexen Argumente z mit Ausnahme eines einfachen Pols bei $z = 1$ regulär; für $\text{Re}(z) > 1$ gilt die oben benutzte Reihendarstellung

$$\zeta(z) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{1}{\ell^z}. \quad (\text{III.14})$$

Einige in der statistischen Physik der Bose-Gase häufig vorkommende Funktionswerte sind

$$\begin{aligned} \zeta(3/2) &\approx 2.612375 \\ \zeta(2) &= \pi^2/6 \approx 1.644934 \\ \zeta(5/2) &\approx 1.341487 \\ \zeta(3) &\approx 1.202057 \\ \zeta(4) &= \pi^4/90 \approx 1.082323. \end{aligned} \quad (\text{III.15})$$

Unter Berücksichtigung von $\Gamma(\frac{5}{2}) = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\pi}$ sowie der Definition (III.11) erhält die Gl. (III.10) daher nun die Standardform

$$\begin{aligned} \frac{p}{k_B T} &= \frac{1}{\lambda^3} \frac{1}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx \frac{x^{3/2}}{z^{-1}e^x - 1} \\ &= \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z), \end{aligned} \quad (\text{III.16})$$

ebenso vereinfacht sich die Gl. (III.7) zu

$$\begin{aligned} \frac{N - N_0}{V} &= \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx \frac{x^{1/2}}{z^{-1}e^x - 1} \\ &= \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z). \end{aligned} \quad (\text{III.17})$$

Diese beiden Grundgleichungen (III.16) und (III.17) bilden den Ausgangspunkt für die folgende Untersuchung der Thermodynamik des freien, idealen Bose-Gases im großkanonischen Ensemble.

Aus der ersten dieser Gleichungen erhält man sofort den bekannten, von der Statistik unabhängigen Zusammenhang zwischen dem Druck und der Energiedichte zurück: Die Innere Energie des Gases ist

$$U = - \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)_{z, V}$$

$$\begin{aligned}
&= k_{\text{B}} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{pV}{k_{\text{B}} T} \right)_{z,V} \\
&= k_{\text{B}} T^2 V g_{5/2}(z) \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{\lambda^3} \\
&= \frac{3}{2} k_{\text{B}} T \frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(z) \\
&= \frac{3}{2} k_{\text{B}} T \frac{pV}{k_{\text{B}} T}, \tag{III.18}
\end{aligned}$$

das bedeutet, wie erwartet,

$$p = \frac{2}{3} \frac{U}{V}. \tag{III.19}$$

III.1.2 Die Virialentwicklung

Um weiter aus den Gln. (III.16) und (III.17) die übliche Form der Zustandsgleichung für das ideale Bose-Gas zu erschließen, muß die Fugazität z eliminiert werden. Dazu wird zunächst der Fall eines nur schwach entarteten Gases betrachtet, dessen Temperatur noch so hoch ist, daß $N_0 = 0$ gesetzt werden darf. Die Entwicklung (III.12) führt dann für die zweite der Grundgleichungen auf die Potenzreihe

$$\begin{aligned}
\frac{N}{V} &= \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) \\
&= \frac{1}{\lambda^3} \left(z + \frac{z^2}{2^{3/2}} + \frac{z^3}{3^{3/2}} + \frac{z^4}{4^{3/2}} + \dots \right), \tag{III.20}
\end{aligned}$$

die nun invertiert, also nach z aufgelöst werden muß. Dazu wird ausgenutzt, daß bei nur schwacher Entartung sowohl die Fugazität z als auch der dimensionslose Parameter

$$q \equiv \frac{\lambda^3}{V/N} = n\lambda^3 \tag{III.21}$$

klein ist. In erster Ordnung erhält man durch Multiplikation der Gl. (III.20) mit λ^3 und Vernachlässigung der höheren Potenzen von z sofort

$$z^{(1)} = q; \tag{III.22}$$

in zweiter Ordnung ergibt sich unter Verwendung der ersten dann

$$\begin{aligned}
z^{(2)} &= q - \frac{1}{2^{3/2}} z^{(1)2} \\
&= q - \frac{1}{2^{3/2}} q^2. \tag{III.23}
\end{aligned}$$

Das Verfahren kann nun sukzessive, also Ordnung für Ordnung in z , weitergeführt werden, wobei in n -ter Ordnung auf die in der $(n-1)$ -ten erhaltene Näherung für z zurückgegriffen wird: In dritter Ordnung ergibt sich auf diese Weise

$$\begin{aligned}
z^{(3)} &= q - \frac{1}{2^{3/2}} z^{(2)2} - \frac{1}{3^{3/2}} z^{(2)3} \\
&= q - \frac{1}{2^{3/2}} \left[q^2 - \frac{1}{2^{1/2}} q^3 \right] - \frac{1}{3^{3/2}} q^3 + \mathcal{O}(q^4) \\
&= q - \frac{1}{2^{3/2}} q^2 + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \right) q^3 + \mathcal{O}(q^4), \tag{III.24}
\end{aligned}$$

was bereits erahnen läßt, daß dieses Verfahren in höheren Ordnungen recht bald sehr aufwändig und damit unpraktikabel wird. In der Tat: Die 4. Ordnung liefert

$$\begin{aligned}
z^{(4)} &= q - \frac{1}{2^{3/2}} z^{(3)2} - \frac{1}{3^{3/2}} z^{(3)3} - \frac{1}{4^{3/2}} z^{(3)4} \\
&= q - \frac{1}{2^{3/2}} \left[q^2 - \frac{1}{2^{1/2}} q^3 + \left(\frac{1}{2} - \frac{2}{3^{3/2}} \right) q^4 + \frac{1}{2^3} q^4 \right] \\
&\quad - \frac{1}{3^{3/2}} \left[q^3 - \frac{3}{2^{3/2}} q^4 \right] \\
&\quad - \frac{1}{4^{3/2}} q^4 + \mathcal{O}(q^5) \\
&= q - \frac{1}{2^{3/2}} q^2 + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \right) q^3 \\
&\quad - \left(\frac{1}{2^{5/2}} - \frac{1}{2^{1/2} 2^3 3^{3/2}} + \frac{1}{2^{9/2}} - \frac{1}{3^{1/2} 2^2 3^{3/2}} + \frac{1}{4^{3/2}} \right) q^4 + \mathcal{O}(q^5). \tag{III.25}
\end{aligned}$$

Die so erhaltene Näherung für die Fugazität z muß nun in die erste Grundgleichung, also in die Entwicklung

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{\lambda^3} \left(z + \frac{z^2}{2^{5/2}} + \frac{z^3}{3^{5/2}} + \frac{z^4}{4^{5/2}} + \dots \right) \tag{III.26}$$

eingesetzt werden. Multiplikation mit V/N liefert dann bei Mitnahme der oben berechneten Terme bis zur 4. Ordnung in q die Zustandsgleichung

$$\begin{aligned}
\frac{pV}{Nk_B T} &= \frac{1}{q} \left[q - \frac{1}{2^{3/2}} q^2 + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \right) q^3 \right. \\
&\quad - \left(\frac{1}{2^{5/2}} - \frac{1}{2^{1/2} 2^3 3^{3/2}} + \frac{1}{2^{9/2}} - \frac{1}{3^{1/2} 2^2 3^{3/2}} + \frac{1}{4^{3/2}} \right) q^4 \\
&\quad + \frac{1}{2^{5/2}} \left(q^2 - \frac{1}{2^{1/2}} q^3 + \frac{1}{2^3} q^4 + \left(\frac{1}{2} - \frac{2}{3^{3/2}} \right) q^4 \right) \\
&\quad + \frac{1}{3^{5/2}} \left(q^3 - \frac{3}{2^{3/2}} q^4 \right) \\
&\quad \left. + \frac{1}{4^{5/2}} q^4 + \mathcal{O}(q^5) \right]. \tag{III.27}
\end{aligned}$$

Da ja der Entwicklungsparameter $q = \frac{\lambda^3}{v/N} = \lambda^3/v$ gerade das Verhältnis des “Quantenvolumens” λ^3 zu dem pro Teilchen zur Verfügung stehenden Volumen $v = V/N$ angibt, hat dieses Resultat (III.27) die Form einer sogenannten Virialentwicklung, also einer Entwicklung der Zustandsgleichung nach Potenzen dieses Parameters,

$$\frac{pV}{Nk_B T} = \sum_{\ell=1}^{\infty} a_{\ell} \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^{\ell-1}, \quad (\text{III.28})$$

wobei der führende Virialkoeffizient

$$a_1 = 1 \quad (\text{III.29})$$

dem klassischen Grenzfall $q \rightarrow 0$ entspricht. Die drei ersten “nichttrivialen” Virialkoeffizienten können ebenfalls aus der Entwicklung (III.27) abgelesen werden:

$$\begin{aligned} a_2 &= \frac{1}{2^{5/2}} - \frac{1}{2^{3/2}} \\ &= \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{2} \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \\ &= -\frac{1}{4\sqrt{2}} \\ &\approx -0.176777, \end{aligned} \quad (\text{III.30})$$

weiterhin

$$\begin{aligned} a_3 &= \frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} - \frac{1}{2^3} + \frac{1}{3^{5/2}} \\ &= \frac{1}{8} + \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{3} \right) \frac{1}{\sqrt{3}} \\ &= -\left(\frac{2}{9\sqrt{3}} - \frac{1}{8} \right) \\ &\approx -0.003300 \end{aligned} \quad (\text{III.31})$$

und

$$\begin{aligned} a_4 &= -\frac{1}{4\sqrt{2}} + \frac{1}{3\sqrt{6}} - \frac{1}{16\sqrt{2}} + \frac{1}{2\sqrt{6}} - \frac{1}{8} \\ &\quad + \frac{1}{8\sqrt{2}} - \frac{1}{6\sqrt{6}} + \frac{1}{32\sqrt{2}} \\ &\quad \quad \quad - \frac{1}{6\sqrt{6}} \quad \quad \quad + \frac{1}{32} \\ &= -\frac{3}{32} + \frac{1}{2\sqrt{6}} + \frac{-8 - 2 + 4 + 1}{32\sqrt{2}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -\left(\frac{3}{32} + \frac{5}{32\sqrt{2}} - \frac{1}{2\sqrt{6}}\right) \\
&\approx -0.000111.
\end{aligned} \tag{III.32}$$

Die Virialkoeffizienten a_ℓ werden also augenscheinlich mit zunehmenden Index ℓ schnell klein. Aus physikalischer Sicht entspricht die Potenzreihe (III.28) einer Hochtemperaturentwicklung der Zustandsgleichung des idealen Bose-Gases: Für $T \rightarrow \infty$ hat man $\lambda \rightarrow 0$ und daher auch $q \rightarrow 0$, so daß sich die rechte Seite der Reihe (III.28) auf ihren führenden Term reduziert; in diesem Grenzfall erhält man die Zustandssumme des klassischen idealen Gases zurück. Bei zwar hohen, aber endlichen Temperaturen, also für $0 < q \ll 1$, wird neben $a_1 = 1$ zunächst nur der zu a_2 proportionale Term benötigt, der die "führende Quantenkorrektur" beschreibt, also die bei diesen Temperaturen sichtbar werdende Korrektur des klassischen Verhaltens aufgrund der Austauschwechselwirkung, also letztlich aufgrund der Symmetrie der quantenmechanischen Wellenfunktion des Vielteilchensystems. Die Tatsache, daß dieser Koeffizient a_2 *negativ* ist, zeigt gemäß der Entwicklung (III.28) an, daß der Druck in einem idealen Bose-Gas bei hohen, aber endlichen Temperaturen im Vergleich zu dem in einem klassischen idealen Gas *verringert* wird, wie es aufgrund des für Bosonen *attraktiven* statistischen Wechselwirkungspotentials (II.160) zu erwarten ist: Die durch die Bose-Symmetrie bedingte effektive Anziehung der Teilchen entspricht einer Druckverminderung.

Diese großkanonische Virialentwicklung (III.28) bildet offenbar ein Gegenstück zu der kanonischen Entwicklung (II.147). Dem Vorteil, daß hier auch die höheren Virialkoeffizienten relativ leicht berechnet werden können, steht der Nachteil gegenüber, daß der Zusammenhang der einzelnen Terme der Entwicklung mit den in Wechselwirkung stehenden Teilchenkonfigurationen nicht mehr offensichtlich ist.

Mit Hilfe der Virialentwicklung läßt sich nun auch die spezifische Wärmekapazität des schwach entarteten idealen Bose-Gases angeben. Unter Benutzung des Zusammenhangs (III.19) hat man zunächst

$$\begin{aligned}
\frac{C_V}{Nk_B} &= \frac{1}{Nk_B} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} \\
&= \frac{3}{2} \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{pV}{Nk_B} \right)_{N,V}.
\end{aligned} \tag{III.33}$$

Die einzelnen Terme in der Entwicklung

$$\frac{pV}{Nk_B} = \sum_{\ell=1}^{\infty} a_\ell T \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^{\ell-1} \tag{III.34}$$

sind proportional zu $T^{1-\frac{3}{2}(\ell-1)} = T^{\frac{5-3\ell}{2}}$; also folgt

$$\begin{aligned}
\frac{C_V}{Nk_B} &= \frac{3}{2} \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{5-3\ell}{2} a_\ell \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^{\ell-1} \\
&= \frac{3}{2} \left[1 + 0.088388 \frac{\lambda^3}{v} + 0.006600 \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^2 + 0.000390 \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^3 + \dots \right],
\end{aligned} \tag{III.35}$$

wobei die vorher berechneten numerischen Werte der Virialkoeffizienten a_1 bis a_4 eingesetzt wurden. Für sehr hohe Temperaturen und bzw. oder sehr kleine Dichten, also für $\lambda^3/v \rightarrow 0$, erhält man daraus wieder das klassische Resultat zurück, $C_V = \frac{3}{2}Nk_B$. Für kleine, aber endliche Werte von λ^3/v liegt dagegen C_V *oberhalb* des klassischen Grenzwertes. Da andererseits die Wärmekapazität für $T \rightarrow 0$ verschwinden muß, muß C_V bei einer gewissen Temperatur ein *Maximum* besitzen. (Die folgende Untersuchung wird zeigen, daß dieses Maximum ein “cusp” ist, daß also dort die Ableitung von C_V nach T einen Sprung macht.)

III.1.3 Bose–Einstein-Kondensation

Wird nun die Temperatur des Gases erniedrigt oder seine Dichte erhöht, so daß λ^3/v nicht mehr klein im Vergleich zu 1 bleibt, tragen mehr und mehr Terme der Virialentwicklung bei, bis daß diese Entwicklung schließlich unzuweckmäßig wird; dann muß die Fugazität z durch numerische Lösung der zweiten Grundgleichung (III.17) bestimmt werden. Da wegen $z = \frac{N_0}{N_0+1}$ stets $0 \leq z < 1$ gilt, die Bose-Funktion $g_{3/2}(z)$ in diesem Intervall monoton mit z wächst und durch $g_{3/2}(1) = \zeta(3/2) \approx 2.612$ beschränkt wird, hat man für jede Temperatur T die Ungleichung

$$N - N_0 \leq V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \zeta(3/2). \quad (\text{III.36})$$

Die linke Seite dieser Ungleichung, $N - N_0 \equiv N_{\text{ex}}$, bezeichnet die Anzahl der Teilchen, die einen *angeregten* Zustand besetzen; die Zahl dieser angeregten Teilchen ist also *beschränkt*! Die Schranke spielt keine Rolle, solange die Temperatur derart hoch ist, daß die rechte Seite größer bleibt als die Gesamtzahl N der vorhandenen Teilchen, d.h. solange

$$N < V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \zeta(3/2). \quad (\text{III.37})$$

Wenn dagegen die Temperatur so niedrig wird, daß

$$N > V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \zeta(3/2), \quad (\text{III.38})$$

wenn also

$$n\lambda^3 > 2.612, \quad (\text{III.39})$$

können die angeregten Zustände nicht mehr alle Teilchen aufnehmen; die “überschüssigen” Teilchen werden daher kollektiv in den Grundzustand gezwungen. Diese “makroskopische” Besetzung des Grundzustandes wird als Bose–Einstein-Kondensation bezeichnet. Sie tritt *nicht* erst bei $T = 0$ auf — daß bei der Temperatur $T = 0$ alle Bosonen den Grundzustand besetzen müssen, ist ohnehin klar —,

sondern bereits bei einer endlichen charakteristischen Temperatur T_c , die gerade durch die Bedingung $n\lambda^3 \stackrel{!}{=} \zeta(3/2)$ bestimmt wird:

$$\frac{N}{V} = \left(\frac{2\pi m k_B T_c}{h^2} \right)^{3/2} \zeta(3/2) \quad (\text{III.40})$$

oder

$$T_c = \frac{h^2}{2\pi m k_B} \left(\frac{N}{V \zeta(3/2)} \right)^{2/3}. \quad (\text{III.41})$$

Unterhalb dieser Kondensationstemperatur ist $N_0 \gg 1$; gemäß Gl. (III.8) folgt daraus $z \approx 1$. Die Anzahl der angeregten Teilchen wird daher für $T < T_c$ durch

$$\begin{aligned} N - N_0 &= V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \zeta(3/2) \\ &= N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \end{aligned} \quad (\text{III.42})$$

gegeben; entsprechend lautet die Anzahl der "kondensierten" Teilchen

$$\begin{aligned} N_0 &= N - V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \zeta(3/2) \\ &= N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right]. \end{aligned} \quad (\text{III.43})$$

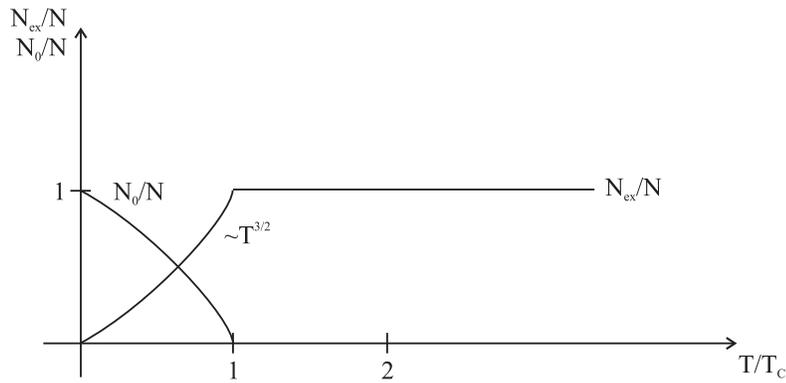


Abbildung III.1: Relative Besetzungen N_0/N und N_{ex}/N des Grundzustandes und der Gesamtheit der angeregten Zustände für ein ideales, freies Bose-Gas. Unterhalb der Kondensationstemperatur (III.41) besteht das Gas aus zwei Komponenten; die Anzahl der angeregten Teilchen verschwindet proportional zu $(T/T_c)^{3/2}$.

Unterhalb von T_c besteht das Gas also aus zwei Komponenten: Der “Phase” der $N_{\text{ex}} = N(T/T_c)^{3/2}$ angeregten Teilchen und der “Phase” der $N_0 = N [1 - (T/T_c)^{3/2}]$ “kondensierten” Teilchen im Grundzustand. Ein anschauliches Bild hilft, die Bedeutung dieser Bose–Einstein-Kondensation zu verstehen: Oberhalb von T_c sind die Teilchen im Mittel so weit voneinander entfernt, daß ihre individuellen de Broglie-Wellen praktisch nicht überlappen. Unterhalb von T_c ist das anders: Jetzt hat man anstelle der vielen, den einzelnen Teilchen zugeordneten de Broglie-Wellen nur eine einzige, “makroskopische” Wellenfunktion, die *alle* kondensierten Atome beschreibt — die einzelnen Atome verlieren ihre Individualität, die Gesamtheit der Atome wird *kohärent*. Damit verhält sich ein Bose–Einstein-Kondensat zu normaler Materie ähnlich wie das Licht eines Lasers zu dem einer Glühbirne! ²

Im Bereich unterhalb von T_c ist die Fugazität z praktisch temperaturunabhängig, da dort $N_0 = \mathcal{O}(N)$:

$$z = \frac{N_0}{N_0 + 1} \approx 1 - \frac{1}{N_0} \approx 1 \quad \text{für } 0 \leq T < T_c. \quad (\text{III.44})$$

Wegen

$$\frac{N}{V} \geq \frac{N - N_0}{V} = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) \approx \frac{1}{\lambda^3} \zeta(3/2) \quad (\text{III.45})$$

entspricht das Intervall $0 \leq T < T_c$ für die dimensionslose, zu $T^{3/2}$ proportionale Variable $\frac{V}{N\lambda^3} = v/\lambda^3$ dem Intervall

$$0 \leq \frac{V}{N\lambda^3} \leq \frac{1}{\zeta(3/2)} \approx 0.383. \quad (\text{III.46})$$

Oberhalb von T_c ist in guter Näherung $N_0 = 0$, also $\frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z)$ oder

$$g_{3/2}(z) = \left(\frac{V}{N\lambda^3} \right)^{-1}. \quad (\text{III.47})$$

Für sehr hohe Temperaturen ist schließlich $\frac{V}{N\lambda^3} \gg 1$ und daher $g_{3/2}(z) \ll 1$, also gilt $g_{3/2}(z) \approx z$. Dann findet man

$$z \approx \left(\frac{V}{N\lambda^3} \right)^{-1}, \quad (\text{III.48})$$

was genau dem klassischen Grenzfall entspricht: Denn für ein klassisches ideales Gas gilt nach Gl. (II.212) die Identität $\ln \mathcal{Z} = \frac{zV}{\lambda^3}$; daraus folgt die Beziehung $N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathcal{Z} = z \frac{V}{\lambda^3}$.

Das Auftreten des Bose–Einstein-Kondensates ist auch am Verhalten des Druckes als Funktion der Temperatur erkennbar: Für $T \leq T_c$ gilt

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(1) \quad (\text{III.49})$$

²Die Kohärenz des Bose–Einstein-Kondensates kann durch Beobachtung der Interferenz zweier makroskopischer Materiewellen nachgewiesen werden. Der erste Bericht darüber stammt von M.R. Andrews, C.G. Townsend, H.-J. Miesner, D.S. Durfee, D.M. Kurn, und W. Ketterle: *Observation of Interference between Two Bose Condensates*, Science **275**, 637 (1997).

oder

$$\begin{aligned} p &= \frac{k_B T}{\lambda^3} \zeta(5/2) \\ &= \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \zeta(5/2). \end{aligned} \quad (\text{III.50})$$

Der Druck des Systems ist daher unterhalb der Kondensationstemperatur *unabhängig* von seinem Volumen! Das wird verständlich, wenn man die zweite Grundgleichung für $T \leq T_c$ in der Form

$$\frac{N_{\text{ex}}}{V} = \frac{1}{\lambda^3} \zeta(3/2) \quad (\text{III.51})$$

schreibt und diese Beziehung in die obige Gl. (III.50) einsetzt; es folgt dann

$$p = k_B T \frac{N_{\text{ex}}}{V} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \quad \text{für } T \leq T_c. \quad (\text{III.52})$$

Eine Volumenverringerng ist für $T \leq T_c$ aufgrund der Konstanz des Druckes mit einer dazu proportionalen Verringerung von N_{ex} bzw. einer Erhöhung von N_0 verbunden. Angeregte Teilchen weichen der Druckerhöhung also durch ‘‘Phasenwechsel’’ aus; der Druck wird *nur* von den nicht-kondensierten Teilchen verursacht.

Bei $T = T_c$ ist einerseits in guter Näherung noch $N_0 = 0$, andererseits jedoch bereits $z = 1$. Daher gilt für den ‘‘Übergangsdruck’’

$$\begin{aligned} p(T_c) &= k_B T_c \frac{N}{V} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \\ &\approx 0.514 \frac{N k_B T_c}{V}. \end{aligned} \quad (\text{III.53})$$

Der Druck eines idealen, freien Bose-Gases beträgt daher am Kondensationspunkt nur ungefähr die Hälfte des Druckes eines hypothetischen Maxwell–Boltzmann-Gases.

Für $T > T_c$ ist schließlich $N_0 = 0$; also hat man

$$p = \frac{k_B T}{\lambda^3} g_{5/2}(z) \quad (\text{III.54})$$

und

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z); \quad (\text{III.55})$$

daraus ergibt sich für den Druck

$$p = \frac{N k_B T}{V} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)}. \quad (\text{III.56})$$

Für hinreichend hohe Temperaturen ist $g_{5/2}(z) \approx g_{3/2}(z) \approx z$; damit erhält man wieder den klassischen Grenzfall zurück.

III.1.4 Die spezifische Wärmekapazität

Besonders markant ist das Verhalten der spezifischen Wärmekapazität des entarteten Bose-Gases in Abhängigkeit von der Temperatur. Nach Gl. (III.18) gilt für die Innere Energie

$$U = \frac{3}{2} V \frac{k_B T}{\lambda^3} g_{5/2}(z); \quad (\text{III.57})$$

daraus kann für $T \leq T_c$ die Wärmekapazität bei festem Volumen (d.h. bei festen Einteilchen-Energien) sofort berechnet werden:

$$\begin{aligned} \frac{C_V}{N k_B} &= \frac{3}{2} \frac{V}{N} \zeta(5/2) \frac{d}{dT} \frac{T}{\lambda^3} \\ &= \frac{15}{4} \frac{V}{N} \zeta(5/2) \frac{1}{\lambda^3}. \end{aligned} \quad (\text{III.58})$$

Daher ist $C_V \propto T^{3/2}$ für $T \leq T_c$.

