

Reinhard Weiß

Grundlegendes zur Statistischen Physik –
Ensembles und Verteilungen

28.10.2019

Dieses Skript ist kein Lehrbuch, es ersetzt auch nicht die Vorlesungsmitschrift!

Hervorgegangen ist dieses Skript aus Prüfungsvorbereitungen zur statistischen Physik. Es ist also geschrieben worden von einem Studenten für Studenten. Insofern besteht keine Gewähr hinsichtlich inhaltlicher Korrektheit. Dies muss aber kein Nachteil sein, denn man sollte sowieso alles hinterfragen, was geschrieben steht. Natürlich beziehen sich weite Teile des Skripts auf verschiedene gängige Lehrbücher und sind teilweise auch in enger Anlehnung an diese gestaltet. Wo dies der Fall ist, wurde es angemerkt, damit der Leser vergleichen und sich weiter in die Problematik vertiefen kann.

Es gibt mehrere Zugangswege zur statistischen Physik. Für die Vorlesung wird gern der formal-axiomatische, rein quantenmechanische Zugang auf der Grundlage des statistischen Operators bzw. der Dichtematrix gewählt. Dieser Zugang ist zwar sehr schön, übersichtlich und elegant, aber leider wenig anschaulich. Anschaulichkeit ist aber hilfreich, um sich Inhalte leichter einprägen zu können. Aus diesem Grunde wurden einige grundlegende Themen – insbesondere über die Teilchenensembles und die daraus resultierenden statistischen Verteilungen – herausgegriffen und über zwei andere, „anschaulichere“ Zugangswege möglichst konsistent dargestellt. Es sind dies einerseits der Zugang über die Kombinatorik und andererseits der Zugang über den Phasenraum zur Beschreibung von Teilchenensembles bzw. Teilchensystemen. Es wird dabei klar, wie man mit vollkommen verschiedenen Ansätzen zum gleichen Ergebnis kommen kann.

Der Teil I – Mathematische Hilfsmittel – gehört größtenteils zum selbstverständlichen „Handwerkszeug“ und dient nur der bequemen Erinnerung. Er kann übersprungen werden. Einige Themen im Anhang gehören nicht zur statistischen Physik. Sie tragen aber ggf. zum besseren Verständnis z. B. des Magnetfeldes bei. In diesem Skript werden viele wichtige Themen der statistischen Physik wie z. B. der Phasenraum, der zentrale Grenzwertsatz und die Phasenübergänge deshalb nicht behandelt, weil diese in den Standardlehrbüchern wie „dem Fließbach“, „dem Nolting“, „dem Schwabl“ usw. sehr ausführlich und anschaulich dargeboten werden.

Vielleicht ist dieses Skript der einen Studentin oder dem anderen Studenten der statistischen Physik trotzdem eine veranschaulichende Hilfe, wenn in der Vorlesung wegen des permanenten Zeitdrucks Fragen offen bleiben und es wieder einmal heißt: „Über diese Herleitung können Sie am Wochenende mal in Ruhe meditieren.“ – Denn welche Physikstudentin und welcher Physikstudent finden schon die Zeit, am Wochenende über die Herleitung z. B. der Bose-Einstein-Verteilung zu meditieren?

Nikolausdorf im Juli 2013

Reinhard Weiß

Inhaltsverzeichnis

I	Mathematische Hilfsmittel	7
1	Verschiedene Doppelsummen	8
2	Taylor-Entwicklung von $f(x + \eta)$ für $\eta \rightarrow 0$	9
3	Histogramm, Verteilung, Wahrscheinlichkeitsdichte und Mittelwert	11
3.1	Verteilungsdichte bzw. Verteilungsdichtefunktion	12
3.2	Wahrscheinlichkeitsdichte und Wahrscheinlichkeit	12
3.3	Mittelwert von $\Delta N_i / \Delta x_i$ und der Funktion $f(x)$	13
3.4	Mittelwert \bar{x} der Zufallsgröße X	13
3.5	Mittelwert $\overline{g(x)}$ bei gegebener Wahrscheinlichkeitsdichte $w(x)$	14
4	Die Γ -Integralfunktion	15
4.1	Definition der Γ -Integralfunktion	15
4.2	Berechnung von $\Gamma(1/2)$ und von $\Gamma(N/2)$	17
4.3	Herleitung der Stirlingschen Näherungsformel für $N!$	18
5	Herleitung des Volumens einer N -dimensionalen Kugel	21
6	Volumen und Oberfläche einer unendlichdimensionalen Kugel	24
7	Charakteristische Funktion $\chi(k)$ und Kumulanten C_i	25
8	Das „Zustandsanzahl-Integral“	27
9	Kombinatorik, Verteilungsmöglichkeiten und ihre Wahrscheinlichkeit	30
10	Gesetz der großen Zahlen – Binomialverteilung	39
II	Systeme bzw. statistische Ensembles	57
11	Plausibilisierung der Verteilungen durch Kombinatorik	59
11.1	Maxwell-Boltzmann-Verteilung	61
11.1.1	Bestimmung der Gleichgewichtsverteilung mit den (unbestimmten) Lagrange-Multiplikatoren	61
11.1.2	Kanonische Zustandssumme Z_k	65
11.2	Fermi-Dirac-Verteilung	66
11.3	Bose-Einstein-Verteilung	68