Am Übergangspunkt, also für $T \rightarrow T_c - 0$, gilt $\frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda^3} \zeta(3/2)$; das ergibt den linksseitigen Grenzwert

$$\frac{C_V(T_c - 0)}{N k_B} = \frac{15}{4} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \approx 1.926 > \frac{3}{2}; \quad (\text{III.59})$$

der klassische Wert wird daher erheblich überschritten.

Für $T > T_c$ ist $\frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z)$, und daher

$$\frac{C_V}{N k_B} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3}{2} T \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} \right)_{N,V}. \quad (\text{III.60})$$

Für die Auswertung dieses Ausdrucks wird offenbar auch die partielle Ableitung der Fugazität nach der Temperatur benötigt, also $\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_{N,V}$. Diese erhält man aus der folgenden Überlegung: Einerseits ist

$$g_{3/2}(z) = \frac{N}{V} \lambda^3; \quad (\text{III.61})$$

daraus folgt sofort

$$\left(\frac{\partial g_{3/2}(z)}{\partial T} \right)_{N,V} = -\frac{3}{2T} g_{3/2}(z). \quad (\text{III.62})$$

Andererseits erhält man aus der Reihendarstellung $g_n(z) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{z^\ell}{\ell^n}$ die allgemeine Beziehung

$$\frac{d}{dz} g_n(z) = \frac{g_{n-1}(z)}{z}, \quad (\text{III.63})$$

also insbesondere auch

$$\frac{d g_{3/2}(z)}{dz} = \frac{1}{z} g_{1/2}(z). \quad (\text{III.64})$$

Die Kettenregel ergibt dann

$$\left(\frac{\partial g_{3/2}(z)}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{dg_{3/2}(z)}{dz} \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_{N,V}, \quad (\text{III.65})$$

woraus nun die gesuchte Ableitung abgelesen werden kann:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_{N,V} &= \frac{\left(\frac{\partial g_{3/2}(z)}{\partial T}\right)_{N,V}}{\frac{dg_{3/2}(z)}{dz}} \\ &= -\frac{3z}{2T} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)}. \end{aligned} \quad (\text{III.66})$$

Damit kann die Wärmekapazität auch oberhalb der Kondensationstemperatur berechnet werden:

$$\begin{aligned} \frac{C_V}{Nk_B} &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3}{2} T \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} \right)_{N,V} \\ &= \frac{3}{2} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} + \frac{3T}{2} \frac{1}{z} \left(-\frac{3z}{2T} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \right) + \frac{3T}{2} \frac{g_{5/2}(z)(-1)}{[g_{3/2}(z)]^2} \frac{g_{1/2}(z)}{z} \left(-\frac{3z}{2T} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \right) \\ &= \frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)}. \end{aligned} \quad (\text{III.67})$$

Da nun $g_{1/2}(z) \rightarrow \infty$ für $z \rightarrow 1$, folgt

$$\frac{C_V(T_c + 0)}{Nk_B} = \frac{15}{4} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} = \frac{C_V(T_c - 0)}{Nk_B}. \quad (\text{III.68})$$

Der rechtsseitige Grenzwert der Wärmekapazität am Übergangspunkt stimmt also mit dem linksseitigen überein; die Wärmekapazität des idealen, freien Bose-Gases ist *stetig* bei $T = T_c$.

Mit den gleichen Argumenten zeigt man auch (*Übungsaufgabe!*)

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial C_V}{\partial T} \right|_{T_c-0} - \left. \frac{\partial C_V}{\partial T} \right|_{T_c+0} &= \frac{27}{16\pi} \zeta^2(3/2) \frac{Nk_B}{T_c} \\ &\approx 3.666 \frac{Nk_B}{T_c}; \end{aligned} \quad (\text{III.69})$$

die Ableitung der Wärmekapazität nach der Temperatur macht also bei T_c einen endlichen Sprung.

Bei hohen Temperaturen, für die die Näherung $g_n(z) \approx z$ gültig ist, folgt aus Gl. (III.67) sofort

$$\left. \frac{\partial C_V}{\partial T} \right|_{z \rightarrow 0} = \frac{15}{4} - \frac{9}{4} = \frac{3}{2}; \quad (\text{III.70})$$

das ist das bereits aus der Hochtemperaturentwicklung (III.35) bekannte klassische Verhalten.

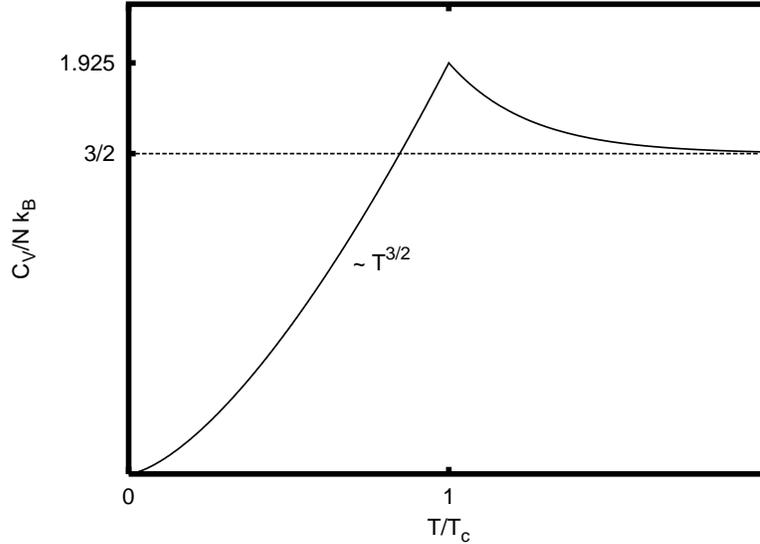


Abbildung III.2: Wärmekapazität des idealen, freien Bose-Gases als Funktion der Temperatur. Bei $T = T_c$ tritt ein “cusp” auf; die Größe der Unstetigkeit der Ableitung wird durch Gl. (III.69) gegeben.

Dieses Verhalten der spezifischen Wärmekapazität eines idealen, freien Bose-Gases in Abhängigkeit von der Temperatur erinnert vage an das Verhalten der Wärmekapazität von flüssigem ^4He , die bei der Temperatur von 2.19 K allerdings nicht nur einen “cusp”, sondern sogar eine Unstetigkeit aufweist: Die Wärmekapazität *divergiert*! Diese Divergenz zeigt einen Phasenübergang an; unterhalb von 2.19 K tritt Suprafluidität auf. Der experimentell gefundene Verlauf der Wärmekapazität mit der Temperatur ähnelt dem griechischen Buchstaben λ ; man spricht daher vom “ λ -Übergang”. Setzt man die Parameter von flüssigem ^4He , also die Teilchenmasse

$$m = 6.65 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \quad (\text{III.71})$$

und die Teilchendichte

$$\frac{N}{V} = 2.18 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3} \quad (\text{III.72})$$

in den Ausdruck (III.41) für die Kondensationstemperatur des idealen Bose-Gases ein, erhält man

$$T_c = \frac{h^2}{2\pi m k_B} \left(\frac{N}{V \zeta(3/2)} \right)^{2/3} \approx 3.13 \text{ K}, \quad (\text{III.73})$$

was immerhin von der Größenordnung her gut mit der Temperatur des λ -Punktes übereinstimmt. Eine bessere Übereinstimmung darf nicht erwartet werden, da flüssiges ^4He aufgrund seiner relativ hohen Dichte dem Modell eines idealen Gases nur sehr unvollkommen entsprechen kann; die Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung ist hier nicht vernachlässigbar. Von daher schlug Fritz London im Jahre 1938 vor, den

λ -Übergang in ^4He als Anzeichen für das Auftreten von Bose–Einstein-Kondensation anzusehen, wobei diese allerdings durch Wechselwirkungseffekte “verzerrt” sein sollte.³ Man erhält dann eine Verbindung zur empirischen “Zwei-Flüssigkeiten-Theorie” der Suprafluidität: Die N_0 Teilchen im Grundzustand entsprechen dem *suprafluiden*, die N_{ex} angeregten Teilchen dem *normalen Anteil* der Flüssigkeit.

In den seit 1995 durchgeführten Experimenten zur Bose–Einstein-Kondensation von gefangenen Atomgasen arbeitet man dagegen mit Proben, deren Dichte N/V im Bereich von nur 10^{20} m^{-3} liegt, also um nicht weniger als 8 Größenordnungen unterhalb der Dichte von flüssigem ^4He ! Derart “verdünnte” Gase kommen dem theoretischen Ideal sehr viel näher.

Abschließend soll noch die Abhängigkeit des Übergangsdruckes von der Temperatur untersucht werden. Aus der Thermodynamik kennt man für Phasenübergänge erster Ordnung (also für Phasenübergänge, bei denen das pro Teilchen beanspruchte Volumen am Übergangspunkt unstetig ist) die Clausius–Clapeyron-Gleichung:

- Bezeichnet p_0 den Druck eines Systems bei einem Phasenübergang erster Ordnung, bei dem sich das Volumen pro Teilchen von v_1 auf v_2 ändert und pro Teilchen die latente Wärme L auftritt, so gehorcht dieser Übergangsdruck der Differentialgleichung

$$\frac{dp_0}{dT} = \frac{L}{T(v_2 - v_1)}. \quad (\text{III.74})$$

Eine formal ähnliche Gleichung läßt sich auch für den Übergangsdruck eines idealen Bose-Gases aufstellen. Bei gegebener Temperatur T und Veränderung des Volumens V tritt die Kondensation auf bei einem Volumen V_c , das durch die Gleichung

$$\frac{N}{V_c} = \frac{1}{\lambda^3} \zeta(3/2) \quad (\text{III.75})$$

gegeben wird, also für

$$v_c = \frac{\lambda^3}{\zeta(3/2)}. \quad (\text{III.76})$$

Für $v < v_c$ ist der Druck

$$p_0 = \frac{k_B T}{\lambda^3} \zeta(5/2) \quad (\text{III.77})$$

³F. London: *On the Bose–Einstein Condensation*, Phys. Rev. **54**, 947 (1938). In dieser Arbeit wird insbesondere auch die gesonderte Behandlung, die dem Grundzustand in der Kontinuumsapproximation zukommen muß, ausführlich diskutiert. Diese Sonderrolle des Grundzustandes war zuvor von G.E. Uhlenbeck in seiner 1927 in Leiden angefertigten Dissertation nicht erkannt worden; Uhlenbeck hatte argumentiert, daß Bose–Einstein-Kondensation nicht möglich sei.

unabhängig von v . Im p - V -Diagramm wird die "Übergangslinie" unter Verwendung der Gl. (III.76) beschrieben durch

$$\begin{aligned} p_0 &= \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} k_B T \zeta(5/2) \\ &= \frac{h^2}{2\pi m} \frac{\zeta(5/2)}{\lambda^5} \\ &= \frac{h^2}{2\pi m} \frac{\zeta(5/2)}{[v_c \zeta(3/2)]^{5/3}}, \end{aligned} \quad (\text{III.78})$$

also durch $p_0 v_c^{5/3} = \text{const.}$ Nun gilt in der Kondensatphase aufgrund der Gl. (III.76) die einfache Beziehung

$$\frac{N_{\text{ex}}}{N} = \frac{V}{N\lambda^3} \zeta(3/2) = \frac{v}{v_c}, \quad (\text{III.79})$$

und daher auch

$$N_{\text{ex}} v_c = N v = V. \quad (\text{III.80})$$

Dieser Zusammenhang kann offenbar so gedeutet werden, daß ein angeregtes Teilchen formal das Volumen v_c einnimmt, während einem "kondensierten" Teilchen im Grundzustand das Volumen "Null" zuzuordnen ist. Bei der Kondensation hat man dann, ebenfalls formal, eine Volumenänderung $|\Delta v| = v_c$ pro Teilchen. Für die Abhängigkeit des Übergangsdruckes von der Temperatur ergibt sich damit

$$\begin{aligned} \frac{dp_0}{dT} &= \frac{5}{2} \frac{p_0}{T} \\ &= \frac{5}{2} \frac{k_B}{\lambda^3} \zeta(5/2) \\ &= \frac{5}{2} \frac{k_B}{v_c} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \\ &= \frac{5}{2} \frac{k_B T}{T} \frac{\zeta(5/2)}{T |\Delta v|}, \end{aligned} \quad (\text{III.81})$$

was genau die Form einer Clausius–Clapeyron-Gleichung (III.74) besitzt, wenn man die Größe

$$L = \frac{5}{2} k_B T \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \quad (\text{III.82})$$

als die mit der Kondensation verbundene latente Wärme auffaßt. Es muß jedoch betont werden, daß die Bose–Einstein-Kondensation in einem *idealen* Gas ohne ein Wechselwirkungspotential zwischen den Teilchen auftritt, während übliche Phasenübergänge entscheidend von solchen Wechselwirkungspotentialen bestimmt werden.

- Die in diesem Abschnitt hergeleiteten Resultate gelten für das *freie* ideale Bose-Gas mit der Zustandsdichte (III.2). Für den Fall, daß diese Zustandsdichte durch ein äußeres Fallenpotential geändert wird, ändert sich auch die Thermodynamik: Für das wichtige Beispiel einer dreidimensionalen isotropen Oszillatorfalle mit der Zustandsdichte (III.3) findet man bei hinreichend großer Teilchenzahl N die Kondensationstemperatur (*Übungsaufgabe!*)

$$T_c = \frac{\hbar\omega}{k_B} \left(\frac{N}{\zeta(3)} \right)^{1/3}; \quad (\text{III.83})$$

unterhalb von T_c wird die Besetzung des Grundzustandes anstelle von Gl. (III.43) durch

$$\begin{aligned} N_0 &= N - \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega} \right)^3 \zeta(3) \\ &= N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^3 \right] \end{aligned} \quad (\text{III.84})$$

beschrieben.⁴ Zudem bleibt die spezifische Wärmekapazität des Gases in der Oszillatorfalle bei T_c nicht stetig, sondern macht einen endlichen Sprung.⁵

III.2 Thermodynamik der Schwarzkörperstrahlung

Als “schwarzen Körper” bezeichnet man ein Objekt, das sämtliche *auftreffende* Strahlung absorbiert. Eine sehr gute Realisierung eines schwarzen Körpers liefert eine kleine Öffnung eines Hohlraums: Die auf diese Öffnung einfallende Strahlung wird im Innern des Hohlraumes vor ihrer Absorption unter Umständen noch mehrfach reflektiert, gelangt aber nur mit verschwindend geringer Wahrscheinlichkeit wieder aus dem Loch hinaus.

Die von einem solchen schwarzen Körper *ausgesandte* Strahlung wird daher auch als “Hohlraumstrahlung” bezeichnet. Sie kann aus zwei verschiedenen Perspektiven betrachtet werden:

1. Das Strahlungsfeld kann als ein System harmonischer Oszillatoren mit Oszillatorfrequenzen ω_s und Energien $E_s = (n_s + 1/2)\hbar\omega_s$ aufgefaßt werden; dabei bezeichnet $n_s = 0, 1, 2, \dots$ den Anregungszustand eines Oszillators mit der Frequenz ω_s . Die Oszillatoren sind *unterscheidbar* und gehorchen der *Boltzmann-Statistik*. Diese Sichtweise entspricht (bis auf die damals noch unbekannte “Vakuumentnergie” der Oszillatoren) dem Ansatz von Max Planck (1900).

⁴Die temperaturabhängige Besetzung des Grundzustandes durch Bose-Einstein-kondensierte Alkaliatome in einer Oszillatorfalle wurde erstmals 1996 gemessen. Siehe dazu M.-O. Mewes, M.R. Andrews, N.J. van Druten, D.M. Kurn, D.S. Durfee, und W. Ketterle: *Bose-Einstein Condensation in a Tightly Confining dc Magnetic Trap*, Phys. Rev. Lett. **77**, 416 (1996) sowie J.R. Ensher, D.S. Jin, M.R. Matthews, C.E. Wieman, und E.A. Cornell: *Bose-Einstein Condensation in a Dilute Gas: Measurement of Energy and Ground-State Occupation*, Phys. Rev. Lett. **77**, 4984 (1996).

⁵Eine ausführliche Diskussion des idealen Bose-Gases in einer Oszillatorfalle, die mit den in diesem Abschnitt entwickelten Werkzeugen nachvollzogen werden kann, geben S. Grossmann und M. Holthaus: *λ -transition to the Bose-Einstein condensate*, Z. Naturforsch. **50 a**, 921–930 (1995).

2. Das Strahlungsfeld kann auch als ein relativistisches ideales “Gas” von “Photonen” mit den Energien $\hbar\omega_s$ aufgefaßt werden. Photonen sind *ununterscheidbar* und gehorchen der *Bose–Einstein–Statistik*. Diese Sichtweise entspricht dem Ansatz von Satyendranath Bose (1924) und Albert Einstein (1924, 1925).

Beide Ansätze unterscheiden sich dadurch, daß im ersten die Oszillatoren selbst als die fundamentalen Grundgegebenheiten angesehen werden, im zweiten dagegen die Photonen. Natürlich (aus heutiger Sicht!) hängen sie eng zusammen: Die Photonen sind die “Anregungsquanten” des Strahlungsfeldes. Die Tatsache, daß dieses durch harmonische Oszillatoren beschrieben wird, wird plausibel durch den aus der Elektrodynamik bekannten Ausdruck

$$w(\mathbf{r}, t) = \frac{\varepsilon_0}{2} (\mathbf{E}^2(\mathbf{r}, t) + c^2 \mathbf{B}^2(\mathbf{r}, t)) \quad (\text{III.85})$$

für die Energiedichte des elektromagnetischen Feldes, wobei $\varepsilon_0 = 8.854188 \cdot 10^{-12}$ As/Vm die absolute Dielektrizitätskonstante und $c = 2.997925 \cdot 10^8$ m/s die Vakuumlichtgeschwindigkeit bezeichnen. Diese quadratische Form entspricht der Hamiltonfunktion eines Oszillatorsystems.

Gesucht werden nun die thermodynamischen Eigenschaften der Hohlraumstrahlung. Es wird dabei vorausgesetzt, daß sich die Strahlung im thermischen Gleichgewicht mit den Hohlraumwänden befindet. Diese haben die Temperatur T und bilden ein Energiereservoir. Geht man von den Planckschen Oszillatoren aus, kann man zunächst, da die einzelnen Oszillatoren nicht miteinander wechselwirken, die kanonische Zustandssumme eines einzigen Oszillators der Frequenz ω berechnen:

$$\begin{aligned} Z_1(\beta) &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega} \\ &= \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \\ &= \frac{1}{2 \sinh(\beta\hbar\omega/2)}. \end{aligned} \quad (\text{III.86})$$

Die mittlere Energie eines solchen Oszillators lautet somit

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon_\omega \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1(\beta) \\ &= \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sinh(\beta\hbar\omega/2) \\ &= \frac{1}{2} \hbar\omega \coth(\beta\hbar\omega/2) \\ &= \frac{1}{2} \hbar\omega \frac{e^{\beta\hbar\omega} + 1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \\ &= \frac{1}{2} \hbar\omega \frac{e^{\beta\hbar\omega} - 1 + 2}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \\ &= \frac{1}{2} \hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \end{aligned} \quad (\text{III.87})$$

Um jetzt die spektrale Energiedichte der Hohlraumstrahlung (also ihre Energie pro Volumen und pro Frequenzintervall) anzugeben, wird die "Zahl der Oszillatoren" (d.h. die Zahl der Schwingungsmoden des elektromagnetischen Feldes bei einer gegebenen Frequenz ω) benötigt. Dazu betrachte man zunächst einen Kubus der Kantenlänge L mit verspiegelten Wänden. Stehende Wellen der Wellenlänge λ parallel zu einer der Kubuskanten können sich nur ausbilden, wenn L ein ganzzahliges Vielfaches von $\lambda/2$ ist: $L = n\lambda/2$, wobei $n = 1, 2, 3 \dots$ ganzzahlig und positiv sein muß. Mit $\lambda = c/\nu = 2\pi c/\omega$ folgt

$$\omega = \frac{\pi c}{L} n; \quad (\text{III.88})$$

die aufgrund der Randbedingungen zulässigen Frequenzen der Moden entsprechen also den "Punkten" eines kubischen Gitters im ω -Raum mit der Gitterkonstanten $\Delta\omega = \pi c/L$. Die Anzahl $N(\omega)$ der Moden mit einer Frequenz bis hin zu einer gegebenen Frequenz ω ist daher ungefähr gleich dem Volumen desjenigen Teiles einer Kugel im Frequenzraum mit Radius ω , der sich im ersten Oktanten befindet, dividiert durch das Volumen der "Elementarzelle", das von einem einzigen Schwingungszustand beansprucht wird:

$$\begin{aligned} N(\omega) &= \frac{\frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \omega^3}{\left(\frac{\pi c}{L}\right)^3} \\ &= \frac{\omega^3}{6\pi^2 c^3} V, \end{aligned} \quad (\text{III.89})$$

wobei $V = L^3$ das Kubusvolumen bezeichnet. Das ergibt für die Anzahl der Zustände mit Frequenzen zwischen ω und $\omega + d\omega$ nun

$$dN(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi^2 c^3} V d\omega. \quad (\text{III.90})$$

Man beachte, daß bei dieser Abschätzung vorausgesetzt wird, daß das Volumen der Achtelkugel sehr viel größer ist als das der Elementarzelle, so daß die "angeschnittenen" Zellen am Kugelrand aufgrund des großen Kugelvolumens nicht genauer betrachtet werden müssen. Berücksichtigt man noch, daß zu jeder Schwingungsmode *zwei* Polarisationsrichtungen gehören, erhält man die spektrale (frequenzabhängige) Zustandsdichte

$$D(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}. \quad (\text{III.91})$$

Zwar wurde diese Beziehung hier unter Rückgriff auf einen Kubus erhalten; das Weylsche Theorem über das Spektrum des Laplaceoperators garantiert jedoch, daß auch für andere Formen des Hohlraums der führende (Volumen-)Term der Zustandsdichte durch die Gl. (III.91) gegeben wird.

Der Ausdruck für die spektrale Energiedichte, also die berühmte Plancksche Formel, ergibt sich daraus durch Multiplikation mit der mittleren Oszillatorenergie (III.87), wobei allerdings die unbeobachtbare

Vakuumentnergie vernachlässigt wird:

$$\begin{aligned}
 \text{spektrale Energiedichte} &= \text{spektrale Zustandsdichte} \times \text{mittlere Oszillatorenergie} \\
 u(\omega) &= \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \times \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/(k_B T)) - 1} \\
 &= \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/(k_B T)) - 1} .
 \end{aligned} \tag{III.92}$$

Geht man dagegen von den Photonen aus, so benötigt man zunächst für jede Frequenz ω deren mittlere Anzahl bei der Hohlraumtemperatur T . Im kanonischen Ensemble ist diese gegeben durch

$$\begin{aligned}
 \langle n_\omega \rangle &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-n\beta\hbar\omega}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta\hbar\omega}} \\
 &= -\frac{\partial}{\partial(\beta\hbar\omega)} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta\hbar\omega} \\
 &= \frac{\partial}{\partial(\beta\hbar\omega)} \ln (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \\
 &= \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} .
 \end{aligned} \tag{III.93}$$

Damit verhält sich das ‘‘Photonengas’’ genau wie ein ideales Bose-Gas mit dem chemischen Potential $\mu = 0$. Das ist plausibel: Da die Photonen masselos sind und daher ‘‘erzeugt’’ und ‘‘vernichtet’’ werden können, ist die Photonenzahl nicht fest vorgegeben, sondern stellt sich im Gleichgewicht ein; es gibt daher für die Photonenzahl keinen Lagrange-Multiplikator.