12	Mikrokanonische Ensembles	70
12.1	Mikrokanonische Zustandssumme des idealen Gases	70
12.2	Herleitung des Volumens einer Phasenraumzelle	74
12.2.1	Hamilton-Operator – Teilchen im unendlich hohen Potentialtopf	75
12.2.2	Impulsoperator und das Volumen der Phasenraumzelle	81
12.3	Anmerkung zur korrekten Boltzmann-Abzählung $1/N!$	86
12.4	Zustandsdichte des mikrokanonischen 1-Teilchen-Systems	90
13	Kanonische Ensembles	91
13.1	Kanonische Zustandssumme allgemein	91
13.2	Was ist der Boltzmann-Faktor $e^{-\frac{E_r}{k_B \cdot T}}$?	94
13.3	Kanonische Zustandssumme des idealen Gases	95
13.4	Der Übergang von der diskreten Schreibweise zum Integral, Ensemble- wahrscheinlichkeit	97
13.5	Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung im kanonischen idealen Gas . .	102
13.6	Zweiatomiges ideales Gas (Hantelmodell mit Federkopplung) als kano- nisches System – Gleichverteilungssatz	103
13.6.1	Gleichverteilungssatz	109
14	Großkanonische Ensembles	110
14.1	Großkanonische Zustandssumme allgemein	110
14.2	Großkanonische Zustandssumme des idealen klassischen Gases	112
14.3	Großkanonische Zustandssumme des idealen Quantengases	113
14.4	Mittlere Besetzungszahl $\bar{n}_{\vec{p}}$ der Energieniveaus $\varepsilon_{\vec{p}}$	115
14.5	Veranschaulichungen	117
14.5.1	Veranschaulichung 1: großkanonische Zustandssumme Z_{gk}	117
14.5.2	Veranschaulichung 2: Z_{gk} bei Entartungsgrad $g = 2$	118
14.5.3	Veranschaulichung 3: großkanonische Zustandssumme ohne und mit Teilchenzahlbeschränkung	119
14.5.4	Veranschaulichung 4: mittlere Besetzungszahl $\bar{n}_{\vec{p}}$	120
14.6	Fermionensystem	121
14.7	Bosonensystem	124
15	Thermodynamisches Gleichgewicht, Entropie und Temperatur	126
III	Quantengase und spezielle Systeme	131
16	Ideales Fermi(onen)-Gas großkanonisch	132
16.1	Fermionenzahl N im Volumen V	132
16.2	Zustandsdichte D	134
16.3	Mittlere Einteilchenenergie $\bar{\varepsilon}$ und Gesamtenergie E	135
16.4	Die Fermi-Energie ε_F	135
16.5	Berechnung des chemischen Potentials μ und der Energie E eines idea- len Fermionengases	137
16.5.1	Berechnung von μ	139
16.5.2	Berechnung von E	141

16.6	Fermi-Druck nichtrelativistisch	143
17	Ideales Bosonengas (Bose-Gas) großkanonisch	145
17.1	Bosonenzahl N im Volumen V ohne Berücksichtigung von N_0	146
17.2	Das Verhalten von $\mu(T)$ für $T \rightarrow \infty$	148
17.3	Bestimmung der Übergangstemperatur T_c	148
17.4	Der Temperaturbereich $0 \leq T \leq T_c$	149
17.5	Bestimmung von $N_0(T)$	150
17.6	Bose-Einstein-Kondensation	152
17.7	Berechnung der Energie E des idealen Bose-Gases	152
17.8	Die spezifische Wärme des idealen Bose-Gases	153
17.8.1	Herleitung von c_V/k_B für $0 \leq T \leq T_c$	153
17.8.2	Herleitung von c_V/k_B für $T \geq T_c$	155
18	Photonengas	158
18.1	Grundlegendes über Photonen	158
18.2	Hohlraumresonator und Moden – Planck’sches Strahlungsgesetz	159
18.3	Rayleigh-Jeans-Gesetz, Wien’sches Gesetz und Wien’sches Verschiebungsgesetz	165
18.4	Zustandsumme des Photonengases – Anschluss an die Thermodynamik – Stefan-Boltzmann-Gesetz	167
18.5	Zustandsdichte z_D im Photonengas	170
18.6	Strahlungsleistung des schwarzen Körpers	171
19	Phononen (Gitterschwingungsquanten)	174
19.1	Einatomige lineare Kette	175
19.2	Zweiatomige lineare Kette	179
19.3	Debye-Modell	183
19.4	Grundzustandsenergie im Debye-Modell	185
19.5	Energie und Wärmekapazität im Debye-Modell	186
20	Ideales kanonisches Spinsystem – Paramagnetismus	189
21	Ferromagnetismus	194
21.1	Die Wechselwirkungsenergie zwischen den Spins	197
21.2	Einfaches Modell zur Herleitung der Magnetisierung von Ferromagnetika	198
21.3	Diskussion der Magnetisierungsgleichung für Ferromagnetika	201
21.3.1	$B \gg YM$ – Betrachtung für ein sehr starkes äußeres \vec{B} -Feld	201
21.3.2	Einführung der Curie-Temperatur T_C	201
21.3.3	Die Temperaturabhängigkeit von $B(M)$ und die spontane Magnetisierung M_s	203
21.4	Weiss’sche Bezirke	206
21.5	Die magnetische Suszeptibilität χ_m	206
A	Anhang	209
A.1	Wechselwirkung zwischen Körper und Feld	209
A.1.1	Felder vom ersten und vom zweiten Typ	209
A.1.2	Magnetfeld als Beispiel für ein Feld vom zweiten Typ	210

A.2	Drehmoment und magnetisches Moment einer stromdurchflossenen Leiter- schleife	214
A.3	Der Zusammenhang zwischen Kreisstrom, magnetischem Dipolmoment und Drehimpuls	218
A.4	Anhang zum Abschnitt 12.2	219
A.4.1	Produktansatz bzw. Separationsansatz	220
A.5	Lösung des Integrals $\int_0^\infty dr r^{N-1} e^{-r^2}$	221
A.6	Integrale zu den Abschnitten 18.4, 18.6 und 19.5	221
A.7	Kombinationen mit Wiederholung	224

Teil I
Mathematische Hilfsmittel

1 Verschiedene Doppelsummen

1. Summe aus zwei Summen:

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (a_i + b_j) &= \sum_{i=1}^m a_i \sum_{j=1}^n b_j = \sum_{i,j} a_i + b_j \\ &= a_1 + a_2 + \dots + a_m + b_1 + b_2 + \dots + b_n\end{aligned}\quad (1.1)$$

2. Produkt aus zwei Summen,

d. h., jeder Summand der einen Summe wird mit jedem Summanden der anderen Summe multipliziert (bzw. kombiniert):

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (e^{a_i+b_j}) &= \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (e^{a_i} \cdot e^{b_j}) \\ &= \sum_{i=1}^m e^{a_i} \cdot \sum_{j=1}^n e^{b_j} \\ &= (e^{a_1} + e^{a_2} + \dots + e^{a_m}) \\ &\quad \cdot (e^{b_1} + e^{b_2} + \dots + e^{b_n})\end{aligned}\quad (1.2)$$

$$\begin{aligned}&= e^{a_1} e^{b_1} + e^{a_1} e^{b_2} + \dots + e^{a_m} e^{b_n} \\ &= e^{a_1+b_1} + e^{a_1+b_2} + \dots + e^{a_m+b_n}\end{aligned}\quad (1.3)$$

3.