Die Zustandsdichte dieser als ‘‘Gasteilchen’’ aufgefaßten Photonen erhält man nun wie üblich aus dem durch h^3 dividierten Phasenraumvolumen,

$$g(p) dp = \frac{4\pi p^2 dp}{h^3} V , \tag{III.94}$$

wobei hier die relativistische Dispersionsrelation $p = E/c = \hbar\omega/c$ der Photonen einzusetzen ist:

$$g(\omega) d\omega = V \frac{\omega^2 d\omega}{2\pi^2 c^3} . \tag{III.95}$$

Nach Division durch das Volumen V und Berücksichtigung der beiden Polarisationsrichtungen ergibt sich daraus wieder die spektrale Zustandsdichte (III.91). Der Ausdruck für die spektrale Energiedichte setzt sich nun aus drei Anteilen zusammen:

$$\begin{aligned}
 \text{spektrale Energiedichte} &= \text{spektrale Zustandsdichte} \times \text{Energie eines Photons} \\
 &\quad \times \text{mittlere Photonenzahl} \\
 u(\omega) &= \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \times \hbar\omega \times \frac{1}{\exp(\hbar\omega/(k_B T)) - 1} \\
 &= \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/(k_B T)) - 1} ,
 \end{aligned} \tag{III.96}$$

in genauer Übereinstimmung mit der vorher unter Rückgriff auf Plancksche Oszillatoren gefundenen Gl. (III.92). Die Interpretation der Oszillatorquanten als Gasteilchen in konsequenter Verbindung mit der üblichen Zelleneinteilung des Phasenraums führt in der Tat derart direkt und elegant auf die Plancksche Formel, daß der eigentlich entscheidende Punkt dieser zweiten Argumentationslinie im Hintergrund bleibt: Die Photonen werden implizit als *prinzipiell ununterscheidbar* angesehen; ihre mittlere Anzahl wird nicht durch die klassische Boltzmann-Statistik bestimmt, sondern durch den nichtklassischen Ausdruck (III.93). Offenbar war Bose selbst sich dieser revolutionären Tatsache nicht bewußt, als er seine Herleitung der Planckschen Formel fand. Nachdem er das Manuskript seiner Arbeit zunächst beim englischen *Philosophical Magazine* zur Veröffentlichung eingereicht hatte und es dort abgelehnt worden war, schickte er es an Einstein, der damals Herausgeber der *Zeitschrift für Physik* war und es am 2. Juli 1924 erhielt. In seinem Begleitbrief wies Bose mit keinem Wort auf die “neue” Statistik hin, sondern betonte seine Verwendung der Phasenraumzellen, mit der er den korrekten Vorfaktor des Strahlungsgesetzes erhalten hatte.⁶

Respected Sir:

*I have ventured to send you the accompanying article for your perusal and opinion. I am anxious to know what you think of it. You will see that I have tried to deduce the coefficient $8\pi\nu^2/c^3$ in Planck's Law independent of the classical electrodynamics, only assuming that the ultimate elementary regions in the phase-space has the content h^3 . I do not know sufficient German to translate the paper. If you think the paper worth publication I shall be grateful if you arrange its publication in *Zeitschrift für Physik*. Though a complete stranger to you, I do not hesitate in making such a request. Because we are all your pupils though profiting only from your teachings through your writings . . .*

Einstein erkannte sofort den Wert von Boses Gedanken, übersetzte sie persönlich in die deutsche Sprache und sorgte für ihre Veröffentlichung.⁷ Am Ende der nur vier Seiten langen Abhandlung fügte er eine “Anmerkung des Übersetzers” hinzu:

Boses Ableitung der Planckschen Formel bedeutet nach meiner Meinung einen wichtigen Fortschritt. Die hier benutzte Methode liefert auch die Quantentheorie des idealen Gases, wie ich an anderer Stelle ausführen will.

Innerhalb von nur wenigen Tagen übertrug Einstein das von Bose benutzte Verfahren zur Berechnung des Entropie des Photonengases auf ein Gas nichtrelativistischer, massebehafteter Teilchen — wenn man den offiziellen Daten Glauben schenken darf, berichtete er schon 8 Tage nach Erhalt von Boses Arbeit über die Quantentheorie des idealen Gases⁸ — und erhielt die bereits in Abschnitt II.6 dargestellte mikrokanonische Theorie für ideale Bosonen. Obwohl stark durch Bose inspiriert, darf die Folgeleistung

⁶Zitiert nach W. A. Blanpied, *Satyendranath Bose: Co-Founder of Quantum Statistics*. Am. J. Phys. **40**, 1212 (1972).

⁷S. Bose: *Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese*, Z. Phys. **26**, 178–181 (1924).

⁸A. Einstein: *Quantentheorie des einatomigen idealen Gases*. Sitzungsberichte der preussischen Akademie der Wissenschaften: XXII. Gesamtsitzung vom 10. Juli 1924.

Einsteins keineswegs geringer eingeschätzt werden. Während Bose durch das hervorragend bestätigte Strahlungsgesetz der Richtigkeit seiner Sichtweise versichert wurde, gab es für Einstein keinen experimentellen Hinweis, der eine neue, quantenmechanische Theorie des idealen Gases nahegelegt hätte. Einstein folgte vielmehr einer tiefen Überzeugung:⁹

Wenn die Bosesche Ableitung der Planckschen Strahlungsformel ernst genommen wird, so wird man auch an dieser Theorie des idealen Gases nicht vorbeigehen dürfen; denn wenn es gerechtfertigt ist, die Strahlung als ein Quantengas aufzufassen, so muß die Analogie zwischen Quantengas und Molekülgas eine vollständige sein.

Allerdings geht auch Einstein in seiner ersten Arbeit zum idealen Bose-Gas noch nicht auf die implizit vorausgesetzte prinzipielle Ununterscheidbarkeit der Gasteilchen sowie die Konsequenzen daraus ein. Erst in einer zweiten Arbeit¹⁰, in der erstmals auch die “Kondensation” des Gases beschrieben wird, die heute als Bose–Einstein-Kondensation Furore macht, diskutiert Einstein, einer Ermahnung von Ehrenfest folgend, ausführlich den Befund, daß gemäß der von Bose und ihm entwickelten Theorie die Gasteilchen nicht voneinander statistisch unabhängig sind, sondern einer gegenseitigen Beeinflussung “von vorläufig ganz rätselhafter Art” unterliegen — der symmetriebedingten Wechselwirkung identischer Teilchen, die in Abschnitt II.5 als Austauschwechselwirkung eingeführt wurde.^{11 12}

Zurück zur Thermodynamik des Photonengases: Aus der spektralen Energiedichte (III.92) kann nun sofort die gesamte Energiedichte für den strahlungsgefüllten Hohlraum berechnet werden. Unter Verwendung der dimensionslosen Variablen $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ erhält man

$$u(\omega) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^4 \frac{x^3 dx}{e^x - 1}; \quad (\text{III.97})$$

die Energiedichte U/V ist daher proportional zu T^4 :

$$\frac{U}{V} = \frac{(k_B T)^4}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

⁹Aus der Einleitung von Einsteins zweiter Abhandlung über das ideale Bose-Gas.

¹⁰A. Einstein: *Quantentheorie des einatomigen idealen Gases. Zweite Abhandlung*. Sitzungsberichte der preussischen Akademie der Wissenschaften: I. Sitzung der physikalisch-mathematischen Klasse vom 8. Januar 1925.

¹¹Eine Rückübersetzung von Boses Arbeit in die englische Sprache sowie Übersetzungen der erwähnten Arbeiten Einsteins finden sich unter <http://www.physik.uni-oldenburg.de/condmat/TeachingSP/SP.html>

¹²Ein Kuriosum am Rande: Es ist in der naturwissenschaftlichen Literatur bei Quellenangaben üblich, Zeitschriftennamen abzukürzen. Aus den “Sitzungsberichten der preussischen Akademie der Wissenschaften” mag so vielleicht zunächst “Sitz. Ber. Preuss. Akad. Wiss.” und dann “S.B. Preus. Akad. Wiss.” geworden sein. Da jedoch der Bekanntheitsgrad der “Sitzungsberichte” im Ausland eher gering gewesen sein muß, wurden die Buchstaben “S.B.” daraufhin als die Initialen eines Herrn Preus interpretiert. Bis in die Gegenwart wird daher gelegentlich einem gewissen “S.B. Preus” eine Mitautorenenschaft an Einsteins berühmten Arbeiten zugeschrieben. Ein Beispiel: In dem Artikel *Bose–Einstein condensation in arbitrarily shaped cavities* von K. Kirsten und D. J. Toms (Phys. Rev. E **59**, 158 (1999)) findet sich ein Verweis auf “A. Einstein and S.B. Preus, Akad. Wiss. Lit. Mainz Abh. Math. Naturwiss. Kl. **22**, 261 (1924)”. A. Einsteins legendärer Mitarbeiter S.B. Preus existiert jedoch ebensowenig wie der Wolpertinger.

$$\begin{aligned}
&= \frac{(k_B T)^4}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \Gamma(4) \zeta(4) \\
&= \frac{\pi^2 k_B^4}{15 (\hbar c)^3} T^4.
\end{aligned} \tag{III.98}$$

Diese T^4 -Proportionalität erinnert an das empirisch bekannte Stefan–Boltzmann-Gesetz für die *Intensität* der von einem schwarzen Körper ausgehenden Strahlung. Allerdings ist die Intensität nicht gleich der Energiedichte, sondern gleich der *Energiestromdichte*, also gleich der transportierten Energie pro Fläche und Zeit. Von der Dimension her unterscheiden sich daher die Intensität und die Energiedichte um einen Faktor mit der Dimension einer Geschwindigkeit. Dieser Faktor ist jedoch nicht einfach die Lichtgeschwindigkeit, sondern $c/4$, wie aus der folgenden Überlegung klar wird:

Es sei $d\mathbf{A}$ der Normalenvektor eines Flächenelementes der Hohlraumöffnung. Die durch dieses Flächenelement austretende Strahlung kann in den gesamten dem Hohlraum gegenüberliegenden Halbraum gerichtet sein; die Geschwindigkeitsvektoren \mathbf{v} der austretenden Photonen (mit $|\mathbf{v}| = c$) schließen also mit dem Normalenvektor einen Winkel ϑ zwischen 0 und $\pi/2$ ein. In einem kleinen Zeitintervall dt gelangen diejenigen Photonen mit der durch \mathbf{v} indizierten Richtung durch das Flächenelement, die sich in einem Zylinder mit dem Volumen $d\mathbf{A} \cdot \mathbf{v} dt$ befinden; der in diesem Skalarprodukt enthaltene Richtungscosinus berücksichtigt die Tatsache, daß nur die Geschwindigkeitskomponente in Richtung von $d\mathbf{A}$ eine Rolle spielt. Die *Energiestromdichte* I , also die pro Fläche und Zeit durch die Hohlraumöffnung abgestrahlte Energie, ergibt sich daher zu

$$\begin{aligned}
I &= \frac{U}{V} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} d\vartheta \frac{\sin \vartheta}{4\pi} c \cos \vartheta \\
&= \frac{U}{V} \frac{c}{2} \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta \Big|_0^{\pi/2} \\
&= \frac{c}{4} \frac{U}{V}.
\end{aligned} \tag{III.99}$$

Zusammen mit der Energiedichte (III.98) erhält man so das Stefan–Boltzmann-Gesetz:

$$I = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} T^4 \equiv \sigma T^4 \tag{III.100}$$

mit der Proportionalitätskonstanten

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5.670 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}, \tag{III.101}$$

deren Zahlenwert bereits vor der Planckschen Theorie bekannt war, mit Hilfe dieser Theorie jedoch auf die fundamentalen Konstanten \hbar und c zurückgeführt werden konnte.

Die Tatsache, daß das chemische Potential μ des Photonengases verschwindet, folgt auch aus der Minimalität der Freien Energie F im Gleichgewicht: Die (über alle Frequenzen integrierte) Photonenzahl N muß sich so einstellen, daß im Gleichgewicht, bei $N = \langle N \rangle$, die Beziehung $\left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{\langle N \rangle} = 0$ gilt. Wegen

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN \tag{III.102}$$

folgt aus dieser Forderung sofort $\mu = 0$. Das Verschwinden des chemischen Potentials ist also direkt darauf zurückzuführen, daß die Photonenzahl nicht "erhalten" ist.

Die *großkanonische* Zustandssumme des Photonengases ergibt sich nun unmittelbar aus der ersten der beiden bekannten Beziehungen (III.1) für das ideale Bose-Gas, indem man dort $z = 1$ setzt:

$$\ln \mathcal{Z} = \frac{pV}{k_B T} = - \sum_{\varepsilon} \ln \left(1 - e^{-\varepsilon/(k_B T)} \right) . \quad (\text{III.103})$$

Mit der zugehörigen Zahl der Zustände in $d\varepsilon$, also

$$2V \frac{4\pi p^2 dp}{h^3} = \frac{8\pi V}{h^3 c^3} \varepsilon^2 d\varepsilon \quad (\text{III.104})$$

folgt daraus

$$\frac{pV}{k_B T} = - \frac{8\pi V}{h^3 c^3} \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^2 \ln \left(1 - e^{-\varepsilon/(k_B T)} \right) ; \quad (\text{III.105})$$

partielle Integration liefert

$$\frac{pV}{k_B T} = - \frac{8\pi V}{h^3 c^3} \left[\frac{1}{3} \varepsilon^3 \ln \left(1 - e^{-\varepsilon/(k_B T)} \right) \right]_0^\infty - \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^3}{3} \frac{e^{-\varepsilon/(k_B T)}}{1 - e^{-\varepsilon/(k_B T)}} . \quad (\text{III.106})$$

Auch hier verschwinden die Randterme; es bleibt

$$\begin{aligned} p &= \frac{8\pi}{3h^3 c^3} (k_B T)^4 \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} \\ &= \frac{8\pi^5}{45 h^3 c^3} (k_B T)^4 \\ &= \frac{1}{3} \frac{U}{V} , \end{aligned} \quad (\text{III.107})$$

wie der Vergleich mit der bereits bekannten Gl. (III.98) zeigt. Der Unterschied zu der entsprechenden Relation (III.19) für ideale Bose-Gase aus massebehafteten Teilchen ist auf die geänderte Dispersionsrelation zurückzuführen: Dort war $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$; hier dagegen ist $\varepsilon = pc$.

Mit $\mu = 0$ folgt aus der thermodynamischen Identität $U = TS - pV + \mu N$ nun

$$\begin{aligned} F &= U - TS \\ &= -pV \\ &= -\frac{1}{3}U , \end{aligned} \quad (\text{III.108})$$

so daß auch die Entropie des Photonengases sehr einfach angegeben werden kann:

$$\begin{aligned} S &= \frac{U - F}{T} \\ &= \frac{4}{3} \frac{U}{T} \\ &= \frac{4}{45} \frac{\pi^2 k_B^4}{(\hbar c)^3} VT^3 . \end{aligned} \quad (\text{III.109})$$

Daraus erhält man dann für seine spezifische Wärmekapazität bei festem Volumen (also festgehaltenen Frequenzen der Strahlungsmoden) die Beziehung

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = 3S. \quad (\text{III.110})$$

Ferner gilt nach Gl. (III.109) bei einer adiabatischen Zustandsänderung des Photonengases die Beziehung $VT^3 = \text{const.}$ Weiterhin besagt Gl. (III.107), daß $p \propto T^4$; also folgt $Vp^{3/4} = \text{const.}$ und schließlich $pV^{4/3} = \text{const.}$ Im Unterschied zum klassischen idealen Gas stimmt der hier auftretende ‘‘Adiabatexponent’’ $\gamma = 4/3$ jedoch *nicht* mit dem Quotienten C_p/C_V überein; für das Photonengas ist $C_p/C_V = \infty$. (*Übungsaufgabe!*)

Abschließend kann auch die zweite der beiden Beziehungen (III.1) auf das Photonengas angewandt werden; für die ‘‘mittlere Zahl der Photonen’’ ergibt sich dann formal

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1} \\ &= \frac{V}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \Gamma(3) \zeta(3) \\ &= \frac{2\zeta(3)V}{\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3. \end{aligned} \quad (\text{III.111})$$

Allerdings sind die relativen Schwankungen der Photonenzahl, gegeben durch

$$\frac{(\Delta N)^2}{\langle N \rangle^2} = \frac{k_B T}{V} \kappa_T = -\frac{k_B T}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (\text{III.112})$$

unendlich groß, da nach Gl. (III.107) die Isothermen des Photonengases ‘‘flach’’ sind, seine Kompressibilität daher divergiert: Aus

$$p = \frac{\pi^2}{45 (\hbar c)^3} (k_B T)^4 \quad (\text{III.113})$$

folgt sofort

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0. \quad (\text{III.114})$$

III.3 Thermodynamik der Phononen

Ein Metall- oder Ionengitter, das aus N Teilchen besteht, kann in ‘‘harmonischer Näherung’’ als ein System von $3N$ gekoppelten Oszillatoren aufgefaßt werden: Bezeichnen \bar{x}_i ($i = 1, \dots, 3N$) die Koordinaten der Gleichgewichtslagen der Atomrümpfe, so liefert eine Entwicklung der potentiellen Energie $\Phi(\{x_i\})$ bis zu Termen zweiter Ordnung um die Gleichgewichtskonfiguration den Ausdruck

$$\Phi(\{x_i\}) = \Phi(\{\bar{x}_i\}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j} \right) (x_i - \bar{x}_i) (x_j - \bar{x}_j) + \dots \quad (\text{III.115})$$

Die Kopplungsmatrix $\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial x_i\partial x_j}\right)$, die vom Gittertyp sowie von eventuellen Störstellen und Defekten bestimmt wird, ist symmetrisch und positiv definit, unterliegt jedoch keinen weiteren Einschränkungen; insbesondere sind die Kopplungen zwischen verschiedenen Gitterteilchen nicht auf nächste Nachbarn beschränkt. Setzt man nun $\xi_i = \sqrt{m_i}(x_i - \bar{x}_i)$, wobei m_i die zur i -ten Schwingungskordinate gehörende Atom- oder Ionenmasse bezeichnet, werden die Gitterschwingungen daher beschrieben durch die Energiefunktion

$$E = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_i \dot{\xi}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \xi_i K_{ij} \xi_j, \quad (\text{III.116})$$

wobei die Matrix

$$K_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial x_i \partial x_j} \right) \quad (\text{III.117})$$

eingeführt wurde. Da sie ebenfalls symmetrisch ist, kann sie immer diagonalisiert werden; es existiert also eine orthogonale Matrix S_{ij} mit der Eigenschaft

$$\sum_{n,r} S_{\ell n} K_{nr} S_{rs}^{-1} = D_{\ell s}, \quad (\text{III.118})$$

wobei die Matrix $D_{\ell s} \equiv \omega_\ell^2 \delta_{\ell s}$ diagonal ist; alle Eigenwerte ω_ℓ^2 sind positiv. Definiert man nun die *Normalkoordinaten* $q_\ell = \sum_j S_{\ell j} \xi_j$ und benutzt $\sum_\ell S_{i\ell}^{-1} S_{\ell j} = \delta_{ij}$, folgt

$$\begin{aligned} E &= \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,\ell,j} \dot{\xi}_i S_{i\ell}^{-1} S_{\ell j} \dot{\xi}_j + \frac{1}{2} \sum_{i,\ell,n,r,s,j} \xi_i S_{i\ell}^{-1} S_{\ell n} K_{nr} S_{rs}^{-1} S_{sj} \xi_j \\ &= \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_\ell \dot{q}_\ell^2 + \frac{1}{2} \sum_{\ell,s} q_\ell D_{\ell s} q_s \\ &= \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_\ell (\dot{q}_\ell^2 + \omega_\ell^2 q_\ell^2). \end{aligned} \quad (\text{III.119})$$

Damit wird die Hamiltonfunktion des schwingenden Gitters die eines Systems *ungekoppelter* harmonischer Oszillatoren mit den *Normalfrequenzen* ω_ℓ , wobei $\ell = 1, \dots, 3N$. Jede der $3N$ Normalschwingungen entspricht einer *Schallwelle*, die durch das Gitter läuft.

Die “Anregungsquanten” der quantenmechanisch behandelten Normaloszillatoren heißen (in Analogie zu den Photonen, also den Anregungsquanten der elektromagnetischen Feldoszillatoren) Phononen. Im Unterschied zur Quantenelektrodynamik ist die Anzahl der Normaloszillatoren in diesem Fall beschränkt. In beiden Fällen stellt sich die Zahl der Anregungsquanten im thermischen Gleichgewicht selbst ein, so daß das chemische Potential des hier behandelten “Phononengases” ebenso wie das des Photonengases verschwindet, $\mu = 0$.

Die Innere Energie dieses Phononengases lautet somit

$$U(T) = \Phi_0 + \sum_\ell \frac{1}{2} \hbar \omega_\ell + \sum_\ell \frac{\hbar \omega_\ell}{e^{\hbar \omega_\ell / (k_B T)} - 1}; \quad (\text{III.120})$$

daraus folgt für die spezifische Wärmekapazität bei festem Volumen, also festgehaltenen Normalfrequenzen

$$\begin{aligned}
 C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\
 &= - \sum_{\ell} \frac{\hbar\omega_{\ell} e^{\hbar\omega_{\ell}/(k_B T)}}{(e^{\hbar\omega_{\ell}/(k_B T)} - 1)^2} \left(- \frac{\hbar\omega_{\ell}}{k_B T^2} \right) \\
 &= k_B \sum_{\ell} \left(\frac{\hbar\omega_{\ell}}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_{\ell}/(k_B T)}}{(e^{\hbar\omega_{\ell}/(k_B T)} - 1)^2}. \tag{III.121}
 \end{aligned}$$

Für die Auswertung der Summe wird nun das genaue Frequenzspektrum des jeweiligen Gitters benötigt.

Die einfachste Modellannahme zur Gestalt des Spektrums geht auf Einstein zurück: $\omega_{\ell} = \omega$ für alle Moden ℓ ; jeder der $3N$ Normaloszillatoren soll also die gleiche Frequenz ω besitzen. Für dieses Einstein-Modell ergibt sich dann die Wärmekapazität

$$C_V = 3Nk_B E(x) \tag{III.122}$$

mit der Einstein-Funktion

$$E(x) = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \tag{III.123}$$

und der dimensionslosen Variablen

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} = \frac{\Theta_E}{T}. \tag{III.124}$$

Die Referenztemperatur $\Theta_E = \hbar\omega/k_B$ wird als *Einstein-Temperatur* bezeichnet. Man kann nun sofort die beiden Grenzfälle diskutieren: Für Temperaturen, die im Vergleich zur Einstein-Temperatur hoch sind, also für $T \gg \Theta_E$, ist $x \ll 1$ und $E(x) \approx 1$. Dann hat man die Näherung $C_V \approx 3Nk_B$, was die bekannte ‘‘Dulong–Petit-Regel’’ erklärt:

- Bei hinreichend hohen Temperaturen hat die molare spezifische Wärmekapazität eines Metalls unabhängig von seiner Natur den Wert

$$c_V = 3N_A k_B = 3R \approx 24.94 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}. \tag{III.125}$$

Für im Vergleich zur Einstein-Temperatur kleine Temperaturen, also für $T \ll \Theta_E$, ist dagegen $x \gg 1$ und $E(x) \approx x^2 e^{-x}$. Damit erklärt das Einstein-Modell zwar das ‘‘Einfrieren’’ der spezifischen Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen, sagt aber ein *exponentielles* Verschwinden von C_V , proportional zu $\exp(-\Theta_E/T)$, bei tiefen Temperaturen voraus. Ein solches exponentielles Verschwinden erweist sich im Vergleich mit experimentellen Daten für die Wärmekapazität von Festkörpern als zu stark. Es ist

jedoch typisch für alle Systeme, deren Anregungsspektrum eine endlich große *Energielücke* über dem Grundzustand besitzt, wie die Lücke $\Delta E = \hbar\omega$ im Einstein-Modell.

Eine andere Modellannahme über das Frequenzspektrum der Gitterschwingungen eines Festkörpers, die die für Schallwellen typische lineare Dispersionsrelation berücksichtigt, geht auf Debye zurück: Geht man davon aus, daß die niederenergetischen Anregungen eines Festkörpers longitudinale oder transversale Schallwellen mit einer Geschwindigkeit c sind, betrachtet einen Kubus $V = L^3$ des jeweiligen Materials und stellt *periodische* Randbedingungen, so gilt für die Wellenlängen λ der zulässigen Moden die Bedingung

$$n\lambda = n \frac{2\pi c}{\omega} = L; \quad (\text{III.126})$$

also

$$\omega = \frac{2\pi c}{L} n, \quad (\text{III.127})$$

wobei die ganze Zahl $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ auch negativ sein kann, entsprechend "rückwärtslaufenden" Wellen. Aufgrund der periodischen Randbedingungen entsprechen die Frequenzen der zulässigen Moden daher den Punkten eines kubischen Gitters im ω -Raum mit der Gitterkonstanten $\Delta\omega = 2\pi c/L$. Die Anzahl $N(\omega)$ der Moden mit einer Frequenz bis zu einer vorgegebenen Frequenz ω ist daher ungefähr gleich dem Volumen einer Kugel mit dem Radius ω im Frequenzraum, dividiert durch das Volumen der "Elementarzelle", das von einer einzigen Mode beansprucht wird:

$$\begin{aligned} N(\omega) &= \frac{\frac{4\pi}{3}\omega^3}{\left(\frac{2\pi c}{L}\right)^3} \\ &= \frac{\omega^3}{6\pi^2 c^3} V; \end{aligned} \quad (\text{III.128})$$

die Anzahl der Moden mit einer Frequenz zwischen ω und $\omega + d\omega$ ist daher

$$dN(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi^2 c^3} V d\omega. \quad (\text{III.129})$$

(Man vergleiche die Herleitung dieses Resultates für *periodische* Randbedingungen mit derjenigen, die auf das entsprechende Ergebnis (III.90) für elektromagnetische Wellen in einem verspiegelten Hohlraum, also für *Dirichlet*-Randbedingungen führte: Dort war die Gitterkonstante im ω -Raum nur halb so groß wie hier, die Modendichte daher um den Faktor $2^3 = 8$ größer; dafür durften dort allerdings nur die Gitterpunkte im ersten Oktanten berücksichtigt werden, hier dagegen zählen alle Oktanten. Daher wird der Ausdruck (III.129) schließlich gleich dem früheren Ausdruck (III.90). Diese Unabhängigkeit des führenden (Volumen-)Terms der Zustandsdichte von den Randbedingungen ist eine Konsequenz des Weylschen Theorems.)