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n e^{a_i \cdot b_j} &= \sum_{i=1}^m (e^{a_i \cdot b_1} + e^{a_i \cdot b_2} + \dots + e^{a_i \cdot b_n}) \\ &= e^{a_1 b_1} + e^{a_2 b_1} + \dots + e^{a_3 b_4} + \dots + e^{a_m b_n} \\ &\neq e^{\sum_{i=1}^m a_i \cdot \sum_{j=1}^n b_j} = e^{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n a_i b_j}\end{aligned}\quad (1.4)$$

4.

$$\begin{aligned}e^{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n a_i b_j} &= e^{a_1 b_1 + a_1 b_2 + \dots + a_m b_n} \\ &= e^{a_1 b_1} \cdot e^{a_2 b_1} \cdot \dots \cdot e^{a_3 b_4} \cdot \dots \cdot e^{a_m b_n}\end{aligned}\quad (1.5)$$

2 Taylor-Entwicklung von $f(x + \eta)$ für $\eta \rightarrow 0$

Wir führen die Taylor-Entwicklung von $f(x + \eta)$ für kleine η bzw. an der Stelle $\eta = 0$ bis zur zweiten Ordnung aus. Dabei verwenden wir $x + \eta = y$:

$$f(y) = f(x + \eta) = f \Big|_{\eta=0} + \frac{df}{d\eta} \Big|_{\eta=0} \eta + \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2 f}{d\eta^2} \Big|_{\eta=0} \eta^2 + \dots \quad (2.1)$$

$$= f(x + \eta) \Big|_{\eta=0} + \left[\frac{d}{dy} f(y) \cdot \underbrace{\frac{dy}{d\eta}}_{=1} \right]_{\eta=0} \eta + \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{d^2}{dy^2} f(y) \cdot \underbrace{\frac{dy}{d\eta}}_{=1} + \frac{d}{dy} f(y) \cdot \underbrace{\frac{d^2 y}{d\eta^2}}_{=0} \right]_{\eta=0} \eta^2 + \dots \quad (2.2)$$

An der Stelle $\eta = 0$ gilt $y = x + 0 = x$, $f(y) = f(x + 0) = f(x)$, $dy/dx = 1 \Rightarrow dy = dx$ und

$$\frac{d}{dy} f(y) \Big|_{y=x} = \frac{d}{dx} f(x) = f'(x), \quad (2.3)$$

$$\frac{d^2}{dy^2} f(y) \Big|_{y=x} = \frac{d^2}{dx^2} f(x) = f''(x). \quad (2.4)$$

Damit erhalten wir aus (2.1)

$$\boxed{f(x + \eta) = f(x) + f'(x) \cdot \eta + \frac{1}{2} f''(x) \cdot \eta^2 + \dots} \quad (2.5)$$

Beispiel:

$$f(y) = y^3 = (x + \eta)^3 = x^3 + 3x^2\eta + 3x\eta^2 + \eta^3 = f(x + \eta). \quad (2.6)$$

An der Stelle $\eta = 0$ wird die Funktion $f(y) = y^3 = f(x + \eta)$ zur Funktion $f(y) = f(x + \eta) \Big|_{\eta=0} = f(x + 0) = f(x) = x^3$. Mit (2.5) ist die entsprechende Taylor-Entwicklung an der Stelle $\eta = 0$

$$f(x + \eta) = x^3 + \eta \cdot 3x^2 + \frac{\eta^2}{2} \cdot 6x + \dots \quad (2.7)$$

Darin ist

$$\begin{aligned} \frac{df}{d\eta} \Big|_{\eta=0} &= \frac{df(y)}{dy} \Big|_{\eta=0} = \frac{dy^3}{dy} \Big|_{\eta=0} = 3y^2 \Big|_{\eta=0} = 3(x^2 + 2x\eta + \eta^2) \Big|_{\eta=0} \\ &= 3x^2 = \frac{dx^3}{dx} = \frac{df(x)}{dx} = f'(x), \end{aligned} \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2f}{d\eta^2} \Big|_{\eta=0} &= \frac{d^2f(y)}{dy^2} \Big|_{\eta=0} = \frac{d^2y^3}{dy^2} \Big|_{\eta=0} = 6y \Big|_{\eta=0} = 6(x + \eta) \Big|_{\eta=0} \\ &= 6x = \frac{d^2x^3}{dx^2} = \frac{d^2f(x)}{dx^2} = f''(x). \quad \square \end{aligned} \quad (2.9)$$

Mit den Umbenennungen

$$\begin{aligned} y &\longrightarrow x \\ x &\longrightarrow x_0 \\ \eta &\longrightarrow h = x - x_0 \end{aligned} \quad (2.10)$$

erhält (2.5) die vertraute Gestalt der Taylor-Entwicklung von $f(x)$ an der Stelle x_0 :

$$f(x) = f(x_0 + h) = f(x) \Big|_{x_0} + f'(x) \Big|_{x_0} \cdot h + \frac{1}{2} f''(x) \Big|_{x_0} \cdot h^2 + \dots, \quad (2.11)$$

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} f^{(n)}(x) \Big|_{x_0} \cdot (x - x_0)^n. \quad (2.12)$$

3 Histogramm, Verteilung, Wahrscheinlichkeitsdichte und Mittelwert

(Schwabl, Statistische Mechanik, 3. Aufl., Springer, Seite 4 und folgende)

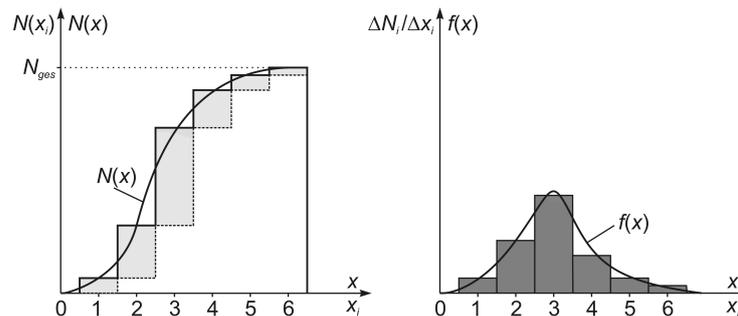


Abb. 3.1 In der „Integral-Darstellung“ bzw. Verteilung links summieren sich die Anzahlen ΔN_i der Zensuren x_i zu den Teilsummen $N(x_i)$ bis bei der Zensur $x_6 = 6$ alle vergebenen Zensuren entsprechend der Gesamtsumme $N_{ges} = 30$ resultieren. Die „Differential-Darstellung“ bzw. Verteilungsdichte rechts ist das Histogramm. Hier sind die Anzahlen $\Delta N_i = N(x_i) - N(x_{i-1})$ der einzelnen Zensuren x_i über diesen aufgetragen, wobei für jedes x_i das Intervall Δx_i zur Verfügung gestellt wird.

Wir beginnen unsere Überlegungen mit einem Histogramm der Testat-Zensuren einer Schulklasse von 30 Schülern. Die Zufallsvariable X sind die Zensuren 1 bis 6, d. h., X kann die Werte x_i bzw. $x_1 = 1, x_2 = 2, \dots, x_6 = 6$ annehmen. $N(x_i)$ ist die Anzahl des Auftretens bzw. der Realisierungen von X . Wie das Histogramm in der Abbildung 3.1 rechts zeigt, verteilen sich die $N_{ges} = 30$ Zensuren der 30 Schüler wie folgt:

Zensuren x_i	Anzahl ΔN_i der Zensuren x_i
1	2
2	7
3	13
4	5
5	2
6	1

Wie wir sehen, sind im Histogramm die Änderungen ΔN_i der Zensurenanzahl $N(x_i)$ pro zugehörigem Zufallsvariablenintervall Δx_i über den entsprechenden Werten x_i der Zufallsvariable X dargestellt. Besonders deutlich wird dies, wenn wir von der diskreten zur kontinuierlichen Betrachtungsweise übergehen. Dann ist die Verteilungsdichtefunktion $f(x)$, die abgekürzt auch als Verteilungsdichte bezeichnet wird, die erste Ableitung von $N(x)$ nach x . Wir werden uns deshalb bei der folgenden Beschreibung der Begriffe Verteilung, Verteilungsdichte, Mittelwert der Zufallsgröße und Mittelwert

einer Funktion, Wahrscheinlichkeit einer Funktion und Wahrscheinlichkeitsdichte auf die Analogie zur Riemann-Summe bzw. zum Riemann-Integral stützen. Außerdem setzen wir voraus, dass alle dabei verwendeten Zufallsvariablenintervalle $\Delta x_i = x_i - x_{i-1}$ gleich sind.

3.1 Verteilungsdichte bzw. Verteilungsdichtefunktion

Diskrete Betrachtungsweise:

$$N_{ges} = \sum_i \Delta N_i = \sum_i \frac{\Delta N_i}{\Delta x_i} \cdot \Delta x_i . \quad (3.1)$$

Der Differenzenquotient $\Delta N_i / \Delta x_i$ ist die Änderung von N pro Zufallsvariablenintervall Δx_i , also die Verteilungsdichte der N auf die Δx_i .