Nun ist die Gesamtzahl der Schwingungsmoden endlich, nämlich $3N$. Um auch diese Tatsache zu berücksichtigen, postulierte Debye eine *cutoff*-Frequenz ω_D : Für $\omega \leq \omega_D$ soll die Zustandsdichte gemäß

Gl. (III.129) quadratisch von ω abhängen, für $\omega > \omega_D$ dagegen verschwinden. Läßt man weiterhin für die longitudinalen und die transversalen Schallwellen verschiedene Geschwindigkeiten zu, c_l und c_t , und berücksichtigt schließlich, daß die transversalen Wellen zwei verschiedene Polarisationsrichtungen besitzen, erhält man die Zustandsdichte für das Debye-Modell:

$$g(\omega) = \begin{cases} V \left(\frac{\omega^2}{2\pi^2 c_l^3} + \frac{\omega^2}{\pi^2 c_t^3} \right) & , \quad \omega \leq \omega_D \\ 0 & , \quad \omega > \omega_D \end{cases} . \quad (\text{III.130})$$

Die Debye-Frequenz ω_D ergibt sich dann aus der Identität

$$\int_0^{\omega_D} d\omega g(\omega) = V \left(\frac{1}{2\pi^2 c_l^3} + \frac{1}{\pi^2 c_t^3} \right) \frac{\omega_D^3}{3} = 3N , \quad (\text{III.131})$$

also aus

$$V \left(\frac{1}{2\pi^2 c_l^3} + \frac{1}{\pi^2 c_t^3} \right) = \frac{9N}{\omega_D^3} . \quad (\text{III.132})$$

Damit lautet der Debye-Ansatz für die Zustandsdichte schließlich

$$g(\omega) = \begin{cases} \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2 & , \quad \omega \leq \omega_D \\ 0 & , \quad \omega > \omega_D \end{cases} . \quad (\text{III.133})$$

Die tatsächlichen Zustandsdichten lassen sich aus Röntgenstreuexperimenten bestimmen. Es zeigt sich, daß der niederfrequente Teil des "akustischen" Spektrums häufig sehr gut durch den quadratischen Ansatz (III.133) beschrieben wird, wogegen selbst für einfache Gittertypen bei höheren Frequenzen sogenannte "*van Hove-Singularitäten*" auftreten, so daß die Zustandsdichte für diese höheren Frequenzen nicht mehr glatt ist. Die gute Übereinstimmung im niederfrequenten Bereich des akustischen Spektrums garantiert jedoch eine genaue Beschreibung der spezifischen Wärmekapazität bei hinreichend tiefen Temperaturen.

Die Existenz einer cutoff-Frequenz wird auch unter einem anderen Gesichtspunkt plausibel: Betrachtet man zur Vereinfachung nur die longitudinalen Moden, hat man

$$\int_0^{\omega_D} d\omega \frac{V\omega^2}{2\pi^2 c_l^3} = \frac{V\omega_D^3}{6\pi^2 c_l^3} = N . \quad (\text{III.134})$$

Führt man gemäß $\omega_D = 2\pi \frac{c_l}{\lambda_D}$ die zur Debye-Frequenz gehörende kürzeste Wellenlänge λ_D der Schallwellen ein, erhält man daraus

$$\frac{4\pi}{3} \frac{1}{\lambda_D^3} = \frac{N}{V} \quad (\text{III.135})$$

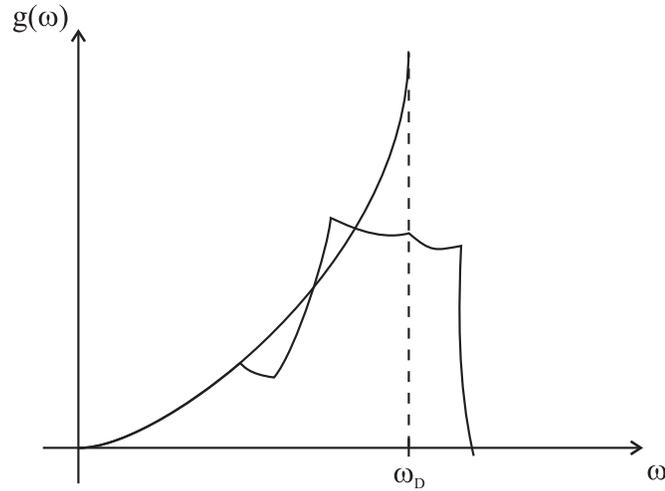


Abbildung III.3: Vergleich der quadratischen Zustandsdichte (III.133) des Debye-Modells mit einer typischen, durch Röntgenstreuexperimente bestimmten Zustandsdichte eines Metalls (schematisch). Während die tatsächliche Zustandsdichte im niederfrequenten Teil gut mit dem Modell übereinstimmt, treten im hochfrequenten Teil van Hove-Singularitäten auf.

oder

$$\lambda_D = \left(\frac{4\pi V}{3N} \right)^{1/3} ; \quad (\text{III.136})$$

die aus dem Debye-Ansatz folgende kürzeste mögliche Wellenlänge ist also von der Größenordnung der Teilchenabstände im Gitter. Das ist unmittelbar einsichtig, da Wellen mit noch kürzerer Wellenlänge in einem diskreten Gitter nicht realisiert werden können.

Die spezifische Wärmekapazität eines Gitters, das durch das Debye-Modell (III.133) beschrieben wird, kann nun in einfacher Form angegeben werden:

$$\begin{aligned} C_V &= k_B \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/(k_B T)}}{(e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1)^2} \\ &= 9Nk_B \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega_D} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \\ &= 3Nk_B D(x_D), \end{aligned} \quad (\text{III.137})$$

wobei

$$D(x_D) = \frac{3}{x_D^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (\text{III.138})$$

die sogenannte Debye-Funktion bezeichnet, deren dimensionsloses Argument

$$x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} = \frac{\Theta_D}{T} \quad (\text{III.139})$$

durch das Verhältnis der Debye-Temperatur $\Theta_D = \hbar\omega_D/k_B$ und der Temperatur T gegeben wird. Da nun $\frac{e^x}{(e^x-1)^2} = -\frac{d}{dx} \frac{1}{e^x-1}$, liefert eine partielle Integration

$$\begin{aligned} D(x_D) &= \frac{3}{x_D^3} \left[-\frac{x^4}{e^x-1} \Big|_0^{x_D} + 4 \int_0^{x_D} \frac{x^3 dx}{e^x-1} \right] \\ &= -\frac{3x_D}{e^{x_D}-1} + \frac{12}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3 dx}{e^x-1}. \end{aligned} \quad (\text{III.140})$$

Für im Vergleich zur Debye-Temperatur hohe Temperaturen ist $x \leq x_D \ll 1$, daher hat man die Entwicklung

$$\begin{aligned} \frac{1}{e^x-1} &= \frac{1}{x + \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{6}x^3 + \mathcal{O}(x^4)} \\ &= \frac{1}{x \left(1 + \frac{1}{2}x + \frac{1}{6}x^2 + \mathcal{O}(x^3) \right)} \\ &= \frac{1}{x} \left(1 - \frac{1}{2}x - \frac{1}{6}x^2 + \frac{1}{4}x^2 + \mathcal{O}(x^3) \right) \\ &= \frac{1}{x} \left(1 - \frac{1}{2}x + \frac{1}{12}x^2 \right) + \mathcal{O}(x^2). \end{aligned} \quad (\text{III.141})$$

Daraus folgt für die Debye-Funktion die Hochtemperatur-Näherung

$$\begin{aligned} D(x_D) &= -3 + \frac{3}{2}x_D - \frac{1}{4}x_D^2 + \frac{12}{x_D^3} \int_0^{x_D} dx \left(x^2 - \frac{1}{2}x^3 + \frac{1}{12}x^4 \right) + \mathcal{O}(x_D^3) \\ &= -3 + \frac{3}{2}x_D - \frac{1}{4}x_D^2 + \frac{12}{x_D^3} \left(\frac{1}{3}x_D^3 - \frac{1}{8}x_D^4 + \frac{1}{5 \cdot 12}x_D^5 \right) + \mathcal{O}(x_D^3) \\ &= -3 + \frac{3}{2}x_D - \frac{1}{4}x_D^2 + 4 - \frac{3}{2}x_D + \frac{1}{5}x_D^2 + \mathcal{O}(x_D^3) \\ &= 1 - \frac{1}{20}x_D^2 + \mathcal{O}(x_D^3), \end{aligned} \quad (\text{III.142})$$

und schließlich nach Gl. (III.137) für die spezifische Wärmekapazität der Ausdruck

$$C_V = 3Nk_B \left(1 - \frac{1}{20}x_D^2 \right) + \mathcal{O}(x_D^3) \quad \text{für } T \gg \Theta_D. \quad (\text{III.143})$$

Für hohe Temperaturen nähert sich daher die spezifische Wärmekapazität von unten ihrem klassischen Grenzwert an.

Für im Vergleich zur Debye-Temperatur tiefe Temperaturen, also für $T \ll \Theta_D$, ist $x_D \gg 1$. Daher kann man bei Inkaufnahme eines exponentiell kleinen Fehlers die obere Integrationsgrenze in Gl. (III.138) ins Unendliche verschieben:

$$D(x_D) = \frac{12}{x_D^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} + \mathcal{O}(e^{-x_D}); \quad (\text{III.144})$$

das ergibt die spezifische Wärmekapazität

$$\begin{aligned} C_V &= 3Nk_B \frac{12}{x_D^3} 3! \frac{\pi^4}{90} + \mathcal{O}(e^{-x_D}) \\ &= Nk_B \frac{12\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 + \mathcal{O}(e^{-\Theta_D/T}). \end{aligned} \quad (\text{III.145})$$

Dieses T^3 -Gesetz, das vom Debye-Modell mit exponentieller Genauigkeit vorhergesagt wird, liefert eine hervorragende Beschreibung der experimentellen Daten für den Beitrag der Gitterschwingungen, also der Phononen, zur spezifischen Wärmekapazität eines Metalls oder Ionengitters bei tiefen Temperaturen. Die Tatsache, daß in diesem Modell die Wärmekapazität für $T \rightarrow 0$ nur algebraisch verschwindet, ist auf den Umstand zurückzuführen, daß hier (im Unterschied zum Einstein-Modell) *keine* Energielücke existiert, da sich ja das Frequenzspektrum (III.133) der Normaloszillatoren stetig bis zu Null erstreckt.

- Die Debye-Temperatur, die den Übergang vom klassischen Hochtemperaturverhalten zum quantenmechanischen "Einfrieren" der Schwingungsfreiheitsgrade markiert, liegt meist im Bereich von einigen 100 K. (Einige **Beispiele**: $\Theta_D = 394$ K für Aluminium, 345 K für Kupfer, 215 K für Silber; 321 K für NaCl und 231 K für KCl.)

Kapitel IV

Ideale Fermi-Gase

Wenn $n\lambda^3 \gg 1$, unterscheiden sich ideale Fermi-Gase wesentlich von idealen Bose-Gasen, da sich das Pauli-Verbot bemerkbar macht. Ebenso wie ideale Bose-Gase stellen auch ideale Fermi-Gase eine wichtige Klasse von Modellsystemen dar, die in der Natur näherungsweise realisiert wird: So lässt sich etwa das "Elektronengas" in Metallen in guter Näherung als ein ideales Fermi-Gas auffassen, wobei allerdings die "effektive" Masse seiner Konstituenten deutlich von der Masse freier Elektronen abweichen kann. Hier wird also das tatsächliche System der wechselwirkenden Teilchen auf ein äquivalentes System nichtwechselwirkender "Quasiteilchen" abgebildet. In ähnlicher Weise lassen sich auch die angeregten Zustände eines Supraleiters durch ein ideales Gas fermionischer Quasiteilchen beschreiben.

IV.1 Thermodynamik idealer Fermi-Gase

IV.1.1 Kontinuumsapproximation und Virialentwicklung

Den Ausgangspunkt für die großkanonische Behandlung eines idealen Fermi-Gases mit den Einteilchen-Energien ε bilden erneut die in Abschnitt II.7 gewonnenen Gln. (II.215) und (II.221):

$$\begin{aligned}\frac{pV}{k_B T} &= \ln \mathcal{Z} = \sum_{\varepsilon} \ln(1 + z e^{-\beta \varepsilon}) \\ N &= \sum_{\varepsilon} \langle n_{\varepsilon} \rangle = \sum_{\varepsilon} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon} + 1},\end{aligned}\tag{IV.1}$$

wobei wieder $\beta = \frac{1}{k_B T}$ die inverse Temperatur angibt und $z = e^{\beta \mu}$ die Fugazität bezeichnet. Für freie Fermionen mit einem Spin s , also mit dem Spin-Multiplizitätsfaktor $\gamma = 2s + 1$, lautet die energieabhängige Zustandsdichte nun

$$g(\varepsilon) = \gamma \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2},\tag{IV.2}$$

sofern die Spinentartung nicht durch ein äußeres Magnetfeld aufgehoben wird. In der üblichen Kontinuumsnäherung erhält man also zunächst

$$\frac{pV}{k_{\text{B}}T} = \gamma \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^{1/2} \ln(1 + ze^{-\beta\varepsilon}) ; \quad (\text{IV.3})$$

daraus folgt durch Übergang auf die dimensionslose Variable $\beta\varepsilon = x$ und partielle Integration die Beziehung

$$\begin{aligned} \frac{p}{k_{\text{B}}T} &= \gamma \frac{2\pi}{h^3} (2mk_{\text{B}}T)^{3/2} \int_0^\infty dx x^{1/2} \ln(1 + ze^{-x}) \\ &= \frac{2\gamma}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi mk_{\text{B}}T}{h^2} \right)^{3/2} \left[\frac{2}{3} x^{3/2} \ln(1 + ze^{-x}) \Big|_0^\infty + \int_0^\infty dx \frac{\frac{2}{3} x^{3/2} ze^{-x}}{1 + ze^{-x}} \right] \\ &= \frac{\gamma}{\lambda^3} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{z^{-1}e^x + 1} . \end{aligned} \quad (\text{IV.4})$$

Ähnlich wie im Falle der Bose–Einstein-Statistik ist das hier auftauchende Fermi–Dirac-Integral ein Vertreter einer wichtigen Funktionenklasse:

- Es sei

$$f_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty dx \frac{x^{n-1}}{z^{-1}e^x + 1} \quad (\text{IV.5})$$

die “Fermi-Funktion zum Index n ”. Für diese findet man sofort die Reihendarstellung

$$\begin{aligned} f_n(z) &= \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty dx \frac{x^{n-1} ze^{-x}}{1 + ze^{-x}} \\ &= -\frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty dx x^{n-1} \sum_{\ell=1}^\infty (-ze^{-x})^\ell \\ &= -\sum_{\ell=1}^\infty \frac{(-z)^\ell}{\ell^n} \\ &= z - \frac{z^2}{2^n} + \frac{z^3}{3^n} \mp \dots , \end{aligned} \quad (\text{IV.6})$$

die sich formal von der analogen Entwicklung (III.12) der Bose-Funktionen nur um das alternierende Vorzeichen unterscheidet.¹ Dadurch ändert sich auch das Konvergenzverhalten: Nach dem Leibniz-Kriterium konvergiert die Reihe (IV.6) für alle $z \geq 0$, wenn der Index n positiv ist.

Mit dieser Definition (IV.5) erhält das Resultat der Umformungen (IV.4) die kompakte Form

$$\frac{p}{k_{\text{B}}T} = \frac{\gamma}{\lambda^3} f_{5/2}(z) ; \quad (\text{IV.7})$$

¹Daher läßt sich $f_n(z)$ sofort auf den Polylogarithmus zurückführen: $f_n(z) = -g_n(-z) = -\text{Li}_n(-z)$.

ebenso liefert die zweite der beiden Gln. (IV.1) den Ausdruck

$$\begin{aligned}\frac{N}{V} &= \gamma \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{1}{\frac{\sqrt{\pi}}{2}} \int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{z^{-1}e^x + 1} \\ &= \frac{\gamma}{\lambda^3} f_{3/2}(z).\end{aligned}\tag{IV.8}$$

Mit Hilfe dieser beiden Grundgleichungen (IV.7) und (IV.8) für das freie, ideale Fermi-Gas im großkanonischen Ensemble kann dessen Thermodynamik nun in enger Analogie zu der des Bose-Gases entwickelt werden. Aus der ersten Gleichung erhält man die Innere Energie:

$$\begin{aligned}U &= - \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)_{z,V} \\ &= k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{pV}{k_B T} \right)_{z,V} \\ &= k_B T^2 \gamma V f_{5/2}(z) \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{\lambda^3} \\ &= \frac{3}{2} k_B T \frac{\gamma V}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \\ &= \frac{3}{2} N k_B T \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)}.\end{aligned}\tag{IV.9}$$

Man beachte, daß aus der vorletzten Gleichung dieser Umformung wieder die von der Statistik unabhängige Beziehung $U = \frac{3}{2} pV$ folgt, in die lediglich die Raumdimension 3 und der Exponent 2 der Dispersionsrelation eingehen. Da weiterhin $f_n(z) \approx z$ für $z \ll 1$, erhält man für kleine Fugazitäten sofort den klassischen Ausdruck für die Energie zurück.

Um aus dieser Gl. (IV.9) die spezifische Wärmekapazität des idealen, freien Fermi-Gases zu erhalten, benötigt man wie im Bose-Fall die partielle Ableitung der Fugazität nach der Temperatur. Dazu nutzt man die Kettenregel in der Form

$$\left(\frac{\partial f_{3/2}(z)}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{df_{3/2}(z)}{dz} \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_{N,V}\tag{IV.10}$$

und beachtet

$$\begin{aligned}\frac{d}{dz} f_n(z) &= - \frac{d}{dz} \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-z)^\ell}{\ell^n} \\ &= \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-z)^{\ell-1}}{\ell^{n-1}} \\ &= \frac{f_{n-1}(z)}{z},\end{aligned}\tag{IV.11}$$

insbesondere also

$$\frac{df_{3/2}(z)}{dz} = \frac{1}{z} f_{1/2}(z).\tag{IV.12}$$

Weiterhin gilt nach der zweiten Grundgleichung (IV.8)

$$\left(\frac{\partial f_{3/2}(z)}{\partial T}\right)_{N,V} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{N\lambda^3}{\gamma V}\right)_{N,V} = -\frac{3}{2T} f_{3/2}(z). \quad (\text{IV.13})$$

Daraus folgt zunächst die gesuchte Ableitung der Fugazität,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_{N,V} &= \frac{\left(\frac{\partial f_{3/2}(z)}{\partial T}\right)_{N,V}}{\frac{df_{3/2}(z)}{dz}} \\ &= -\frac{3z}{2T} \frac{f_{3/2}(z)}{f_{1/2}(z)}, \end{aligned} \quad (\text{IV.14})$$

und weiterhin die spezifische Wärmekapazität:

$$\begin{aligned} \frac{C_V}{Nk_B} &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3}{2} T \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)}\right)_{N,V} \\ &= \frac{3}{2} \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} + \frac{3T}{2} \frac{1}{z} \left(-\frac{3z}{2T} \frac{f_{3/2}(z)}{f_{1/2}(z)}\right) + \frac{3T}{2} \frac{f_{5/2}(z)(-1)}{[f_{3/2}(z)]^2} \frac{f_{1/2}(z)}{z} \left(-\frac{3z}{2T} \frac{f_{3/2}(z)}{f_{1/2}(z)}\right) \\ &= \frac{15}{4} \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \frac{f_{3/2}(z)}{f_{1/2}(z)}. \end{aligned} \quad (\text{IV.15})$$

Dieser Ausdruck entspricht genau dem Resultat (III.67) für das ideale Bose-Gas; es wurden lediglich die Bose- durch die Fermi-Funktionen ausgetauscht. Im Unterschied zum Bose-Fall bleibt die spezifische Wärmekapazität hier im gesamten Bereich $0 < z < \infty$ "glatt", da für Fermionen kein Analogon der Bose-Einstein-Kondensation auftritt.

Aus der thermodynamischen Identität $U = TS - pV + \mu N$ erhält man die Freie Energie

$$\begin{aligned} F &= \mu N - pV \\ &= Nk_B T \left(\ln z - \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)}\right) \end{aligned} \quad (\text{IV.16})$$

und daraus dann die Entropie

$$\begin{aligned} S &= \frac{U - F}{T} \\ &= \frac{3}{2} Nk_B \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} - Nk_B \left(\ln z - \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)}\right) \\ &= Nk_B \left(\frac{5}{2} \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} - \ln z\right). \end{aligned} \quad (\text{IV.17})$$

Allerdings sind diese formalen Ausdrücke wenig hilfreich, solange die Temperaturabhängigkeit der Fugazität nicht explizit bekannt ist. Diese erhält man durch Auflösen der zweiten Grundgleichung

$$\frac{N}{V} = \frac{\gamma}{\lambda^3} f_{3/2}(z) \quad (\text{IV.18})$$

nach z ; Einsetzen des Resultates in die erste Grundgleichung

$$\frac{p}{k_{\text{B}}T} = \frac{\gamma}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \quad (\text{IV.19})$$

liefert dann die Zustandsgleichung des idealen, freien Fermi-Gases. Im klassischen Grenzfall sehr kleiner Dichten und/oder sehr hoher Temperaturen ist dieses Programm einfach durchzuführen: Dann ist

$$f_{3/2}(z) = \frac{nh^3}{\gamma(2\pi mk_{\text{B}}T)^{3/2}} \ll 1, \quad (\text{IV.20})$$

also auch $z \ll 1$ und daher $f_n(z) \approx z$ für alle n . In diesem Grenzfall reduzieren sich die oben gewonnenen Beziehungen für das Fermi-Gas sofort auf die klassischen:

$$\begin{aligned} \frac{pV}{Nk_{\text{B}}T} &= 1 \\ U &= \frac{3}{2}Nk_{\text{B}}T \\ C_V &= \frac{3}{2}Nk_{\text{B}} \\ F &= Nk_{\text{B}}T \left(\ln \left(\frac{n\lambda^3}{\gamma} \right) - 1 \right) \\ S &= Nk_{\text{B}} \left(\frac{5}{2} - \ln \left(\frac{n\lambda^3}{\gamma} \right) \right). \end{aligned} \quad (\text{IV.21})$$

Um nun die bei zwar hohen, aber endlichen Temperaturen bzw. bei kleinen, aber endlichen Dichten auftretenden "Quantenkorrekturen" zu beschreiben, wird ebenso wie in Abschnitt III.1 eine Virialentwicklung durchgeführt. Deren erster Schritt besteht in der Inversion der Potenzreihe

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} &= \frac{\gamma}{\lambda^3} f_{3/2}(z) \\ &= \frac{\gamma}{\lambda^3} \left(z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \frac{z^3}{3^{3/2}} - \frac{z^4}{4^{3/2}} \pm \dots \right), \end{aligned} \quad (\text{IV.22})$$

was in erster Ordnung auf

$$z^{(1)} = \frac{\lambda^3}{\gamma v} \equiv q \quad (\text{IV.23})$$

führt; der Parameter q ist nach Voraussetzung endlich, aber klein. Die weiteren Schritte verlaufen parallel zu denen für das Bose-Gas, wobei jedoch genau auf die Vorzeichen zu achten ist: In zweiter Ordnung folgt

$$\begin{aligned} z^{(2)} &= q + \frac{1}{2^{3/2}} z^{(1)2} \\ &= q + \frac{1}{2^{3/2}} q^2; \end{aligned} \quad (\text{IV.24})$$

in dritter Ordnung dann

$$\begin{aligned}
z^{(3)} &= q + \frac{1}{2^{3/2}} z^{(2)2} - \frac{1}{3^{3/2}} z^{(2)3} \\
&= q + \frac{1}{2^{3/2}} \left[q^2 + \frac{1}{2^{1/2}} q^3 \right] - \frac{1}{3^{3/2}} q^3 + \mathcal{O}(q^4) \\
&= q + \frac{1}{2^{3/2}} q^2 + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \right) q^3 + \mathcal{O}(q^4)
\end{aligned} \tag{IV.25}$$

und schließlich in vierter

$$\begin{aligned}
z^{(4)} &= q + \frac{1}{2^{3/2}} z^{(3)2} - \frac{1}{3^{3/2}} z^{(3)3} + \frac{1}{4^{3/2}} z^{(3)4} \\
&= q + \frac{1}{2^{3/2}} \left[q^2 + \frac{1}{2^{1/2}} q^3 + \left(\frac{1}{2} - \frac{2}{3^{3/2}} \right) q^4 + \frac{1}{2^3} q^4 \right] \\
&\quad - \frac{1}{3^{3/2}} \left[q^3 + \frac{3}{2^{3/2}} q^4 \right] \\
&\quad + \frac{1}{4^{3/2}} q^4 + \mathcal{O}(q^5) \\
&= q + \frac{1}{2^{3/2}} q^2 + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \right) q^3 \\
&\quad + \left(\frac{1}{2^{5/2}} - \frac{1}{2^{1/2} 3^{3/2}} + \frac{1}{2^{9/2}} - \frac{1}{3^{1/2} 2^{3/2}} + \frac{1}{4^{3/2}} \right) q^4 + \mathcal{O}(q^5).
\end{aligned} \tag{IV.26}$$

Damit ist das Hochtemperaturverhalten der Fugazität bekannt. Einsetzen dieser Entwicklung in die erste Grundgleichung

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{\gamma}{\lambda^3} \left(z - \frac{z^2}{2^{5/2}} + \frac{z^3}{3^{5/2}} - \frac{z^4}{4^{5/2}} \pm \dots \right) \tag{IV.27}$$

liefert nach Multiplikation mit $v = V/N$ die ersten Terme der gesuchten Virialentwicklung:

$$\begin{aligned}
\frac{pV}{Nk_B T} &= \frac{1}{q} \left[q + \frac{1}{2^{3/2}} q^2 + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \right) q^3 \right. \\
&\quad + \left(\frac{1}{2^{5/2}} - \frac{1}{2^{1/2} 3^{3/2}} + \frac{1}{2^{9/2}} - \frac{1}{3^{1/2} 2^{3/2}} + \frac{1}{4^{3/2}} \right) q^4 \\
&\quad - \frac{1}{2^{5/2}} \left(q^2 + \frac{1}{2^{1/2}} q^3 + \frac{1}{2^3} q^4 + \left(\frac{1}{2} - \frac{2}{3^{3/2}} \right) q^4 \right) \\
&\quad + \frac{1}{3^{5/2}} \left(q^3 + \frac{3}{2^{3/2}} q^4 \right) \\
&\quad \left. - \frac{1}{4^{5/2}} q^4 + \mathcal{O}(q^5) \right] \\
&= 1 + \left(\frac{1}{2^{3/2}} - \frac{1}{2^{5/2}} \right) q + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} - \frac{1}{2^3} + \frac{1}{3^{5/2}} \right) q^2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left(\frac{1}{4\sqrt{2}} - \frac{1}{3\sqrt{6}} + \frac{1}{16\sqrt{2}} - \frac{1}{2\sqrt{6}} + \frac{1}{8} \right. \\
& \quad \left. - \frac{1}{8\sqrt{2}} + \frac{1}{6\sqrt{6}} - \frac{1}{32\sqrt{2}} \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{6\sqrt{6}} - \frac{1}{32} \right) q^3 + \mathcal{O}(q^4). \tag{IV.28}
\end{aligned}$$

Der Vergleich mit der in Abschnitt III.1 durchgeführten Virialentwicklung für das ideale Bose-Gas zeigt, daß die *Beträge* der auftretenden Virialkoeffizienten in beiden Fällen gleich sind, daß allerdings für Fermionen deren Vorzeichen alternieren. Für das ideale, freie Fermi-Gas gilt daher

$$\frac{pV}{Nk_B T} = \sum_{\ell=1}^{\infty} (-1)^{\ell-1} a_{\ell} \left(\frac{\lambda^3}{\gamma v} \right)^{\ell-1}, \tag{IV.29}$$

wobei die Koeffizienten a_{ℓ} genau mit denen der Entwicklung (III.28) für das ideale Bose-Gas übereinstimmen:

$$\begin{aligned}
a_1 &= 1 \\
a_2 &= -\frac{1}{4\sqrt{2}} \approx -0.176777 \\
a_3 &= -\left(\frac{2}{9\sqrt{3}} - \frac{1}{8} \right) \approx -0.003300 \\
a_4 &= -\left(\frac{3}{32} + \frac{5}{32\sqrt{2}} - \frac{1}{2\sqrt{6}} \right) \approx -0.000111. \tag{IV.30}
\end{aligned}$$

Die ‘führende Quantenkorrektur’ in dieser Entwicklung (IV.29), die durch den Koeffizienten $-a_2$ beschrieben wird, hat nun, im Unterschied zur Bose-Statistik, ein *positives* Vorzeichen; der Druck in einem idealen Fermi-Gas liegt also bei hohen, aber endlichen Temperaturen *über* dem eines Maxwell-Boltzmann-Gases. Auch diese Beobachtung ist in Anbetracht des statistischen Wechselwirkungspotentials (II.160) sofort plausibel: Die durch die Fermi-Antisymmetrie der Vielteilchen-Wellenfunktion bedingte effektive Abstoßung der Teilchen entspricht einer Druckerhöhung.