Kontinuierliche Betrachtungsweise:

$$N_{ges} = \lim_{\Delta x_i \rightarrow 0} \sum_i \frac{\Delta N_i}{\Delta x_i} \cdot \Delta x_i \quad (3.2)$$

$$= \int_{x_{min}}^{x_{max}} \frac{dN(x)}{dx} \cdot dx = \int_{x_{min}}^{x_{max}} f(x) dx = N(x_{max}) - N(x_{min}) . \quad (3.3)$$

Der Differentialquotient $f(x) = dN(x)/dx$ ist die Änderung von $N(x)$ pro entsprechender Änderung von x , also eine Verteilungsdichtefunktion.

3.2 Wahrscheinlichkeitsdichte und Wahrscheinlichkeit

Diskrete Betrachtungsweise:

Mit der Wahrscheinlichkeitsdichte von x_i

$$w(x_i) = \frac{1}{N_{ges}} \cdot \frac{\Delta N_i(x_i)}{\Delta x_i} \quad (3.4)$$

erhalten wir die auf 1 normierte Gesamtwahrscheinlichkeit

$$P = \sum_i \frac{1}{N_{ges}} \cdot \frac{\Delta N_i(x_i)}{\Delta x_i} \cdot \Delta x_i = \sum_i w(x_i) \cdot \Delta x_i = \frac{1}{N_{ges}} \sum_i \Delta N_i(x_i) = 1 . \quad (3.5)$$

Hierbei ist $\Delta N_i(x_i)$ die Anzahl dafür, wie oft der Wert x_i der Zufallsgröße X auftritt und $w(x_i) \cdot \Delta x_i$ ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Wertes x_i .

Kontinuierliche Betrachtungsweise:

Analog zu 3.4 und 3.5 ist die Wahrscheinlichkeitsdichte der Zufallsgröße X

$$w(x) = \frac{1}{N_{ges}} \cdot \frac{dN(x)}{dx} = \frac{1}{N_{ges}} \cdot f(x) \quad (3.6)$$

mit der auf 1 normierten Wahrscheinlichkeit

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{1}{N_{ges}} \int_{x_{min}}^{x_{max}} \frac{dN(x)}{dx} \cdot dx \\
 &= \int_{x_{min}}^{x_{max}} w(x) \cdot dx = \frac{1}{N_{ges}} \int_{x_{min}}^{x_{max}} dN = \frac{N_{ges}}{N_{ges}} = 1 .
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

Betrachten wir beispielsweise ein ideales Gas aus N_{ges} Teilchen. Die Verteilungsdichtefunktion der Teilchengeschwindigkeiten sei $dN(v)/dv = f(v)$ und die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte $w(v) = f(v)/N_{ges}$. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Geschwindigkeitsintervall von v_1 bis v_2 anzutreffen,

$$\int_{v_1}^{v_2} w(v) dv = \frac{1}{N_{ges}} \int_{v_1}^{v_2} \frac{dN(v)}{dv} dv . \tag{3.8}$$

3.3 Mittelwert von $\Delta N_i/\Delta x_i$ und der Funktion $f(x)$

Diskrete Betrachtungsweise:

Hierbei nehmen wir an, dass der Definitionsbereich von $N(x_i)$ in n gleiche Intervalle geteilt ist, also $i = 1, 2, 3, \dots, n$. Dann gilt

$$\overline{\left(\frac{\Delta N_i}{\Delta x_i} \right)} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\Delta N_i}{\Delta x_i} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\Delta N_i}{\Delta x_i} \cdot \frac{\Delta x_i}{\Delta x_i} \tag{3.9}$$

und mit $n \cdot \Delta x_i = x_{max} - x_{min}$

$$\overline{\left(\frac{\Delta N_i}{\Delta x_i} \right)} = \frac{1}{x_{max} - x_{min}} \sum_{i=1}^n \frac{\Delta N_i}{\Delta x_i} \cdot \Delta x_i . \tag{3.10}$$

Kontinuierliche Betrachtungsweise:

Mit der Umbenennung $x_{max} - x_{min} = b - a$ erhalten wir aus (3.10) den Mittelwert der Verteilungsdichtefunktion $f(x)$:

$$\overline{f(x)} = \frac{1}{b - a} \int_a^b f(x) dx . \tag{3.11}$$

Dies gilt für beliebige Funktionen $f(x)$, denn man kann jede Funktion $f(x)$ als Verteilungsdichtefunktion auffassen.