Für das Hochtemperaturverhalten der spezifischen Wärmekapazität folgt nun die Entwicklung

$$\begin{aligned}
\frac{C_V}{Nk_B} &= \frac{1}{Nk_B} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} \\
&= \frac{3}{2} \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{pV}{Nk_B} \right)_{N,V} \\
&= \frac{3}{2} \frac{\partial}{\partial T} \sum_{\ell=1}^{\infty} (-1)^{\ell-1} a_{\ell} T \left(\frac{\lambda^3}{\gamma v} \right)^{\ell-1} \\
&= \frac{3}{2} \sum_{\ell=1}^{\infty} (-1)^{\ell-1} \frac{5-3\ell}{2} a_{\ell} \left(\frac{\lambda^3}{\gamma v} \right)^{\ell-1} \\
&= \frac{3}{2} \left[1 - 0.088388 \frac{\lambda^3}{\gamma v} + 0.006600 \left(\frac{\lambda^3}{\gamma v} \right)^2 - 0.000390 \left(\frac{\lambda^3}{\gamma v} \right)^3 \pm \dots \right], \tag{IV.31}
\end{aligned}$$

so daß für ein Fermi-Gas bei hinreichend hohen Temperaturen oder kleinen Dichten der klassische Grenzwert der Wärmekapazität von unten erreicht wird.

IV.1.2 Das ideale Fermi-Gas bei $T = 0$

Wenn jedoch $\frac{\lambda^3}{\gamma v} \gg 1$, wenn also die Temperatur des Gases sehr gering und/oder seine Dichte sehr hoch und das Gas daher stark entartet ist, ist eine Entwicklung der thermodynamischen Größen nach diesem Parameter sinnlos. Es ist zum Verständnis der Physik des stark entarteten Fermi-Gases sehr hilfreich, zunächst den Grenzfall $T \rightarrow 0$ zu betrachten. In diesem Fall reduziert sich die fermionische Besetzungszahlfunktion auf eine Stufenfunktion:

$$\langle n_\varepsilon \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/(k_B T)} + 1} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \begin{cases} 1 & \text{für } \varepsilon < \mu_0 \\ 0 & \text{für } \varepsilon > \mu_0 \end{cases}, \quad (\text{IV.32})$$

wobei $\mu_0 \equiv \mu(T = 0)$ das chemische Potential des Gases bei $T = 0$ angibt. Damit sind für $T \rightarrow 0$ alle Einteilchen-Niveaus unterhalb von μ_0 besetzt, alle Niveaus oberhalb davon unbesetzt. Der Parameter μ_0 ist daher eine entscheidende Kenngröße eines Fermi-Gases; er wird meist als Fermi-Energie ε_F bezeichnet, $\mu_0 \equiv \varepsilon_F$. Der zugehörige Fermi-Impuls p_F , definiert durch

$$\frac{p_F^2}{2m} = \varepsilon_F, \quad (\text{IV.33})$$

läßt sich mit Hilfe der impulsabhängigen Zustandsdichte eines freien Fermi-Gases, $g(p) = \frac{\gamma V}{h^3} 4\pi p^2$, sofort angeben: Da bei $T = 0$ alle Niveaus bis zum Fermi-Niveau gefüllt sind, hat man

$$\int_0^{p_F} dp g(p) = N, \quad (\text{IV.34})$$

also

$$\frac{\gamma V}{h^3} \int_0^{p_F} dp 4\pi p^2 = \frac{\gamma V}{h^3} \frac{4\pi p_F^3}{3} = N; \quad (\text{IV.35})$$

daraus folgt

$$p_F = h \left(\frac{3N}{4\pi\gamma V} \right)^{1/3}. \quad (\text{IV.36})$$

Daher ist die Fermi-Energie proportional zu $n^{2/3}$:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3N}{4\pi\gamma V} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2 n}{\gamma} \right)^{2/3}. \quad (\text{IV.37})$$

Da also aufgrund des Pauli-Verbotes viele Zustände oberhalb des Einteilchen-Grundzustandes besetzt sein müssen, trägt das Gas selbst bei $T = 0$ eine erhebliche Energie. Diese Grundzustandsenergie des Gases erhält man sofort durch Aufintegration der Energien der besetzten Zustände:

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{4\pi\gamma V}{h^3} \int_0^{p_F} dp p^2 \frac{p^2}{2m} \\ &= \frac{2\pi\gamma V}{5mh^3} p_F^5 \\ &= \left(\frac{\gamma V}{h^3} \frac{4\pi p_F^3}{3} \right) \frac{3p_F^2}{5 \cdot 2m}; \end{aligned} \quad (\text{IV.38})$$

daraus folgt mit Gl. (IV.35) weiter

$$\frac{E_0}{N} = \frac{3}{5} \frac{p_F^2}{2m} = \frac{3}{5} \varepsilon_F. \quad (\text{IV.39})$$

Die Grundzustandsenergie pro Teilchen eines freien, idealen Fermi-Gases beträgt daher drei Fünftel der Fermi-Energie.

Da die besetzten Zustände oberhalb des Einteilchen-Grundzustandes einen nichtverschwindenden Impuls besitzen, übt das Gas selbst bei $T = 0$ einen Druck aus. Dieser „Nullpunktsdruck“ des idealen Fermi-Gases ergibt sich mit Hilfe von Gl. (IV.37) zu

$$\begin{aligned} p_0 &= \frac{2}{3} \frac{E_0}{V} \\ &= \frac{2}{5} \varepsilon_F \frac{N}{V} \\ &= \frac{2}{5} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{\gamma} \right)^{2/3} n^{5/3}, \end{aligned} \quad (\text{IV.40})$$

ist also proportional zu $n^{5/3}$.

IV.1.3 Die Sommerfeld-Entwicklung

Es stellt sich nun die Aufgabe, die Thermodynamik des idealen Fermi-Gases bei kleinen, aber endlichen Temperaturen zu untersuchen. Dabei bedeutet „klein“ wie üblich „klein im Vergleich zu der natürlichen Referenztemperatur des Systems“, hier also im Vergleich zur Fermi-Temperatur $T_F = \varepsilon_F/k_B$. In diesem Fall besitzt die Besetzungszahlfunktion

$$\langle n_\varepsilon \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/(k_B T)} + 1} \quad (\text{IV.41})$$

keine scharfe „Fermi-Kante“ mehr, sondern ist in einem Bereich von der Größenordnung $\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} = \mathcal{O}(1)$ abgerundet; in einem Energiebereich der Größenordnung $\mathcal{O}(k_B T)$ um das chemische Potential herum findet man nun „Löcher“ und angeregte Teilchen (den „Nebel über dem Fermi-See“). Es sind also *nicht*

alle vorhandenen Teilchen thermisch aktiv, sondern nur ein Bruchteil der Ordnung $\mathcal{O}(k_B T/\varepsilon_F)$. Da jedes dieser Teilchen eine Energie der Größe $\mathcal{O}(k_B T)$ trägt, besitzt ein ideales Fermi-Gas für $T \ll T_F$ eine Anregungsenergie von der Ordnung

$$U_{\text{ex}} = \mathcal{O}\left(N k_B T \frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right); \quad (\text{IV.42})$$

daraus ergibt sich eine in T lineare spezifische Wärmekapazität der Ordnung

$$C_V = \mathcal{O}\left(N k_B \frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right). \quad (\text{IV.43})$$

- Ein stark entartetes Fermi-Gas, auf das diese Überlegungen zutreffen, ist das “Elektronengas” in einem Metall. Typische Fermi-Temperaturen für Metalle liegen im Bereich von einigen 10 000 K, so daß die Bedingung $T \ll T_F$ selbst bei Zimmertemperatur gut erfüllt wird. (Einige **Beispiele**: $T_F = 3.77 \cdot 10^4$ K für Natrium, $8.16 \cdot 10^4$ K für Kupfer, $6.38 \cdot 10^4$ K für Silber und $13.6 \cdot 10^4$ K für Aluminium.)

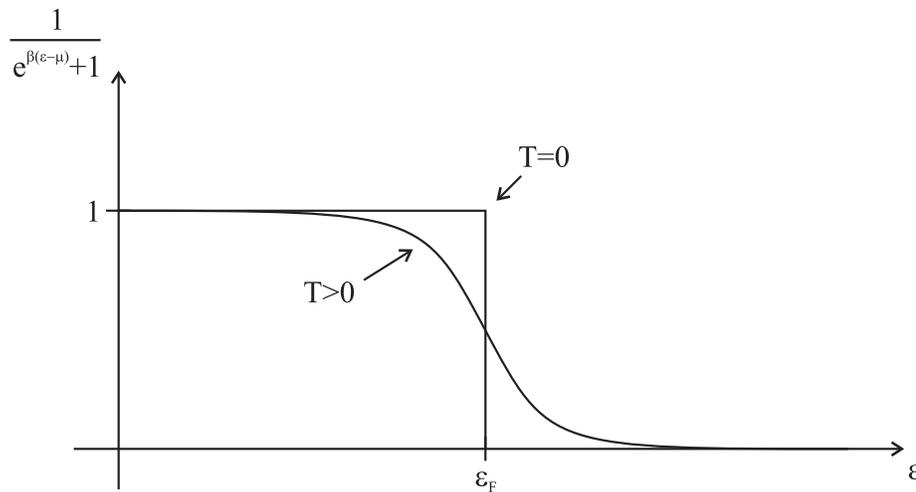


Abbildung IV.1: Während die fermionische Besetzungszahlfunktion bei der Temperatur $T = 0$ eine scharfe Stufe bei der Fermi-Energie ε_F besitzt, wird diese “Kante” bei höheren Temperaturen “aufgeweicht”. Sofern die Temperatur klein im Vergleich zur Fermi-Temperatur ε_F/k_B bleibt, besitzt der “Aufweichungsbereich” die Größenordnung $\mathcal{O}(k_B T)$. Das bedeutet, daß bei kleinen Temperaturen nur ein Bruchteil aller Teilchen der Größenordnung $\mathcal{O}(k_B T/\varepsilon_F)$ thermisch angeregt wird.

Um den obigen Abschätzungen eine präzise Formulierung zu geben, wird eine genaue mathematische Beschreibung des “Aufweichens der Fermi-Kante” für im Vergleich zur Fermi-Temperatur tiefe Tempe-

raturen benötigt. Diese Beschreibung wird durch die Sommerfeld-Entwicklung der Fermi-Funktionen geliefert. Dazu sei nun

$$\xi = \ln z = \frac{\mu}{k_{\text{B}}T}; \quad (\text{IV.44})$$

nach Voraussetzung ist $\xi \gg 1$. Weiterhin sei

$$F_n(\xi) = \Gamma(n) f_n(e^\xi) = \int_0^\infty dx \frac{x^{n-1}}{e^{x-\xi} + 1}. \quad (\text{IV.45})$$

Der Nenner des Integranden hat die bekannte Stufenform,

$$\frac{1}{e^{x-\xi} + 1} \approx \begin{cases} 1 & \text{für } x \ll \xi \\ 0 & \text{für } x \gg \xi \end{cases}. \quad (\text{IV.46})$$

In niedrigster Näherung, entsprechend der scharfen Kante im Grenzfall $T = 0$, hat man daher einfach

$$F_n(\xi) \approx \int_0^\xi dx x^{n-1} = \frac{\xi^n}{n}. \quad (\text{IV.47})$$

Um diesen dominanten Beitrag aus dem Integral (IV.45) abtrennen und dann den kleinen "Rest" einfach entwickeln zu können, schreibe

$$F_n(\xi) = \int_0^\xi \frac{x^{n-1} dx}{e^{x-\xi} + 1} + \int_\xi^\infty \frac{x^{n-1} dx}{e^{x-\xi} + 1}; \quad (\text{IV.48})$$

der Beitrag (IV.47) stammt dann nur aus dem ersten Summanden. Um ihn zu isolieren, benutzt man für diesen ersten Summanden die Umformung

$$\begin{aligned} \frac{1}{e^{x-\xi} + 1} &= \frac{e^{x-\xi} + 1 - e^{x-\xi}}{e^{x-\xi} + 1} \\ &= 1 - \frac{1}{1 + e^{-x+\xi}} \end{aligned} \quad (\text{IV.49})$$

und erhält dann

$$\begin{aligned} F_n(\xi) &= \int_0^\xi x^{n-1} \left[1 - \frac{1}{e^{\xi-x} + 1} \right] dx + \int_\xi^\infty x^{n-1} \frac{1}{e^{x-\xi} + 1} dx \\ &= \frac{\xi^n}{n} + \int_\xi^0 dy \frac{(\xi - y)^{n-1}}{e^y + 1} + \int_0^\infty dy \frac{(\xi + y)^{n-1}}{e^y + 1}. \end{aligned} \quad (\text{IV.50})$$

Bis hierher waren alle Schritte exakt. Nun wird die Voraussetzung $\xi \gg 1$ ausgenutzt: Sie erlaubt es, die untere Grenze des ersten Integrals bei Tolerierung eines nur exponentiell kleinen Fehlers nach $+\infty$ zu verschieben, da ja der Integrand für große Argumente exponentiell klein wird. Mit dieser Näherung folgt

$$F_n(\xi) = \frac{\xi^n}{n} + \int_0^\infty dy \frac{(\xi + y)^{n-1} - (\xi - y)^{n-1}}{e^y + 1} + \mathcal{O}(e^{-\xi}). \quad (\text{IV.51})$$

Benutzt man nun den verallgemeinerten Binomialsatz in der Form

$$(\xi \pm y)^{n-1} = \sum_{j=0}^{\infty} \binom{n-1}{j} \xi^{n-1-j} (\pm y)^j, \quad (\text{IV.52})$$

wobei der Exponent $n-1$ nicht unbedingt positiv und ganzzahlig sein muß (ist das der Fall, bricht die Reihe ab), folgt daraus für $\xi \gg 1$ sofort

$$F_n(\xi) \approx \frac{\xi^n}{n} + 2 \sum_{j=1,3,5,\dots} \binom{n-1}{j} \xi^{n-1-j} \int_0^{\infty} dy \frac{y^j}{e^y + 1}. \quad (\text{IV.53})$$

Das hier auftauchende Integral läßt sich auf die Gamma- und die Riemannsche Zeta-Funktion zurückführen:

- Es sei $j > 0$. Dann gilt

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} dy \frac{y^j}{e^y + 1} &= \int_0^{\infty} dy y^j e^{-y} \sum_{k=0}^{\infty} (-e^{-y})^k \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} \int_0^{\infty} dy y^j e^{-ky} \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k-1}}{k^{j+1}} \Gamma(j+1) \\ &= \Gamma(j+1) \left[1 - \frac{1}{2^{j+1}} + \frac{1}{3^{j+1}} - \frac{1}{4^{j+1}} \pm \dots \right] \\ &= \Gamma(j+1) \left[\zeta(j+1) - 2 \left(\frac{1}{2^{j+1}} + \frac{1}{4^{j+1}} + \dots \right) \right] \\ &= \Gamma(j+1) \zeta(j+1) \left(1 - \frac{1}{2^j} \right). \end{aligned} \quad (\text{IV.54})$$

Beachtet man nun $f_n(e^\xi) = F_n(\xi)/\Gamma(n)$, ergibt sich damit aus der Gl. (IV.53) die Darstellung

$$\begin{aligned} f_n(e^\xi) &= \frac{\xi^n}{\Gamma(n+1)} + \frac{2}{\Gamma(n)} \sum_{j=1,3,5,\dots} (n-1)(n-2)\dots(n-j) \frac{\xi^{n-1-j}}{j!} \times \\ &\quad \times \Gamma(j+1) \zeta(j+1) \left(1 - \frac{1}{2^j} \right) \\ &= \frac{\xi^n}{\Gamma(n+1)} \left[1 + \sum_{j=2,4,6,\dots} 2n(n-1)\dots(n+1-j) \left(1 - \frac{1}{2^{j-1}} \right) \frac{\zeta(j)}{\xi^j} \right]. \end{aligned} \quad (\text{IV.55})$$

Unter Verwendung von $\zeta(2) = \pi^2/6$ und $\zeta(4) = \pi^4/90$ folgen daraus schließlich die ersten Terme der gesuchten Tieftemperaturentwicklung in der Form

$$f_n(e^\xi) = \frac{\xi^n}{\Gamma(n+1)} \left[1 + n(n-1) \frac{\pi^2}{6} \frac{1}{\xi^2} + n(n-1)(n-2)(n-3) \frac{7\pi^4}{360} \frac{1}{\xi^4} + \dots \right]. \quad (\text{IV.56})$$

Mit $e^\xi = z$ erhält man nun insbesondere für $n = 5/2, 3/2$ und $1/2$ die oft benötigten Ausdrücke

$$\begin{aligned}
f_{5/2}(z) &= \frac{(\ln z)^{5/2}}{\frac{5}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\pi}} \left[1 + \frac{5}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{\pi^2}{6} (\ln z)^{-2} + \dots \right] \\
&= \frac{8}{15\sqrt{\pi}} (\ln z)^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} (\ln z)^{-2} + \dots \right], \\
f_{3/2}(z) &= \frac{(\ln z)^{3/2}}{3\sqrt{\pi}/4} \left[1 + \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{\pi^2}{6} (\ln z)^{-2} + \dots \right] \\
&= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\ln z)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} (\ln z)^{-2} + \dots \right], \\
f_{1/2}(z) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} (\ln z)^{1/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{24} (\ln z)^{-2} + \dots \right].
\end{aligned} \tag{IV.57}$$

Diese Entwicklungen liefern den Schlüssel zur Diskussion der Thermodynamik des idealen Fermi-Gases bei tiefen Temperaturen, also für $T \ll T_F$. Zunächst ergibt sich für die Teilchendichte der Ausdruck

$$\begin{aligned}
\frac{N}{V} &= \frac{\gamma}{\lambda^3} f_{3/2}(z) \\
&= \frac{\gamma(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\ln z)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} (\ln z)^{-2} + \dots \right] \\
&= \frac{4\pi\gamma}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} (k_B T \ln z)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} (\ln z)^{-2} + \dots \right].
\end{aligned} \tag{IV.58}$$

Vernachlässigt man hier den kleinen Term der Ordnung $\mathcal{O}((\ln z)^{-2})$, folgt daraus durch Umstellung

$$k_B T \ln z = \mu = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{4\pi\gamma} \frac{N}{V} \right)^{2/3} = \varepsilon_F, \tag{IV.59}$$

wobei im letzten Schritt die schon bekannte Gl. (IV.37) für die Fermi-Energie benutzt wurde. Dieses Ergebnis entspricht genau der Erwartung, da ja die Entwicklungen (IV.57) so konzipiert wurden, daß die Beschränkung auf den dominanten Term auf den Grenzfall $T = 0$ zurückführt. Behält man jedoch in Gl. (IV.58) den führenden Korrekturterm für endliche Temperaturen bei, ergibt die Auflösung nach $k_B T \ln z = \mu$ dagegen

$$\begin{aligned}
\mu &\approx \varepsilon_F \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right)^{-2} \right]^{-2/3} \\
&\approx \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right].
\end{aligned} \tag{IV.60}$$

Hier wurde im zweiten Schritt ausgenutzt, daß das chemische Potential μ bis auf Terme der Ordnung $\mathcal{O}((k_B T/\varepsilon_F)^2)$ mit der Fermi-Energie ε_F übereinstimmt, der Fehler bei der Ersetzung von μ durch ε_F also von höherer Ordnung ist. Die wichtige Tatsache, daß das chemische Potential des Fermi-Gases bei endlichen Temperaturen *unter* die Fermi-Energie absinkt, wird verständlich, wenn man

das Aufweichen der Fermi-Kante “nach unten hin” vor Augen hat: Es kostet daher mit zunehmender Temperatur *weniger* Energie, dem System ein Teilchen hinzuzufügen.

Für die Innere Energie erhält man mit Hilfe der Entwicklungen (IV.57) die Beziehung

$$\begin{aligned}
 U &= \frac{3}{2} N k_B T \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \\
 &\approx \frac{3}{2} N k_B T \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \ln z \frac{1 + \frac{5\pi^2}{8} (\ln z)^{-2}}{1 + \frac{\pi^2}{8} (\ln z)^{-2}} \\
 &\approx \frac{3}{2} \frac{2}{5} N k_B T \ln z \left(1 + \frac{5\pi^2}{8} (\ln z)^{-2} \right) \left(1 - \frac{\pi^2}{8} (\ln z)^{-2} \right) \\
 &\approx \frac{3}{5} N k_B T \ln z \left(1 + \frac{\pi^2}{2} (\ln z)^{-2} \right). \tag{IV.61}
 \end{aligned}$$

Da weiterhin nach Gl. (IV.60)

$$\ln z \approx \frac{\varepsilon_F}{k_B T} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right], \tag{IV.62}$$

findet man schließlich die Tieftemperatur-Näherung

$$\begin{aligned}
 \frac{U}{N} &\approx \frac{3}{5} \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \cdot \left[1 + \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \\
 &\approx \frac{3}{5} \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]. \tag{IV.63}
 \end{aligned}$$

Daraus erhält man sofort die spezifische Wärmekapazität des idealen Fermi-Gases:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V &\approx \frac{\pi^2}{4} N \varepsilon_F \cdot 2 \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right) \frac{k_B}{\varepsilon_F} \\
 &= \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \quad \text{für } T \ll T_F. \tag{IV.64}
 \end{aligned}$$

Offenbar entsprechen diese beiden Resultate (IV.63) und (IV.64) genau den vorherigen Abschätzungen (IV.42) und (IV.43), so daß die Sommerfeld-Entwicklung lediglich den genauen Koeffizienten $\pi^2/2$ der Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen geliefert hat. Ihre lineare T -Abhängigkeit ist dagegen eine unmittelbare Konsequenz der Tatsache, daß der “Aufweichungs-bereich” der fermionischen Besetzungsfunktion (IV.41) proportional mit der Temperatur wächst.

Die Angabe des Tieftemperaturverhaltens weiterer thermodynamischer Größen ist nun eine reine Formsache: Für den Druck erhält man aus Gl. (IV.63) sofort

$$\begin{aligned}
 p &= \frac{2}{3} \frac{U}{V} \\
 &= \frac{2}{5} n \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]; \tag{IV.65}
 \end{aligned}$$

so daß der Druck erwartungsgemäß mit steigender Temperatur anwächst. Aus der thermodynamischen Identität $U = TS - pV + \mu N$ folgt dann für die Freie Energie der Ausdruck

$$\begin{aligned} \frac{F}{N} &= \mu - \frac{pV}{N} \\ &\approx \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] - \frac{2}{5} \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \\ &= \frac{3}{5} \varepsilon_F \left[1 - \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right], \end{aligned} \quad (\text{IV.66})$$

so daß die Freie Energie mit steigender Temperatur *sinkt*, da ja ein größerer Anteil der Energie in thermischen Anregungen gebunden und damit “unfrei” wird. Schließlich ergibt sich für die Entropie der Zusammenhang

$$\begin{aligned} \frac{S}{Nk_B} &= \frac{U - F}{Nk_B T} \\ &\approx \frac{\pi^2 k_B T}{2 \varepsilon_F}, \end{aligned} \quad (\text{IV.67})$$

so daß die Entropie eines freien, idealen Fermi-Gases bei im Vergleich zur Fermi-Temperatur tiefen Temperaturen mit seiner spezifischen Wärmekapazität übereinstimmt.

IV.2 Magnetismus idealer Fermi-Gase

Bei der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften eines Fermi-Gases sind zwei grundverschiedene Phänomene zu behandeln: Paramagnetismus wird verursacht durch die Orientierung bereits vorhandener magnetischer Momente in einem äußeren Magnetfeld. Ein solches Feld kann jedoch auch Ringströme hervorrufen, die ihrerseits ein Magnetfeld induzieren, das dem äußeren Feld entgegengerichtet ist; diese Erscheinung wird als Diamagnetismus bezeichnet.

IV.2.1 Paramagnetismus

Betrachtet wird nun ein ideales Fermi-Gas aus Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen (also mit dem Spinnmultiplizitätsfaktor $\gamma = 2$), die ein intrinsisches magnetisches Moment $\vec{\mu}_B$ besitzen und sich in einem homogenen Magnetfeld \vec{B} befinden. Die Einteilchen-Energien lauten also

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} - \vec{\mu}_B \cdot \vec{B}. \quad (\text{IV.68})$$

Da sich das magnetische Moment der Teilchen nur entweder parallel oder antiparallel zum Magnetfeld einstellt, kann das Gas als ein Gemisch aus zwei verschiedenen “Sorten” von Teilchen aufgefaßt werden:

- (i) Teilchen, deren Moment parallel zum Feld ausgerichtet ist, $\vec{\mu}_B \uparrow \uparrow \vec{B}$, besitzen die Energien $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} - \mu_B B$.
- (ii) Teilchen, deren Moment antiparallel zum Feld ausgerichtet ist, $\vec{\mu}_B \uparrow \downarrow \vec{B}$, besitzen die Energien $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \mu_B B$.

Das "Nullniveau" der kinetischen Energie wird daher für Teilchen der Sorte (i) um $-\mu_B B$ nach unten, für Teilchen der Sorte (ii) dagegen um $+\mu_B B$ nach oben verschoben.

Bei der Temperatur $T = 0$ werden alle Niveaus bis zur Fermi-Energie ε_F gefüllt; Niveaus darüber bleiben leer. Da die Fermi-Energie für beide Teilchensorten gleich ist, ergibt sich ein Überschuß von Teilchen der Sorte (i); dieser Überschuß verursacht das makroskopische magnetische Moment des Gases.

Der Impuls an der Fermi-Kante lautet für Teilchen der Sorte (i) mit "parallelem" Spin

$$p_F^+ = (2m(\varepsilon_F + \mu_B B))^{1/2}, \quad (\text{IV.69})$$

für Teilchen der Sorte (ii) mit "antiparallelem" Spin dagegen

$$p_F^- = (2m(\varepsilon_F - \mu_B B))^{1/2}. \quad (\text{IV.70})$$

Die zugehörigen Teilchenzahlen ergeben sich aus dem Phasenraumvolumen zu

$$N^+ = \frac{4\pi (p_F^+)^3 V}{3h^3} = \frac{4\pi V}{3h^3} (2m(\varepsilon_F + \mu_B B))^{3/2} \quad (\text{IV.71})$$

und

$$N^- = \frac{4\pi (p_F^-)^3 V}{3h^3} = \frac{4\pi V}{3h^3} (2m(\varepsilon_F - \mu_B B))^{3/2}; \quad (\text{IV.72})$$

das resultierende magnetische Moment bei $T = 0$ wird durch ihre Differenz bestimmt:

$$\begin{aligned} M &= \mu_B (N^+ - N^-) \\ &= \frac{4\pi V}{3h^3} \mu_B (2m)^{3/2} \left((\varepsilon_F + \mu_B B)^{3/2} - (\varepsilon_F - \mu_B B)^{3/2} \right) \\ &\approx \frac{4\pi V \mu_B (2m)^{3/2}}{3h^3} \frac{3}{2} \varepsilon_F^{1/2} 2\mu_B B. \end{aligned} \quad (\text{IV.73})$$

Die magnetische Suszeptibilität χ des Gases ist eine Materialgröße, welche die sich als Reaktion auf ein schwaches äußeres Magnetfeld einstellende Magnetisierung (also das gesamte magnetische Moment des Gases pro Volumen) beschreibt:

$$\chi = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{1}{V} \frac{\partial M}{\partial B}. \quad (\text{IV.74})$$

Aus der Differenz (IV.73) erhält man daher sofort einen Ausdruck für die paramagnetische Suszeptibilität eines idealen Fermi-Gases bei $T = 0$, nämlich

$$\chi_0^{\text{para}} = \frac{4\pi\mu_B^2 (2m)^{3/2} \varepsilon_F^{1/2}}{h^3}. \quad (\text{IV.75})$$

Da für Teilchen mit $\gamma = 2$ die Fermi-Energie nach Gl. (IV.37) durch

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} \quad (\text{IV.76})$$

gegeben wird, ist $\frac{(2m)^{3/2}}{h^3} = \frac{3n}{8\pi\varepsilon_F^{3/2}}$ und damit schließlich

$$\chi_0^{\text{para}} = \frac{3}{2} \frac{n\mu_B^2}{\varepsilon_F}; \quad (\text{IV.77})$$

die paramagnetische Suszeptibilität nimmt also für $T \rightarrow 0$ einen endlichen Wert an.

Um weiterhin die Suszeptibilität auch für kleine, aber endliche Temperaturen, also für $T \ll T_F$ berechnen zu können, wird die Zustandsdichte $g_1(\varepsilon)$ für spinpolarisierte freie Teilchen eingeführt, in welcher der Spinmultiplizitätsfaktor nicht auftaucht:

$$g_1(\varepsilon) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}; \quad (\text{IV.78})$$

es gilt also

$$\int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon g_1(\varepsilon) = \frac{N}{2}. \quad (\text{IV.79})$$

Als Antwort auf ein schwaches Magnetfeld erhält man nun das Moment

$$\begin{aligned} M &= \mu_B \left[\int_0^\infty \frac{g_1(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu_B B - \mu)} + 1} - \int_0^\infty \frac{g_1(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon + \mu_B B - \mu)} + 1} \right] \\ &\approx \mu_B \int_0^\infty d\varepsilon \frac{g_1(\varepsilon + \mu_B B) - g_1(\varepsilon - \mu_B B)}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \\ &\approx 2\mu_B^2 B \int_0^\infty d\varepsilon \frac{g_1'(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}. \end{aligned} \quad (\text{IV.80})$$

Die Auswertung dieses Integrals muß erneut das ‘‘Aufweichen’’ der Fermi-Kante bei endlichen Temperaturen erfassen. Sie geschieht daher wieder mit Hilfe der bereits in Abschnitt IV.1 vorgestellten Sommerfeld-Technik: Im ersten Schritt macht man, ebenso wie vorher in Gl. (IV.50), die exakte Aufspaltung

$$\begin{aligned} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{g_1'(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} &= \int_0^\mu \left(1 - \frac{1}{e^{\beta(\mu - \varepsilon)} + 1} \right) g_1'(\varepsilon) d\varepsilon + \int_\mu^\infty \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} g_1'(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= g_1(\mu) - \int_{\beta\mu}^0 \frac{g_1'(\mu - y/\beta)}{e^y + 1} \left(-\frac{dy}{\beta} \right) + \int_0^\infty \frac{g_1'(\mu + y/\beta)}{e^y + 1} \frac{dy}{\beta}. \end{aligned} \quad (\text{IV.81})$$

Im zweiten Schritt wird die Voraussetzung $\beta\mu \gg 1$ ausgenutzt, indem die untere Grenze des ersten Integrals nach $+\infty$ verschoben wird. Damit folgt unter Benutzung des bestimmten Integrals (IV.54)

$$\begin{aligned}
\frac{M}{2\mu_B^2 B} &\approx g_1(\mu) + \int_0^\infty \frac{g_1'(\mu + y/\beta) - g_1'(\mu - y/\beta)}{e^y + 1} \frac{dy}{\beta} \\
&\approx g_1(\mu) + \frac{2g_1''(\mu)}{\beta^2} \int_0^\infty \frac{y dy}{e^y + 1} \\
&= g_1(\mu) + 2(k_B T)^2 g_1''(\mu) \Gamma(2) \zeta(2) \left(1 - \frac{1}{2}\right) \\
&= g_1(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g_1''(\mu). \tag{IV.82}
\end{aligned}$$

Setzt man hier das Resultat (IV.60) für das chemische Potential bei tiefen Temperaturen ein, erhält man in quadratischer Näherung in T zunächst den Ausdruck

$$M = 2\mu_B^2 B \left[g_1(\varepsilon_F) - \frac{\pi^2}{12} \frac{(k_B T)^2}{\varepsilon_F} g_1'(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g_1''(\varepsilon_F) \right]. \tag{IV.83}$$

Hier wird sehr deutlich, daß die Magnetisierung des Gases durch die genaue Form der Zustandsdichte in der Umgebung der Fermi-Energie bestimmt wird: Man benötigt nicht nur $g_1(\varepsilon_F)$, sondern auch die ersten beiden Ableitungen $g_1'(\varepsilon_F)$ und $g_1''(\varepsilon_F)$. Nun ist die Zustandsdichte proportional zu $\sqrt{\varepsilon}$, also

$$g_1(\varepsilon) = C\varepsilon^{1/2}, \tag{IV.84}$$

wobei der Proportionalitätsfaktor aus der Bedingung

$$C \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon^{1/2} = \frac{2}{3} C \varepsilon_F^{3/2} = \frac{N}{2} \tag{IV.85}$$

zu

$$C = \frac{3N}{4\varepsilon_F^{3/2}} \tag{IV.86}$$

bestimmt wird. Es gilt daher

$$g_1(\varepsilon_F) = \frac{3N}{4\varepsilon_F}; \tag{IV.87}$$

weiterhin erhält man sofort

$$\begin{aligned}
g_1'(\varepsilon_F) &= \frac{1}{2} C \varepsilon_F^{-1/2} = \frac{3N}{8\varepsilon_F^2} \\
g_1''(\varepsilon_F) &= -\frac{1}{4} C \varepsilon_F^{-3/2} = -\frac{3N}{16\varepsilon_F^3}. \tag{IV.88}
\end{aligned}$$

Man findet also $g_1^{(n)}(\varepsilon_F) \propto \varepsilon_F^{-(n+1)}$, wie bereits aus Dimensionsgründen zu erwarten war. Damit erhält das magnetische Moment des Gases bei tiefen Temperaturen nun die Form

$$\begin{aligned} M &= \mu_B^2 B \left[\frac{3N}{2\varepsilon_F} - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \frac{3N}{4\varepsilon_F} - \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \frac{3N}{8\varepsilon_F} \right] \\ &= \frac{3N\mu_B^2}{2\varepsilon_F} B \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (\text{IV.89})$$

Da ja, wie bereits aus Gl. (IV.77) bekannt,

$$\frac{3n\mu_B^2}{2\varepsilon_F} = \chi_0^{\text{para}} \equiv \chi^{\text{para}}(T=0), \quad (\text{IV.90})$$

lautet die paramagnetische Suszeptibilität schließlich

$$\chi^{\text{para}}(T) = \chi_0^{\text{para}} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \quad \text{für } T \ll T_F. \quad (\text{IV.91})$$

- Die hier gefundene Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität eines idealen, fastentarteten Fermi-Gases unterscheidet sich wesentlich von der für ein System nicht-wechselwirkender "klassischer Spins": Dafür hat man, wie bereits aus den Überlegungen in Abschnitt II.3.1 hervorgeht, die Einteilchen-Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z_1(\beta) &= e^{-\beta\mu_B B} + e^{+\beta\mu_B B} \\ &= 2 \cosh(\beta\mu_B B) \end{aligned} \quad (\text{IV.92})$$

und das magnetische Moment

$$\begin{aligned} M &= N \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z_1(\beta) \\ &= N\mu_B \tanh(\beta\mu_B B). \end{aligned} \quad (\text{IV.93})$$

Bei kleinen Magnetfeldern und/oder hohen Temperaturen, also für $\beta\mu_B B \ll 1$, folgt daraus

$$M \approx \frac{N\mu_B^2}{k_B T} B. \quad (\text{IV.94})$$

Das ergibt das bekannte Curie-Gesetz für die Suszeptibilität eines klassischen Spinsystems:

$$\chi_\infty^{\text{para}} \approx \frac{n\mu_B^2}{k_B T}. \quad (\text{IV.95})$$

Die Tatsache, daß sich die Resultate (IV.77) und (IV.91) hiervon um einen Faktor der Größenordnung $\mathcal{O}(k_B T/\varepsilon_F)$ unterscheiden, hat den schon bekannten Grund: Dieser Faktor beschreibt bei im

Vergleich zur Fermi-Temperatur kleinen Temperaturen die relative Größe der “Aufweichungszone” der fermionischen Besetzungszahlfunktion, aus der allein sich die thermisch angeregten Teilchen rekrutieren. Der Paramagnetismus eines typischen Metalls bei Zimmertemperatur ist also um einen Faktor der Ordnung $\mathcal{O}(10^{-2})$ kleiner als der, den ein Modell “klassischer Elektronen” voraussagt! Die Erklärung dieses Sachverhaltes durch W. Pauli bildete daher eine wesentliche Stütze für die Interpretation der Metallelektronen als ein fastentartetes Fermi-Gas.

IV.2.2 Diamagnetismus

Für das Verständnis des Diamagnetismus eines idealen Fermi-Gases ist die Tatsache entscheidend, daß die Bewegung geladener Teilchen in einem homogenen Magnetfeld “quantisiert” ist: Es sei $\vec{B} = B\vec{e}_z$ ein homogenes, zeitlich konstantes Magnetfeld in z -Richtung. Dann erfährt ein Teilchen der Ladung e , das sich mit der Geschwindigkeit \vec{v} in diesem Feld bewegt, die Lorentz-Kraft $\vec{F}_L = e\vec{v} \times \vec{B}$. In einer Ebene senkrecht zu \vec{B} findet man also Kreisbahnen; aus dem Kräftegleichgewicht

$$m\frac{v^2}{r} = evB \quad (\text{IV.96})$$

ergibt sich für ihre Winkelgeschwindigkeit die Zyklotronfrequenz

$$\omega = \frac{v}{r} = \frac{eB}{m} . \quad (\text{IV.97})$$

Da nun die Kreisbewegung als Überlagerung harmonischer Schwingungen aufgefaßt werden kann, erwartet man für ein quantenmechanisches Teilchen eine oscillator-artige Quantisierung der Bewegung in der Ebene senkrecht zu \vec{B} , während die Bewegung parallel dazu frei bleibt, und dementsprechend Einteilchen-Energien

$$\varepsilon = \hbar\frac{eB}{m} \left(j + \frac{1}{2} \right) + \frac{p_z^2}{2m} \quad (\text{IV.98})$$

mit einer Quantenzahl $j = 0, 1, 2, \dots$. Um diese naheliegende Erwartung zu bestätigen, sei $\vec{A}(\vec{r})$ ein zu \vec{B} gehörendes Vektorpotential, so daß $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$. Der Hamiltonoperator für die Bewegung eines Teilchens mit der Ladung e und der Masse m in diesem Feld besitzt dann die bekannte Form

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - e\vec{A} \right)^2 . \quad (\text{IV.99})$$

Durch Bildung des Kommutators von H mit dem Ortsoperator \vec{r} läßt sich nun gemäß

$$\vec{v} = \frac{i}{\hbar} [H, \vec{r}] \quad (\text{IV.100})$$

ein "Geschwindigkeitsoperator" definieren. Für die x -Komponente dieses Operators erhält man

$$\begin{aligned}
 v_x &= \frac{i}{\hbar} [H, x] \\
 &= \frac{i}{2m\hbar} [(p_x - eA_x)^2 + (p_y - eA_y)^2 + (p_z - eA_z)^2, x] \\
 &= \frac{i}{2m\hbar} \{ (p_x - eA_x) [p_x - eA_x, x] + [p_x - eA_x, x] (p_x - eA_x) \} \\
 &= \frac{1}{m} (p_x - eA_x),
 \end{aligned} \tag{IV.101}$$

was sofort auf den bekannten Zusammenhang

$$m\vec{v} = \vec{p} - e\vec{A} \tag{IV.102}$$

zwischen dem kinetischen und dem kanonischen Impuls führt. Interessant sind nun die Kommutatorrelationen für die verschiedenen Komponenten dieses Geschwindigkeitsoperators: Man hat

$$\begin{aligned}
 [v_x, v_y] &= \frac{1}{m^2} [p_x - eA_x, p_y - eA_y] \\
 &= -\frac{\hbar e}{im^2} ([\partial_x, A_y] + [A_x, \partial_y]) \\
 &= \frac{ie\hbar}{m^2} (\partial_x A_y - \partial_y A_x) \\
 &= \frac{ie\hbar}{m^2} B_z, \quad \text{usw. zyklisch.}
 \end{aligned} \tag{IV.103}$$

Im hier betrachteten Fall ist $B_z = B$ und $B_x = B_y = 0$. Mit der Beziehung (IV.102) erhält der Hamiltonoperator (IV.99) nun die suggestive Form

$$H = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2) + \frac{1}{2}mv_z^2, \tag{IV.104}$$

wobei v_x und v_y nicht kommutieren: $[v_y, v_x] = \frac{\hbar}{i} \frac{eB}{m^2}$. Definiert man also

$$P = \sqrt{\frac{m^2}{\hbar e B}} v_y, \quad Q = \sqrt{\frac{m^2}{\hbar e B}} v_x, \tag{IV.105}$$

so erfüllen diese Operatoren *erstens* eine ebensolche Vertauschungsregel wie die Impuls- und Ortsoperatoren des harmonischen Oszillators,

$$[P, Q] = \frac{1}{i}, \tag{IV.106}$$

und *zweitens* ist der Hamiltonoperator "im wesentlichen" eine Summe ihrer Quadrate, besitzt somit ebenfalls Oszillatorform:

$$H = \frac{\hbar e B}{m} \frac{1}{2} (P^2 + Q^2) + \frac{1}{2}mv_z^2. \tag{IV.107}$$

Daher werden die Energieeigenwerte eines geladenen Teilchens in einem homogenen Magnetfeld in der Tat durch die Energieniveaus eines harmonischen Oszillators bestimmt, dessen Oszillatorfrequenz ω durch die Zyklotronfrequenz (IV.97) gegeben wird:

$$\varepsilon = \hbar \frac{eB}{m} \left(j + \frac{1}{2} \right) + \frac{p_z^2}{2m} \quad , \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{IV.108})$$

Diese Niveaus (IV.108) werden als Landau-Niveaus bezeichnet. Im Unterschied zu denen des einfachen eindimensionalen Oszillators sind sie sehr hoch entartet: Betrachtet man ein "Periodizitätsvolumen" $V = L_x L_y L_z$ (d.h. einen Quader mit den Kantenlängen L_x , L_y und L_z , in welchen das Gas eingesperrt ist, wobei periodische Randbedingungen gestellt werden), so müssen offenbar nach Einschalten des Magnetfeldes alle vorher freien Zustände, deren transversale kinetische Energie in dem Intervall

$$\hbar \frac{eB}{m} j < \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2) < \hbar \frac{eB}{m} (j+1) \quad (\text{IV.109})$$

liegt, zum j -ten Landau-Niveau "verschmelzen". Die Anzahl dieser Zustände wird dann durch das durch h^2 dividierte zugehörige Phasenraumvolumen der Transversalbewegung gegeben, wobei die Impulskomponente in dem durch Gl. (IV.109) bestimmten Kreisring liegen muß:

$$\begin{aligned} \frac{L_x L_y}{h^2} \int dp_x \int dp_y &= \frac{L_x L_y}{h^2} \pi 2m \frac{\hbar eB}{m} ((j+1) - j) \\ &= L_x L_y \frac{eB}{h} . \end{aligned} \quad (\text{IV.110})$$

Damit kann schließlich die großkanonische Zustandssumme für ein ideales Fermi-Gas in einem homogenen Magnetfeld in einer Form angegeben werden, die der Landau-Quantisierung Rechnung trägt:

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{Z} &= \sum_{\varepsilon} \ln(1 + z e^{-\beta \varepsilon}) \\ &= \gamma \int_{-\infty}^{\infty} \frac{L_z dp_z}{h} \sum_{j=0}^{\infty} L_x L_y \frac{eB}{h} \ln \left(1 + z e^{-\beta \frac{e\hbar B}{m} (j+1/2)} e^{-\beta \frac{p_z^2}{2m}} \right) , \end{aligned} \quad (\text{IV.111})$$

wobei γ wieder den Spinmultiplizitätsfaktor bezeichnet. Man beachte jedoch, daß der Spinfreiheitsgrad für den Diamagnetismus keine Rolle spielt!

Die durch diese Zustandssumme (IV.111) beschriebene Thermodynamik ist sehr reichhaltig. Zunächst soll der klassische Grenzfall hoher Temperaturen, also kleiner Fugazitäten untersucht werden: Dann ist $z \ll 1$ und das System wird "Boltzmannsch", also

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{Z} &\approx \gamma \frac{VeB}{h^2} z \int_{-\infty}^{\infty} dp_z e^{-\beta \frac{p_z^2}{2m}} \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\beta \frac{e\hbar B}{m} (j+1/2)} \\ &= \gamma \frac{VeB}{h^2} z \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{1/2} e^{-\beta \frac{e\hbar B}{2m}} \frac{1}{1 - e^{-\beta \frac{e\hbar B}{m}}} \\ &= \gamma \frac{VeB}{h^2} z \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{1/2} \left[2 \sinh \left(\beta \frac{e\hbar B}{2m} \right) \right]^{-1} . \end{aligned} \quad (\text{IV.112})$$

Zur Vereinfachung der Notation sei weiter

$$\beta \frac{e\hbar}{2m} B = \beta \mu B \equiv x, \quad (\text{IV.113})$$

wobei hier das magnetische Moment $\mu = \frac{e\hbar}{2m}$ eingeführt wurde. Da die Bewegung der geladenen Teilchen betrachtet wird, ist der in dieses Moment eingehende Massenparameter m in Falle eines Elektronengases in einem Metall oder Halbleiter die *effektive* Elektronenmasse, so daß μ dann *nicht* mit dem Bohrschen Magneton μ_B übereinstimmt. Eine einfache Umformung liefert weiterhin

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{Z} &= \gamma \frac{zV}{\lambda} \frac{eB}{h} \frac{1}{2 \sinh x} \\ &= \gamma \frac{zV}{\lambda} \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \frac{e\hbar B}{2m k_B T} \frac{1}{\sinh x} \\ &= \gamma \frac{zV}{\lambda^3} \frac{x}{\sinh x}, \end{aligned} \quad (\text{IV.114})$$

woraus sofort der bekannte Grenzfall des Maxwell-Boltzmann-Gases ohne Magnetfeld zurückerhalten wird: Für $\gamma = 1$ und $x \rightarrow 0$ reduziert sich diese Gl. (IV.114) auf den klassischen Ausdruck (II.212).