3.4 Mittelwert \bar{x} der Zufallsgröße X

Diskrete Betrachtungsweise:

$$\bar{x} = \frac{1}{N_{ges}} \sum_i x_i \cdot \frac{\Delta N_i}{\Delta x_i} \cdot \Delta x_i = \frac{\sum_i x_i \cdot \Delta N_i}{\sum_i \Delta N_i} = \sum_i x_i \cdot w(x_i) \cdot \Delta x_i . \tag{3.12}$$

Kontinuierliche Betrachtungsweise:

$$\begin{aligned}\bar{x} &= \frac{1}{N_{ges}} \int_{x_{min}}^{x_{max}} x \cdot \frac{dN(x)}{dx} \cdot dx = \frac{1}{N_{ges}} \int_{x_{min}}^{x_{max}} x \cdot dN, \\ \bar{x} &= \frac{1}{N_{ges}} \int_{x_{min}}^{x_{max}} x \cdot f(x) dx = \int_{x_{min}}^{x_{max}} x \cdot w(x) dx.\end{aligned}\tag{3.13}$$

3.5 Mittelwert $\overline{g(x)}$ bei gegebener Wahrscheinlichkeitsdichte $w(x)$

Wir suchen jetzt den Mittelwert einer beliebigen Funktion $g(x)$, wenn die Wahrscheinlichkeitsdichte $w(x)$ vorgegeben ist. Dafür gehen wir von (3.13) aus, denn wir können x in (3.13) bereits allgemein als $g(x)$ ansehen. Folglich erhalten wir

$$\overline{g(x)} = \int_{x_{min}}^{x_{max}} g(x) \cdot w(x) dx.\tag{3.14}$$

4 Die Γ -Integralfunktion

4.1 Definition der Γ -Integralfunktion

Die Γ -Integralfunktion, auch kurz Γ -Funktion genannt, ist wie folgt definiert:

$$N \cdot \Gamma(N) = \Gamma(N + 1) = \int_0^{\infty} dx e^{-x} x^N = N \cdot \int_0^{\infty} dx e^{-x} x^{N-1} = N! . \quad (4.1)$$

Sie divergiert nicht, weil e^{-x} mit wachsendem x schneller abfällt als x^{N-1} zunimmt, auch wenn

$$\int_0^{\infty} dx x^{\alpha} \begin{cases} \text{konvergent für } \alpha < -1 \\ \text{divergent für } \alpha \geq -1 \end{cases} . \quad (4.2)$$

Dies wird jetzt gezeigt. Es ist also $\int_0^{\infty} x^{-2} dx$ konvergent. Weiterhin gilt mit dem

$$\text{Vergleichskriterium } x < e^x \quad \Rightarrow \quad x^2 < e^{x^2} \quad \Rightarrow \quad e^{-x^2} < x^{-2} : \quad (4.3)$$

$$\int_0^{\infty} dx e^{-x^2} \text{ konvergent, weil } \int_0^{\infty} dx x^{-2} \text{ konvergent.} \quad (4.4)$$

Mit

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^N}{N!} = 1 + x + \dots + \frac{x^{N+1}}{(N+1)!} + \dots = e^x > \frac{x^{N+1}}{(N+1)!} \quad (4.5)$$

$$\Rightarrow e^x \cdot x^{-(N-1)} > \frac{x^{N+1}}{(N+1)!} \cdot x^{-(N-1)}$$

$$\Rightarrow e^x \cdot x^{-(N-1)} > \frac{x^2}{(N+1)!}$$

$$\Rightarrow e^{-x} \cdot x^{N-1} < (N+1)! x^{-2} \quad (4.6)$$

und bei $n \in \mathbb{N}$ ist folglich wegen (4.6)

$$(N+1)! \int_0^{\infty} dx x^{-2} = \int_0^{\infty} dx (N+1)! x^{-2} \text{ konvergent} \quad (4.7)$$

$$\Rightarrow \int_0^{\infty} dx e^{-x} x^{N-1} \text{ konvergent.} \quad (4.8)$$