Aus der Hochtemperatur-Näherung (IV.114) für die Zustandssumme erhält man zunächst den großkanonische Erwartungswert der Teilchenzahl,

$$N = \left(z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathcal{Z} \right)_{B,V,T} = \gamma \frac{zV}{\lambda^3} \frac{x}{\sinh x}, \quad (\text{IV.115})$$

und damit dann den Erwartungswert des magnetischen Momentes in der Form

$$\begin{aligned} M &= \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial B} \ln \mathcal{Z} \right)_{z,V,T} = \gamma \frac{zV}{\lambda^3} \mu \left(\frac{1}{\sinh x} - \frac{x \cosh x}{\sinh^2 x} \right) \\ &= \gamma \frac{zV}{\lambda^3} \frac{x}{\sinh x} \mu \left(\frac{1}{x} - \coth x \right) \\ &= -N \mu L(x). \end{aligned} \quad (\text{IV.116})$$

Die an dieser Stelle auftretende Langevin-Funktion

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x} \quad (\text{IV.117})$$

ist auch aus der klassischen Theorie des Paramagnetismus bekannt. (*Übungsaufgaben!*) Im hier betrachteten klassischen Hochtemperatur-Fall ist $\mu B \ll k_B T$ und daher $x \ll 1$; dann ist $L(x) \approx \frac{x}{3}$. Damit ergibt sich für das magnetische Moment der Ausdruck

$$M \approx -N \mu \frac{\mu B}{3k_B T}, \quad (\text{IV.118})$$

wobei das negative Vorzeichen den diamagnetischen Charakter der Magnetisierung anzeigt; die diamagnetische Hochtemperatur-Suszeptibilität des Gases lautet also

$$\chi_{\infty}^{\text{dia}} = -\frac{n\mu^2}{3k_{\text{B}}T}. \quad (\text{IV.119})$$

Berücksichtigt man außerdem noch die paramagnetische Hochtemperatur-Suszeptibilität (IV.95), also

$$\chi_{\infty}^{\text{para}} = \frac{n\mu_{\text{B}}^2}{k_{\text{B}}T},$$

so erhält man schließlich insgesamt

$$\chi_{\infty} = \frac{n(\mu_{\text{B}}^2 - \frac{1}{3}\mu^2)}{k_{\text{B}}T}. \quad (\text{IV.120})$$

Abgesehen davon, daß auch das “intrinsische” magnetische Moment μ_{B} nicht unbedingt mit dem “kinetischen” Moment μ übereinstimmt, unterscheidet sich der Ausdruck für die diamagnetische Suszeptibilität von dem für die paramagnetische bei hohen Temperaturen um den Faktor $(-1/3)$; die gesamte Suszeptibilität ist für die hier zur Debatte stehenden schwachen Magnetfelder einfach die Summe beider Anteile.

Zur Untersuchung des Diamagnetismus bei tiefen Temperaturen, für $k_{\text{B}}T \ll \varepsilon_{\text{F}}$, wird zunächst angenommen, daß das äußere Magnetfeld sehr schwach bleibt, so daß $\mu B \ll k_{\text{B}}T$. Unter dieser Voraussetzung kann die im Ausdruck (IV.111) für $\ln \mathcal{Z}$ auftretende Summe über j näherungsweise mit Hilfe der Euler-Maclaurin-Formel ausgewertet werden, da die Summanden nur langsam variieren.

- Bei der Berechnung von Zustandssummen in der Statistischen Physik benutzt man die Euler-Maclaurin-Summenformel häufig in der Form

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2}f(0) - \frac{1}{12}f'(0) + \frac{1}{720}f'''(0) + \dots, \quad (\text{IV.121})$$

wobei f eine glatte Funktion ist, die im Unendlichen hinreichend schnell verschwindet. Offenbar entspricht das Integral auf der rechten Seite der Kontinuumsapproximation an die Zustandssumme, in der von der Diskretheit der quantenmechanischen Energieniveaus abgesehen wird; die folgenden Terme beinhalten die auf diese diskrete Natur des Spektrums zurückzuführenden Korrekturen.

Bei der Auswertung der Summe in Gl. (IV.111) treten jedoch “halbzahlige” Indizes auf; man hat also hier zunächst

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n + 1/2) = \int_{1/2}^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2}f(1/2) - \frac{1}{12}f'(1/2) + \dots. \quad (\text{IV.122})$$

Um nun die Funktionswerte bei $x = 1/2$ in der gleichen Genauigkeit auf die bei $x = 0$ zurückzuführen, betrachtet man die Taylorentwicklungen

$$\begin{aligned}
 \int_0^{1/2} f(x) dx &= \int_0^{1/2} [f(0) + x f'(0)] dx + \dots \\
 &= \frac{1}{2} f(0) + \frac{1}{8} f'(0) + \dots \\
 \frac{1}{2} f(1/2) &= \frac{1}{2} f(0) + \frac{1}{4} f'(0) + \dots \\
 \frac{1}{12} f'(1/2) &= \frac{1}{12} f'(0) + \dots
 \end{aligned} \tag{IV.123}$$

und erhält daraus

$$\begin{aligned}
 \sum_{n=0}^{\infty} f(n + 1/2) &= \int_0^{\infty} f(x) dx - \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{8} f'(0) \\
 &\quad + \frac{1}{2} f(0) + \frac{1}{4} f'(0) \\
 &\quad - \frac{1}{12} f'(0) + \dots \\
 &= \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{24} f'(0) + \dots,
 \end{aligned} \tag{IV.124}$$

wobei der zweite Term auf der rechten Seite die führende Korrektur zur Kontinuumsapproximation beschreibt.

Mit dieser Variante (IV.124) der Euler–Maclaurin-Formel erhält die Zustandssumme (IV.111) für kleine Temperaturen und sehr schwache Magnetfelder die Gestalt

$$\begin{aligned}
 \ln \mathcal{Z} &= \gamma \frac{V e B}{h^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \sum_{j=0}^{\infty} \ln \left(1 + z e^{-\beta 2\mu B(j+1/2) - \beta p_z^2/2m} \right) \\
 &= \gamma \frac{V e B}{h^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \left[\int_0^{\infty} dx \ln \left(1 + z e^{-\beta(2\mu Bx + p_z^2/2m)} \right) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{24} \frac{z e^{-\beta p_z^2/2m}}{1 + z e^{-\beta p_z^2/2m}} (-2\beta\mu B) \right].
 \end{aligned} \tag{IV.125}$$

Im ersten dieser beiden Beiträge zu $\ln \mathcal{Z}$ setze $2\mu Bx + p_z^2/2m = \varepsilon$ und überführe das Doppelintegral über p_z und x in eines über (zuerst) x und dann ε . Dabei transformiert sich das Flächenelement gemäß

$$\begin{aligned}
 dp_z dx &= \left| \frac{\partial(p_z, x)}{\partial(\varepsilon, x)} \right| d\varepsilon dx \\
 &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2m}{\varepsilon - 2\mu Bx}} d\varepsilon dx;
 \end{aligned} \tag{IV.126}$$

bei festem ε variiert x von 0 bis $\varepsilon/(2\mu B)$. Es folgt

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \int_0^{\infty} dx \ln(1 + ze^{-\beta\varepsilon}) &= 2 \int_0^{\infty} dp_z \int_0^{\infty} dx \ln(1 + ze^{-\beta\varepsilon}) \\
&= \int_0^{\infty} d\varepsilon \int_0^{\varepsilon/(2\mu B)} dx \sqrt{\frac{2m}{\varepsilon - 2\mu Bx}} \ln(1 + ze^{-\beta\varepsilon}) \\
&= \sqrt{2m} \int_0^{\infty} d\varepsilon \frac{(\varepsilon - 2\mu Bx)^{1/2} \Big|_0^{\varepsilon/(2\mu B)}}{-\mu B} \ln(1 + ze^{-\beta\varepsilon}) \\
&= \frac{\sqrt{2m}}{\mu B} \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon^{1/2} \ln(1 + ze^{-\beta\varepsilon}) .
\end{aligned} \tag{IV.127}$$

Da $\mu = \frac{e\hbar}{2m}$, erhält man nach Gl. (IV.125) den ersten Beitrag zu $\ln \mathcal{Z}$ in der Form

$$\begin{aligned}
\gamma \frac{VeB}{h^2} \frac{\sqrt{2m}}{\mu B} \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon^{1/2} \ln(1 + ze^{-\beta\varepsilon}) &= \gamma \frac{2\pi V(2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon^{1/2} \ln(1 + ze^{-\beta\varepsilon}) \\
&= \frac{\gamma V}{\lambda^3} f_{5/2}(z) ,
\end{aligned} \tag{IV.128}$$

wobei an dieser Stelle wieder genau die bereits in Gl. (IV.4) durchgeführten Umformungen anfallen. In diesen Teil von $\ln \mathcal{Z}$ geht das Magnetfeld also nur implizit über den Wert der an das Magnetfeld anzupassenden Fugazität z , nicht aber explizit ein, so daß von ihm kein Beitrag zur Magnetisierung kommen kann. Das ist plausibel: Dieser erste Beitrag zu $\ln \mathcal{Z}$ entspricht einer Kontinuumsapproximation, in der die diskreten Landau-Niveaus nicht mehr sichtbar sind; der Diamagnetismus wird aber gerade durch diese Niveaus verursacht.

Der zweite Beitrag zu $\ln \mathcal{Z}$ erhält mit der Substitution

$$y = \beta \frac{p_z^2}{2m} \tag{IV.129}$$

und dem Zusammenhang

$$\begin{aligned}
dy &= \beta \frac{p_z}{m} dp_z \\
&= \frac{\beta}{m} \sqrt{\frac{2my}{\beta}} dp_z \\
&= \sqrt{\frac{2\beta}{m}} y^{1/2} dp_z
\end{aligned} \tag{IV.130}$$

die Gestalt

$$\begin{aligned}
&\gamma \frac{VeB}{h^2} \int_0^{\infty} dy \sqrt{\frac{m}{2\beta}} \frac{2y^{-1/2}}{z^{-1}e^y + 1} \frac{(-2\beta\mu B)}{24} \\
&= -\gamma \frac{VeB}{h^2} \sqrt{2m\beta} \frac{\mu B}{12} \int_0^{\infty} dy \frac{y^{-1/2}}{z^{-1}e^y + 1}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -\gamma \frac{V}{12h^2} \sqrt{2m\beta} \frac{2m}{h} \frac{2\pi}{h} (\mu B)^2 \int_0^\infty dy \frac{y^{-1/2}}{z^{-1}e^y + 1} \\
&= -\gamma \frac{\pi V (2m)^{3/2}}{6h^3} \beta^{1/2} (\mu B)^2 \int_0^\infty dy \frac{y^{-1/2}}{z^{-1}e^y + 1}.
\end{aligned} \tag{IV.131}$$

Hieraus ergibt sich das diamagnetische Moment des Gases:

$$\begin{aligned}
M &= \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial B} \right)_{z, V, T} \\
&= -\gamma \frac{\pi V (2m)^{3/2}}{3h^3 \beta^{1/2}} \mu^2 B \Gamma(1/2) f_{1/2}(z).
\end{aligned} \tag{IV.132}$$

Für die Fermi-Funktion $f_{1/2}(z)$ erhält man aus Gl. (IV.57) die Beziehung $\Gamma(1/2) f_{1/2}(z) \approx 2 (\ln z)^{1/2}$ für $T \rightarrow 0$; das liefert nun die Magnetisierung in der Form

$$\frac{M}{V} = -\gamma \frac{2\pi (2m)^{3/2}}{3h^3} (k_B T \ln z)^{1/2} \mu^2 B. \tag{IV.133}$$

Mit $k_B T \ln z \approx \varepsilon_F$ und dem aus Gl. (IV.37) folgenden Ausdruck

$$\varepsilon_F^{3/2} = \frac{h^3}{(2m)^{3/2}} \frac{3n}{4\pi\gamma} \tag{IV.134}$$

vereinfacht sich das zu

$$\frac{M}{V} = -\frac{1}{2} \frac{n\mu^2}{\varepsilon_F} B, \tag{IV.135}$$

so daß auch die diamagnetische Suszeptibilität sofort abgelesen werden kann:

$$\chi_0^{\text{dia}} = -\frac{1}{2} \frac{n\mu^2}{\varepsilon_F} \quad \text{für } T \rightarrow 0. \tag{IV.136}$$

Vergleicht man dieses Resultat mit der paramagnetischen Suszeptibilität (IV.77),

$$\chi_0^{\text{para}} = \frac{3}{2} \frac{n\mu_B^2}{\varepsilon_F},$$

so findet man wie bereits im Hochtemperaturfall wieder das Verhältnis $\chi_0^{\text{dia}}/\chi_0^{\text{para}} = (-1/3) \mu^2/\mu_B^2$.

IV.2.3 Magnetisierungsozillationen in starken Magnetfeldern

Wenn das äußere Magnetfeld so stark wird, daß die magnetische Wechselwirkungsenergie μB der Momente μ mindestens vergleichbar ist mit dem Temperaturäquivalent $k_B T$, während gleichzeitig die Temperatur des Fermi-Gases klein gegenüber der Fermi-Temperatur bleibt, also für $k_B T \lesssim \mu B \ll \varepsilon_F$,

tritt ein sehr wichtiger Effekt auf: Die Magnetisierung des Gases, als Funktion von B betrachtet, *oszilliert* mit großer Amplitude. Für das Elektronengas in Metallen (für welches die Fermi-Fläche nicht mit der Fermi-Kugel des freien Gases übereinstimmt) wird dieses Phänomen als de Haas–van Alphen-Effekt bezeichnet. Die Ursache dieses Effektes ist leicht zu verstehen: Mit $\mu = \frac{e\hbar}{2m}$ erhalten die Einteilchen-Energien (IV.108) die Form

$$\varepsilon = 2\mu B \left(j + \frac{1}{2} \right) + \frac{p_z^2}{2m} \quad , \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad , \quad (\text{IV.137})$$

so daß der Abstand aufeinanderfolgender Landau-Niveaus durch $2\mu B$ gegeben wird. Wenn dieser Abstand mindestens vergleichbar ist mit $k_B T$, befindet sich stets höchstens ein einziges Landau-Niveau innerhalb der thermodynamisch relevanten “Aufweichungszone” um die Fermi-Kante. Wenn dann ein solches Landau-Niveau ungefähr mit der Fermi-Energie zusammenfällt, also für

$$2\mu B(j + 1/2) \approx \varepsilon_F \quad , \quad (\text{IV.138})$$

gibt es in der unmittelbaren Umgebung der Fermi-Kante sehr viele besetzbare Zustände, andernfalls nur sehr wenige. Variiert man nun die Magnetfeldstärke, schieben sich die Landau-Niveaus nacheinander an der Fermi-Kante vorbei, so daß daher die thermischen Eigenschaften des Gases in oszillierender Weise auf diese Variation reagieren. Da die Änderung der Quantenzahl j des Landau-Niveaus an der Fermi-Kante durch

$$\Delta j = \frac{\varepsilon_F}{2\mu} \Delta \frac{1}{B} \quad (\text{IV.139})$$

gegeben wird, entspricht eine Änderung von $1/B$ um den Betrag

$$\Delta \frac{1}{B} = \frac{2\mu}{\varepsilon_F} \quad (\text{IV.140})$$

einer Änderung der Quantenzahl j um eine Einheit, so daß das j -te Niveau durch seinen Nachbarn ersetzt wird. Man findet daher eine Periodizität der Observablen in $1/B$ mit der Periode (IV.140). Dieser Mechanismus zeigt sich nicht nur als Oszillation der Magnetisierung, sondern z.B. auch als Oszillation der Leitfähigkeit; diese Leitfähigkeitsoszillationen als “Antwort” auf die Änderung eines starken äußeren Magnetfeldes bilden den Shubnikov–de Haas-Effekt.

Die quantitative Behandlung der Thermodynamik des Elektronengases in Gegenwart eines starken Magnetfeldes ist allerdings technisch aufwendig. Sie geht wie üblich aus von der großkanonischen Zustandssumme

$$\ln \mathcal{Z} = \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) \ln(1 + ze^{-\beta\varepsilon}) \quad , \quad (\text{IV.141})$$

wobei aber hier die Zustandsdichte $g(\varepsilon)$ nicht durch den Ausdruck (IV.2) für freie Teilchen gegeben wird, sondern den Effekt des Magnetfeldes auf das Einteilchen-Spektrum beinhalten muß: Das Magnetfeld wird *nur* über die Zustandsdichte berücksichtigt!

Es soll nun ein Gas aus Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen in einem homogenen Feld B betrachtet werden, für die das in das Landau-Spektrum (IV.137) eingehende Moment μ mit dem intrinsischen Moment μ_B übereinstimmt (also *kein* Gas von Metallelektronen, deren effektive Masse von der Masse freier Elektronen verschieden ist). Da das Feld als stark vorausgesetzt wird, kann der diamagnetische Effekt der Bahnbewegung nicht mehr von der paramagnetischen Spinausrichtung getrennt werden, sondern ist gemeinsam mit dieser zu behandeln. Das Einteilchen-Spektrum, das beide Effekte berücksichtigt, lautet also nun

$$\begin{aligned}\varepsilon &= 2\mu_B B \left(j + \frac{1}{2} \right) \pm \mu_B B + \frac{p_z^2}{2m} \\ &= 2\mu_B B \left(j + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) + \frac{p_z^2}{2m} \\ &\equiv 2\mu_B B n + \frac{p_z^2}{2m},\end{aligned}\tag{IV.142}$$

wobei jeder Wert der ganzen Zahl n für $n \neq 0$ *zweifach* auftritt, $n = 0$ dagegen nur einmal.

Die exakte Zustandsdichte $g(\varepsilon)$, die zu diesem Spektrum (IV.142) gehört, besitzt bei den Energien der Landau-Niveaus δ -artige Singularitäten. Ihre Stammfunktion $G(\varepsilon)$ besitzt folglich bei diesen Energien noch Sprungstellen, aber deren Stammfunktion $\Omega(\varepsilon)$ ist stetig und daher mathematisch einfacher zu handhaben. Deswegen wird die Zustandssumme (IV.141) zunächst mit Hilfe von zwei partiellen Integrationen durch diese Funktion $\Omega(\varepsilon)$ ausgedrückt, wobei $G(0) = 0$ und $\Omega(0) = 0$ vorausgesetzt wird:

$$\begin{aligned}\ln \mathcal{Z} &= - \int_0^\infty d\varepsilon G(\varepsilon) \frac{ze^{-\beta\varepsilon}(-\beta)}{1 + ze^{-\beta\varepsilon}} \\ &= \beta \int_0^\infty d\varepsilon G(\varepsilon) \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} + 1} \\ &= -\beta \int_0^\infty d\varepsilon \Omega(\varepsilon) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left[\frac{1}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} + 1} \right].\end{aligned}\tag{IV.143}$$

- Die Zustandsdichte $g(\varepsilon)$ bzw. ihre zweite Stammfunktion $\Omega(\varepsilon)$ läßt sich aus der kanonischen Einteilchen-Zustandssumme erhalten. Schreibt man nämlich diese als

$$Z_1(\beta) = \int_0^\infty d\varepsilon e^{-\beta\varepsilon} g(\varepsilon),\tag{IV.144}$$

so wird deutlich, daß $Z_1(\beta)$ nichts anderes ist als die Laplace-Transformierte von $g(\varepsilon)$, so daß umgekehrt die Zustandsdichte als inverse Laplace-Transformierte der Zustandssumme dargestellt werden kann:

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} d\beta e^{\beta\varepsilon} Z_1(\beta).\tag{IV.145}$$

Mittels zweifacher partieller Integration erhält man den Zusammenhang zwischen $Z_1(\beta)$ und $\Omega(\varepsilon)$,

$$\begin{aligned} Z_1(\beta) &= - \int_0^\infty d\varepsilon (-\beta) e^{-\beta\varepsilon} G(\varepsilon) \\ &= \beta^2 \int_0^\infty d\varepsilon e^{-\beta\varepsilon} \Omega(\varepsilon) \end{aligned} \quad (\text{IV.146})$$

und daraus schließlich

$$\Omega(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} d\beta e^{\beta\varepsilon} \frac{Z_1(\beta)}{\beta^2}. \quad (\text{IV.147})$$

In den Darstellungen (IV.145) und (IV.147) ist die reelle Größe β' so zu wählen, daß alle Pole des jeweiligen Integranden in der komplexen β -Ebene "links" vom Integrationsweg liegen.

Die kanonische Einteilchen-Zustandssumme für das Spektrum (IV.142) kann einfach berechnet werden. Berücksichtigt man den Entartungsgrad (IV.110) der Landau-Niveaus sowie die Sonderrolle des Niveaus $n = 0$, erhält man sofort

$$\begin{aligned} Z_1(\beta) &= \int_{-\infty}^\infty \frac{L_z dp_z}{h} e^{-\beta \frac{p_z^2}{2m}} L_x L_y \frac{eB}{h} \left(2 \sum_{n=0}^\infty e^{-2\beta\mu_B B n} - 1 \right) \\ &= \frac{VeB}{h^2} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{1/2} \left(\frac{2}{1 - e^{-2\beta\mu_B B}} - 1 \right) \\ &= \frac{V}{\lambda} \frac{eB}{h} \frac{1 + e^{-2\beta\mu_B B}}{1 - e^{-2\beta\mu_B B}} \\ &= \frac{V}{\lambda} \frac{e\hbar B}{2mk_B T} \frac{\frac{2mk_B T}{h^2} 2\pi}{\tanh(\beta\mu_B B)} \\ &= 2 \frac{V}{\lambda^3} \frac{\beta\mu_B B}{\tanh(\beta\mu_B B)}. \end{aligned} \quad (\text{IV.148})$$

Für $B \rightarrow 0$ reduziert sich dieser Ausdruck sofort auf das korrekte Resultat für Boltzmannsche Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen.

Im nächsten Schritt ist nun die inverse Laplace-Transformation (IV.147) auszuführen: Man hat

$$\begin{aligned} \Omega(\varepsilon) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} d\beta e^{\beta\varepsilon} \frac{Z_1(\beta)}{\beta^2} \\ &= \frac{1}{2\pi i} 2V\mu_B B \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} d\beta \frac{\beta e^{\beta\varepsilon}}{\beta^{3/2} \beta^2 \tanh(\beta\mu_B B)}. \end{aligned} \quad (\text{IV.149})$$

Da $\tanh(x) = \frac{\sinh(x)}{\cosh(x)}$ und weiterhin

$$\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2} = i \frac{e^{i(-ix)} - e^{-i(-ix)}}{2i} = i \sin(-ix), \quad (\text{IV.150})$$

besitzt der Integrand (IV.149) in der komplexen β -Ebene einfache Pole für $-i\beta\mu_B B = \ell\pi$, also bei $\beta_\ell = \frac{i\ell\pi}{\mu_B B}$ mit $\ell = \pm 1, \pm 2, \dots$ auf der imaginären Achse, außerdem einen Verzweigungspunkt bei $\beta = 0$. Der zugehörige Schnitt wird auf die negative reelle Achse gelegt.

Der Integrationsweg parallel zur imaginären Achse wird dann ersetzt durch die Gesamtheit der infinitesimalen Kreise um die Pole auf der imaginären Achse sowie eine Kontur um den Verzweigungsschnitt. Das Konturintegral um diesen Schnitt liefert lediglich eine glatte Funktion von ε (nicht von B), hängt also nicht mit dem gesuchten Effekt zusammen und wird daher im folgenden weggelassen. Die Integrale für die Wege um die Pole folgen aus dem Residuensatz: Man hat für $\beta \approx \beta_\ell$ die Entwicklung

$$\begin{aligned} \tanh(\beta\mu_B B) &\approx (\beta - \beta_\ell) \mu_B B \frac{1}{\cosh^2(\beta_\ell \mu_B B)} \\ &= (\beta - \beta_\ell) \mu_B B \frac{1}{\cosh^2(i\ell\pi)} \\ &= (\beta - \beta_\ell) \mu_B B \frac{1}{\cos^2(\ell\pi)} \\ &= (\beta - \beta_\ell) \mu_B B \end{aligned} \quad (IV.151)$$

und liest daraus die benötigten Residuen ab:

$$\text{Res}_{\beta=\beta_\ell} \frac{1}{\tanh(\beta\mu_B B)} = \frac{1}{\mu_B B}. \quad (IV.152)$$

Der oszillierende Beitrag zu $\Omega(\varepsilon)$ lautet daher zunächst

$$\Omega^{osc}(\varepsilon) = 2V\mu_B B \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} \sum_{\ell=\pm 1, \pm 2, \dots} \frac{e^{i\ell\pi\varepsilon/(\mu_B B)}}{\left(\frac{i\ell\pi}{\mu_B B}\right)^{5/2} \mu_B B}. \quad (IV.153)$$

Zur paarweisen Zusammenfassung der Terme benutzt man die Identität

$$\begin{aligned} \frac{e^{i\ell\pi\varepsilon/(\mu_B B)}}{(i\ell)^{5/2}} + \frac{e^{-i\ell\pi\varepsilon/(\mu_B B)}}{(-i\ell)^{5/2}} &= -\frac{1}{\ell^{5/2}} \left(i^{-1/2} e^{i\ell\pi\varepsilon/(\mu_B B)} + (-i)^{-1/2} e^{-i\ell\pi\varepsilon/(\mu_B B)} \right) \\ &= -\frac{1}{\ell^{5/2}} \left(e^{i\ell\pi\varepsilon/(\mu_B B) - i\pi/4} + e^{-i\ell\pi\varepsilon/(\mu_B B) + i\pi/4} \right) \\ &= -\frac{2}{\ell^{5/2}} \cos\left(\frac{\ell\pi\varepsilon}{\mu_B B} - \frac{\pi}{4}\right) \end{aligned} \quad (IV.154)$$

und findet damit

$$\Omega^{osc}(\varepsilon) = -V \frac{4(2\pi m)^{3/2}}{h^3} \left(\frac{\mu_B B}{\pi}\right)^{5/2} \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{1}{\ell^{5/2}} \cos\left(\frac{\ell\pi\varepsilon}{\mu_B B} - \frac{\pi}{4}\right). \quad (IV.155)$$

Im folgenden Schritt muß nun das Integral (IV.143) ausgewertet werden, um den zugehörigen oszillierenden Beitrag zu $\ln \mathcal{Z}$ zu identifizieren:

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{Z}^{osc} &= -\beta \int_0^\infty d\varepsilon \Omega^{osc}(\varepsilon) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left[\frac{1}{z^{-1} e^{\beta\varepsilon} + 1} \right] \\ &= \beta^2 \int_0^\infty d\varepsilon \Omega^{osc}(\varepsilon) \frac{z^{-1} e^{\beta\varepsilon}}{(z^{-1} e^{\beta\varepsilon} + 1)^2}. \end{aligned} \quad (IV.156)$$

Hierbei darf bei hinreichend tiefen Temperaturen $z \approx e^{\beta\varepsilon_F}$ gesetzt werden, so daß die (schwache) Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials (IV.60) vernachlässigt wird.

Dieser Ausdruck (IV.156) für $\ln \mathcal{Z}^{osc}$ enthält den entscheidenden physikalischen Mechanismus. Denn die Ableitung der fermionischen Besetzungszahlfunktion besitzt einen Peak der Breite $\mathcal{O}(k_B T)$ um $\varepsilon = \varepsilon_F$ herum und verschwindet sonst; jeder Summand von $\Omega^{osc}(\varepsilon)$ oszilliert mit einer Periode $2\mu_B B/\ell$. Wenn also das Feld nur schwach ist, so daß $\mu_B B \ll k_B T$, fallen viele Perioden in das "Integrationsfenster", so daß sich die Beiträge gegenseitig auslöschen. Wenn dagegen $k_B T \lesssim \mu_B B$, kann das Integral in Abhängigkeit von B mit großer Amplitude oszillieren.

Die verbleibende Aufgabe zur Auswertung von $\ln \mathcal{Z}^{osc}$ besteht somit in der Berechnung von

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty d\varepsilon \frac{e^{\beta(\varepsilon - \varepsilon_F)}}{(e^{\beta(\varepsilon - \varepsilon_F)} + 1)^2} \cos\left(\frac{\ell\pi\varepsilon_F}{\mu_B B} - \frac{\pi}{4} + \frac{\ell\pi(\varepsilon - \varepsilon_F)}{\mu_B B}\right) \\ &= \frac{1}{2\beta} \int_{-\beta\varepsilon_F}^\infty dx \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} \left[\exp\left(i\frac{\ell\pi\varepsilon_F}{\mu_B B} - i\frac{\pi}{4} + i\frac{\ell\pi x}{\beta\mu_B B}\right) \right. \\ & \quad \left. + \exp\left(-i\frac{\ell\pi\varepsilon_F}{\mu_B B} + i\frac{\pi}{4} - i\frac{\ell\pi x}{\beta\mu_B B}\right) \right], \end{aligned} \quad (\text{IV.157})$$

wobei $x = \beta(\varepsilon - \varepsilon_F)$ gesetzt wurde. Da $\beta\varepsilon_F \gg 1$ vorausgesetzt wird, darf hier die untere Integrationsgrenze in guter Näherung durch $-\infty$ ersetzt werden.

- Man benötigt nun das bestimmte Integral

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} e^{i\alpha x} = \frac{\pi\alpha}{\sinh(\pi\alpha)}. \quad (\text{IV.158})$$

Zum **Beweis** dieser Formel substituieren man

$$\begin{aligned} u &= \frac{1}{e^x + 1} \\ du &= \frac{-e^x}{(e^x + 1)^2} dx, \end{aligned} \quad (\text{IV.159})$$

so daß

$$\begin{aligned} e^x &= \frac{1}{u} - 1 \\ e^{i\alpha x} &= (1 - u)^{i\alpha} u^{-i\alpha}. \end{aligned} \quad (\text{IV.160})$$

Damit hat man

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} e^{i\alpha x} &= - \int_1^0 du (1 - u)^{i\alpha} u^{-i\alpha} \\ &= \int_0^1 du (1 - u)^{i\alpha} u^{-i\alpha}. \end{aligned} \quad (\text{IV.161})$$

Dieses Integral führt direkt auf die Eulersche Beta-Funktion: Es gilt

$$\begin{aligned} B(z_1, z_2) &= \int_0^1 dt t^{z_1-1} (1-t)^{z_2-1} \\ &= \frac{\Gamma(z_1) \Gamma(z_2)}{\Gamma(z_1 + z_2)} \end{aligned} \quad (\text{IV.162})$$

und daher ebenfalls

$$\int_0^1 du u^{-i\alpha} (1-u)^{i\alpha} = \frac{\Gamma(1-i\alpha) \Gamma(1+i\alpha)}{\Gamma(2)}. \quad (\text{IV.163})$$

Aus der ‘‘Spiegelungsformel’’ für die Γ -Funktion,

$$\Gamma(z) \Gamma(1-z) = \frac{\pi}{\sin \pi z}, \quad (\text{IV.164})$$

folgt durch Multiplikation mit z sofort

$$\Gamma(1+z) \Gamma(1-z) = \frac{\pi z}{\sin \pi z}; \quad (\text{IV.165})$$

damit vereinfacht sich der Ausdruck (IV.163) zu

$$\int_0^1 du u^{-i\alpha} (1-u)^{i\alpha} = \frac{\pi i \alpha}{\sin(\pi i \alpha)}. \quad (\text{IV.166})$$

Wegen

$$\sin(\pi i \alpha) = \frac{1}{2i} (e^{i\pi i \alpha} - e^{-i\pi i \alpha}) = -\frac{1}{2i} (e^{\pi \alpha} - e^{-\pi \alpha}) = i \sinh(\pi \alpha) \quad (\text{IV.167})$$

ergibt sich daraus die behauptete Beziehung (IV.158).

Es folgt also zunächst

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty d\varepsilon \frac{e^{\beta(\varepsilon - \varepsilon_F)}}{(e^{\beta(\varepsilon - \varepsilon_F)} + 1)^2} \cos\left(\frac{\ell \pi \varepsilon_F}{\mu_B B} - \frac{\pi}{4} + \frac{\ell \pi (\varepsilon - \varepsilon_F)}{\mu_B B}\right) \\ &= \frac{1}{\beta} \cos\left(\frac{\ell \pi \varepsilon_F}{\mu_B B} - \frac{\pi}{4}\right) \frac{\frac{\ell \pi^2}{\beta \mu_B B}}{\sinh\left(\frac{\ell \pi^2}{\beta \mu_B B}\right)} \end{aligned} \quad (\text{IV.168})$$

und damit dann nach Zusammenfassung aller Faktoren aus den Gln. (IV.155), (IV.156) und (IV.168)

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{Z}^{osc} &= \beta^2 (-V) \frac{4(2\pi m)^{3/2}}{h^3} \left(\frac{\mu_B B}{\pi}\right)^{5/2} \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{1}{\ell^{5/2}} \frac{\ell \pi^2}{\beta^2 \mu_B B} \frac{\cos\left(\frac{\ell \pi \varepsilon_F}{\mu_B B} - \frac{\pi}{4}\right)}{\sinh\left(\frac{\ell \pi^2}{\beta \mu_B B}\right)} \\ &= -V \frac{4(2\pi m)^{3/2}}{h^3} \frac{(\mu_B B)^{3/2}}{\pi^{1/2}} \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{1}{\ell^{3/2}} \frac{\cos\left(\frac{\ell \pi \varepsilon_F}{\mu_B B} - \frac{\pi}{4}\right)}{\sinh\left(\frac{\ell \pi^2}{\beta \mu_B B}\right)}. \end{aligned} \quad (\text{IV.169})$$

Aus diesem Resultat erhält man nun den oszillierenden Anteil der Magnetisierung gemäß

$$\frac{M^{osc}}{V} = \frac{1}{V} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln \mathcal{Z}^{osc}. \quad (\text{IV.170})$$

Dabei brauchen nur die schnell variierenden Ausdrücke, also die cosinus-Funktionen in den Zählern differenziert zu werden: Das liefert

$$\begin{aligned} \frac{M^{osc}}{V} &\approx + \frac{1}{\beta} \frac{4(2\pi m)^{3/2}}{h^3} \frac{(\mu_B B)^{3/2}}{\pi^{1/2}} \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{1}{\ell^{3/2}} \frac{\sin\left(\frac{\ell\pi\varepsilon_F}{\mu_B B} - \frac{\pi}{4}\right)}{\sinh\left(\frac{\ell\pi^2}{\beta\mu_B B}\right)} \left(-\frac{\ell\pi\varepsilon_F}{\mu_B B^2}\right) \\ &= -\frac{4\pi^2(2m)^{3/2}}{h^3} \frac{(\mu_B B)^{1/2}\varepsilon_F}{\beta B} \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{1}{\ell^{1/2}} \frac{\sin\left(\frac{\ell\pi\varepsilon_F}{\mu_B B} - \frac{\pi}{4}\right)}{\sinh\left(\frac{\ell\pi^2}{\beta\mu_B B}\right)}, \end{aligned} \quad (\text{IV.171})$$

ein Ergebnis, das auf L. D. Landau zurückgeht.² Wie bereits aufgrund der qualitativen Überlegungen zu Beginn dieses Abschnitts erwartet, oszilliert die Magnetisierung also bei Variation von B ; trägt man diese Oszillationen gegen $1/B$ auf, so besitzen sie die temperaturunabhängige Periode

$$\Delta \frac{1}{B} = \frac{2\mu_B}{\varepsilon_F}. \quad (\text{IV.172})$$

Durch Messung dieser Periode läßt sich also die Fermi-Energie experimentell bestimmen. Wegen der sinh-Funktionen in den Nennern bleibt die Amplitude der Oszillationen klein, solange $\mu_B B \ll k_B T$; dann erhält man lediglich den schon bekannten "glatten" Dia- bzw. Paramagnetismus. Die Oszillationen werden offenbar erst signifikant für $\mu_B B \approx \pi^2 k_B T$. Berücksichtigt man in dem Resultat (IV.171) nur den Term $\ell = 1$ und setzt außerdem gemäß Gl. (IV.37)

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3}, \quad (\text{IV.173})$$

da Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen betrachtet werden, so folgt

$$\begin{aligned} \frac{M^{osc}}{VB} &\approx -4\pi^2 \frac{3n}{8\pi\varepsilon_F^{3/2}} \frac{(\mu_B B)^{1/2}\varepsilon_F}{\beta B^2} \frac{\sin\left(\frac{\pi\varepsilon_F}{\mu_B B} - \frac{\pi}{4}\right)}{\sinh\left(\frac{\pi^2}{\beta\mu_B B}\right)} \\ &= -3\pi \frac{n\mu_B^2}{2\varepsilon_F} \frac{k_B T}{\mu_B B} \left(\frac{\varepsilon_F}{\mu_B B}\right)^{1/2} \frac{\sin\left(\frac{\pi\varepsilon_F}{\mu_B B} - \frac{\pi}{4}\right)}{\sinh\left(\pi^2 \frac{k_B T}{\mu_B B}\right)}. \end{aligned} \quad (\text{IV.174})$$

Dieser Ausdruck erlaubt eine einfache Abschätzung der Größe der Amplitude der Magnetisierungsoszillationen: Da nach Gl. (IV.136) $-\frac{n\mu_B^2}{2\varepsilon_F} = \chi_0^{\text{dia}}$, ist die Amplitude des oszillierenden Anteils der Magnetisierung für $\mu_B B \approx \pi^2 k_B T$ um den Faktor $(\varepsilon_F/(\mu_B B))^{1/2}$ größer als der monotone Anteil!

²Es ist instruktiv, die hier vorgestellte Herleitung des Resultates (IV.171) mit derjenigen zu vergleichen, die im Band V des *Lehrbuchs für Theoretische Physik* von L.D. Landau und E.M. Lifschitz gegeben wird!

Der Ausdruck (IV.171) gilt, wie erwähnt, für ein Gas freier Teilchen, in dem das durch die Bahnbewegung bedingte Moment μ mit dem intrinsischen Moment μ_B übereinstimmt. Für ein Elektronengas in Metallen oder Halbleitern ist das jedoch meist nicht der Fall: So findet man in *GaAs* für das Leitungsband die effektive Elektronenmasse $m_{\text{eff}} = 0.067 m_0$, wobei m_0 die "nackte" Elektronenmasse bezeichnet; daher ist hier das Bahnmoment μ um den Faktor 15 größer als Bohrsches Magneton μ_B . In einem solchen Fall kann der paramagnetische Beitrag vernachlässigt werden: Man geht dann aus von dem Einteilchen-Spektrum (IV.137), erhält anstelle von Gl. (IV.148) die Einteilchen-Zustandssumme

$$Z_1(\beta) = 2 \frac{V}{\lambda^3} \frac{\beta \mu B}{\sinh(\beta \mu B)} \quad (\text{IV.175})$$

und daraus schließlich für den Quotienten aus Magnetisierung und Feldstärke den Ausdruck (*Übungsaufgabe!*)

$$\frac{M^{\text{osc}}}{VB} = 3\pi\chi_0^{\text{dia}} \frac{k_B T}{\mu B} \left(\frac{\varepsilon_F}{\mu B} \right)^{1/2} \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-1)^\ell}{\ell^{1/2}} \frac{\sin\left(\frac{\ell\pi\varepsilon_F}{\mu B} - \frac{\pi}{4}\right)}{\sinh\left(\frac{\ell\pi^2 k_B T}{\mu B}\right)}. \quad (\text{IV.176})$$

Der de Haas-van Alphen-Effekt für das Elektronengas in Metallen ist von großer praktischer Bedeutung: Hier ist die Oszillationsperiode $\Delta(1/B)$ proportional zum Inversen einer extremalen Schnittfläche, die eine zum Magnetfeld senkrechte Ebene mit der Fermi-Fläche einschließt; durch Änderung der Richtung des Magnetfeldes und Messung der zugehörigen Oszillationsperioden läßt sich daher die Topologie der Fermi-Fläche experimentell bestimmen. Weitere Informationen dazu finden sich in Lehrbüchern der Festkörperphysik.³

³Siehe z.B. Ashcroft/Mermin: *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers, Fort Worth.

Literaturhinweise

Es gibt sehr viele und sehr gute Lehrbücher zur Statistischen Physik und ihren Anwendungen. Die folgende Liste benennt daher nur einige "Klassiker", in die hineinzuschauen sich unbedingt lohnt.

- K. Huang:
Statistical Mechanics.
John Wiley, New York (2nd edition, 1987).
- L. D. Landau and E. M. Lifshitz:
Course of Theoretical Physics, Volume 5: Statistical Physics, Part 1.
Butterworth-Heinemann, Oxford (3rd edition, 1984).
- D. A. McQuarrie:
Statistical Mechanics.
University Science Books, Sausalito (2nd rev. edition, 2000).
- R. K. Pathria:
Statistical Mechanics.
Butterworth-Heinemann, Oxford (2nd edition, 1996).
- L. E. Reichl:
A Modern Course in Statistical Physics.
Wiley-VCH, Weinheim (2. Auflage, 1998).
- F. Reif:
Fundamentals of Statistical and Thermal Physics.
McGraw-Hill, Singapore (International Student Edition, 1965).
- A. Sommerfeld:
Vorlesungen über Theoretische Physik, Band V: Thermodynamik und Statistik.
Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a. M. (Nachdruck der 2. Aufl., 1988).

Index

- Äquipartitionstheorem, 20
- Äquivalenz statistischer Ensembles, 35, 98, 109

- a priori-Wahrscheinlichkeit, 4, 54
- Adiabatengleichung, 46
- Analytische Funktion, 104
- Anomaler g -Faktor, 59
- Austauschwechselwirkung, 82, 135

- Besetzungszahl, 99
 - Erwartungswert, 98
 - Varianz, 100
 - wahrscheinlichste, 91
- Besetzungszahldarstellung, 73
- Beta-Funktion, 179
- Binomialsatz, 158
- Bohr–Sommerfeld-Quantisierung, 7
- Bohrsches Magneton, 59
- Boltzmann-Faktor, 28
- Boltzmann-Konstante, 18
- Bornsches Quadrat, 38
- Bose, Satyendranath, 131, 134
- Bose–Einstein-Integral, 115
- Bose–Einstein-Kondensation, 100, 109, 121
- Bose–Einstein-Statistik, 75, 87, 100, 131
- Bosonen, 75, 79

- Cauchy–Riemannsche Gleichungen, 105
- Cauchyscher Integralsatz, 104
- Clausius–Clapeyron-Gleichung, 128
- coarse graining, 85
- Curie-Gesetz, 166

- de Broglie-Wellenlänge, 34

- de Haas–van Alphen-Effekt, 174
- Debye-Funktion, 143
- Debye-Modell der Gitterschwingungen, 142
- Debye-Temperatur, 144, 145
- Debyesches T^3 -Gesetz, 145
- Diamagnetismus, 161, 166
- Dichtematrix, 51
- Dichteoperator, 51
- Druck, 21
- Dulong–Petit-Regel, 140
- Dynamik, stochastische, 14

- Effektive Elektronenmasse, 169
- Einstein, Albert, 85, 131, 134
- Einstein-Funktion, 140
- Einstein-Modell der Gitterschwingungen, 140
- Einstein-Temperatur, 140
- Einteilchen-Operator, 71
- Einteilchen-Orbitale, 72
- Elektronengas in Metallen, 156
- Energiedarstellung, 53
- Energieschale, 4
- Ensemble, statistisches, 3
 - großkanonisches, 40, 57, 96
 - kanonisches, 27, 56, 76
 - mikrokanonisches, 4, 54, 85
- Ensemblemittel, 3
- Enthalpie, 37
- Entropie, 9
 - informationstheoretische, 10
 - phänomenologische, 16
- Ergodenhypothese, 4, 16

- Erwartungswert
 - quantenmechanischer, 51
 - thermisch-quantenmechanischer, 51
- Erzeugende Funktion, 33, 58
- Euler–Maclaurin-Summenformel, 170
- Eulerscher Satz für homogene Funktionen, 25
- Expansionskoeffizient, thermischer, 42

- Fermi–Dirac-Integral, 148
- Fermi–Dirac-Statistik, 76, 87, 100
- Fermi-Energie, 154
- Fermi-Impuls, 154
- Fermi-Temperatur, 155, 156
- Fermionen, 76, 77
- Fluktuationen, 15, 20
 - infranormale, 102
 - normale, 101
 - supranormale, 102
- Formalismus
 - kanonischer, 32
 - mikrokanonischer, 23
- Freie Energie, 30
- Fugazität, 58
- Funktion, homogene, 25

- Gas
 - entartetes, 82, 113
 - klassisches ideales, 5, 12, 20–22, 33, 47
 - klassisches reales, 36
 - quantenmechanisches ideales, 76, 85, 93
- Gaußintegral, 35, 63, 67, 108
- Gemisch, 55
- Geometrische Verteilung, 102
- Gesamtheit, statistische, 3, 50
- Gibbs'sche Form, 24
- Gibbs'sches Paradoxon, 19
- Gibbs'sches Potential, 38
- Gibbs–Duhem-Beziehung, 26
- Gleichgewichtsstatistik, 2
- Gleichgewichtszustand, 2, 14

- Gleichverteilung, 13
- Goethe, Johann Wolfgang von, ii, iv

- Harmonische Näherung, 138
- Hauptsätze der Thermodynamik, v, 1
- Hauptsatz
 - dritter, vi, 54
 - erster, v, 24
 - nullter, v, 18
 - zweiter, v, 16
 - nach Clausius, v
 - nach Sommerfeld, vi
 - nach Thomson, v
- Hermite-Polynome, 66
 - Integraldarstellung, 66
- Hilbert, David, iv
- Hochtemperatur-Grenzfall, 70, 82
- Hochtemperaturentwicklung, 120
- Hohlraumstrahlung, 130
 - Energiedichte, 135
 - Energiestromdichte, 136

- Identische Teilchen, 7, 71
- Identität, thermodynamische, 26
- Implizite Funktion, 45
- Information, 9
- Interferenz von Materiewellen, 123
- Irreversibilität, 16
- Isentrope, 45
- Isotherme, 45

- Kompressibilität
 - adiabatische, 43
 - isotherme, 43
- Kondensationstemperatur, 122, 130
- Konkavität, 30
- Kontakt, thermischer, 17, 27
- Kontinuumsapproximation, 114, 170
- Konvexität, 30
- Korrelationen, quantenmechanische, 64, 84

- Kugel, d -dimensionale, 5
 Lagrange-Multiplikator, 88
 Landau, Lew Dawidowitsch, 180
 Landau-Niveau, 168
 Langevin-Funktion, 169
 Laplace-Gleichung, 105
 Laplace-Transformation, 175
 Legendre-Transformation, 30, 37
 Liouville-Gleichung, 3
 London, Fritz, 127

 Magnetisches Moment des Elektrons, 58
 Magnetisierung, 163
 Makroskopische Wellenfunktion, 123
 Makrozustand, 2
 Maximumsnäherung, 17, 32, 41, 87, 108
 Maxwell-Boltzmann-Statistik, 87
 Maxwell-Relationen, 39
 Maxwell-Verteilung, 36
 Mikrozustand, 1, 3
 Mol, 1
 Multinomialsatz, 94

 Nicht-Äquivalenz statistischer Ensembles, 110
 Normalkoordinaten, 139
 Normalschwingung, 139
 Nullpunktsdruck, 155

 Observable, 51
 Oszillator, harmonischer, 65, 168
 Oszillatorklänge, 66

 Paramagnetismus, 161
 Pauli, Wolfgang, 166
 Permutation, 7, 8, 74
 gerade/ungerade, 75
 Phasenraum, 2
 Phasenraumzelle, 7, 65, 134
 Phononengas, 139
 Photonengas, 131

 Entropie, 137
 Planck, Max, 130
 Plancksche Formel, 133
 Poisson-Verteilung, 101, 103
 Polylogarithmus, 115, 148
 Potential
 chemisches, 22
 thermodynamisches, 24, 32
 Projektor, 55

 Quantencomputer, 64
 Quantisierungsvolumen, 61
 Quasistatische Prozeßführung, 18
 Quasiteilchen, 147

 Randbedingungen, periodische, 61, 77
 Reiner Zustand, 55
 Reservoir, 27, 40
 Residuensatz, 177
 Riemannsche Zeta-Funktion, 116

 Sattelpunkt, 105
 Schallgeschwindigkeit, 46
 Schrödingergleichung, 50
 Schwarzer Körper, 130
 Shubnikov-de Haas-Effekt, 174
 Slater-Determinante, 76, 77
 Sommerfeld-Entwicklung, 157
 Spannungskoeffizient, isochorer, 43
 Spektraldarstellung, 57
 des kanonischen Dichteoperators, 57
 des Zeitentwicklungsoperators, 57
 Spektrale Energiedichte, 132
 Spin, 58
 Spin-Multiplizität, 147
 Spin-Statistik-Theorem, 76
 Spinentartung, 148
 Spurformel, 70
 Statistisches Wechselwirkungspotential, 85
 steepest descent, 105

- Stefan–Boltzmann-Gesetz, 136
 Stirlingsche Formel, 12
 Suprafluidität, 127
 Suszeptibilität, 163
 diamagnetische, 170, 173
 paramagnetische, 163, 165
 System, thermodynamisches, 1
 abgeschlossenes, 2
 isoliertes, 2, 4
 offenes, 2

 Teilchenaustausch, 24, 38
 Teilchenzahloperator, 57
 Temperatur, 18
 natürliche, 18
 phänomenologische, 18
 Thermische Wellenlänge, 34, 62
 Thermodynamischer Limes, 35, 81
 Tieftemperatur-Grenzfall, 70

 Ununterscheidbarkeit, 7, 19, 71
 Urnenmodell, 8, 14

 van Hove-Singularitäten, 142
 Variationsrechnung, 89
 Vektorpotential, 166
 Verteilungsfunktion, 3
 großkanonische, 41
 kanonische, 28
 mikrokanonische, 4
 Vielteilchen-Wellenfunktion
 antisymmetrische, 75
 symmetrische, 74
 Vielteilchensysteme, 50
 Virialentwicklung, 119, 151
 Virialkoeffizient, 119, 153
 von Neumann-Gleichung, 53

 Wärmeaustausch, 24, 38
 Wärmekapazität
 des idealen Bose-Gases, 120, 125–127
 des idealen Fermi-Gases, 149, 153, 156, 160
 isobare, 42
 isochore, 42
 von Gitterschwingungen, 145
 Wahrscheinlichkeitsdichte, 3
 Weylsches Theorem, 132, 141

 Zeitmittel, 3
 Zufall, 9, 16
 Zustandsänderung, 1
 adiabatische, 45
 irreversible, 16
 isobare, 38, 42
 isochore, 42
 isotherme, 30
 reversible, 45
 Zustandsdichte, 62, 95
 für Oszillatorfalle, 114
 spektrale, 132
 Zustandsgleichung, 1, 21, 92, 96
 Zustandssumme, klassische
 großkanonische, 41, 95
 kanonische, 29, 94
 Zustandssumme, quantenmechanische
 großkanonische, 58, 96
 kanonische, 56, 81, 96
 Zustandsvariable, 1
 extensive, 2, 25
 intensive, 2, 25
 Zykelzerlegung der Permutationsgruppe, 80
 Zyklotronfrequenz, 166