Wir zeigen jetzt

$$\int_0^{\infty} dx e^{-x} x^N = N! \quad (4.9)$$

und beginnen mit $N = 0$:

$$\begin{aligned} \Gamma(N+1) = \Gamma(1) &= \int_0^{\infty} dx e^{-x} x^0 & (4.10) \\ &= \lim_{K \rightarrow \infty} \int_0^K dx e^{-x} \\ &\quad u = -x, \quad dx = -du \\ &= \lim_{K \rightarrow \infty} -e^{-x} \Big|_0^K = \lim_{K \rightarrow \infty} [-e^{-K} + e^0] \end{aligned}$$

$$\Gamma(0+1) = \Gamma(1) = 1 = 0! . \quad (4.11)$$

Dieses Prozedere können wir für aufsteigende N fortsetzen und erhalten schließlich für beliebige N :

$$\Gamma(N+1) = N \cdot \Gamma(N) = N \cdot \int_0^{\infty} dx e^{-x} x^{N-1} \quad (4.12)$$

$$\begin{aligned} e^{-x} = u &\Rightarrow u' = -e^{-x} \\ x^{N-1} = v' &\Rightarrow v = \frac{x^N}{N} \end{aligned}$$

$$= N \cdot \left[\underbrace{e^{-x} \cdot \frac{x^N}{N} \Big|_0^{\infty}}_{=0} - \int_0^{\infty} -e^{-x} \cdot \frac{x^N}{N} dx \right] \quad (4.13)$$

$$= \int_0^{\infty} dx e^{-x} \cdot x^N = \Gamma(N+1) . \quad \square \quad (4.14)$$

Das bedeutet:

1. $N = 1$: $\Gamma(1) = 1 = 0!$,
2. $\Gamma(N+1) = N \cdot \Gamma(N)$, daraus folgt mit $\Gamma(1) = 0!$
3. $\Gamma(N+1) = N!$
 $\Gamma(N) = (N-1)!$.

und ergibt

$$\begin{array}{rclclcl}
\Gamma(1) & & & = & 1 & = & 0! \\
\Gamma(2) & = & 1 \cdot \Gamma(1) & = & 1 \cdot 1 & = & 1 = 1! \\
\Gamma(3) & = & 2 \cdot \Gamma(2) & = & 2 \cdot 1 & = & 2 = 2! \\
\Gamma(4) & = & 3 \cdot \Gamma(3) & = & 3 \cdot 2 \cdot 1 & = & 6 = 3! \\
\Gamma(5) & = & 4 \cdot \Gamma(4) & = & 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 & = & 24 = 4! \\
\vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\
\Gamma(N+1) & = & N \cdot \Gamma(N) & = & N \cdot (N-1) \cdot \dots \cdot 1 & = & N!
\end{array}$$

4.2 Berechnung von $\Gamma(1/2)$ und von $\Gamma(N/2)$

$$\Gamma(1/2) = \int_0^{\infty} x^{\frac{1}{2}-1} e^{-x} dx = \int_0^{\infty} x^{-\frac{1}{2}} e^{-x} dx \quad (4.15)$$

part. Int.: $u' = x^{-\frac{1}{2}}, u = 2x^{\frac{1}{2}}, v = e^{-x}, v' = -e^{-x}$

$$= \underbrace{2x^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-x}}_{=0} \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} -2x^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-x} dx = 2 \int_0^{\infty} x^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-x} dx \quad (4.16)$$

$$x = y^2 \Rightarrow \frac{dx}{dy} = 2y, \quad dx = 2y \cdot dy$$

$$= 2 \int_0^{\infty} (y^2)^{\frac{1}{2}} e^{-y^2} \cdot 2y \cdot dy = 4 \int_0^{\infty} y^2 e^{-y^2} dy \quad (4.17)$$

mit $\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$

$$\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}. \quad (4.18)$$

Für N gerade $\Rightarrow N = 2n, n \in \mathbb{N}, n = N/2$ gilt

$$\Gamma(N/2) = \Gamma(n) = (n-1)! = (N/2-1)! = \frac{(N/2)!}{N/2}, \quad (4.19)$$

$$\boxed{\Gamma(N/2) = \frac{2}{N}(N/2)!, \quad N \text{ gerade}}. \quad (4.20)$$

Für N ungerade

$\Rightarrow N = 2n+1, n \in \mathbb{N}, n = (N-1)/2$ gilt mit $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$

$$\Gamma(N/2) = \Gamma\left(\frac{2n+1}{2}\right) = \Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (4.21)$$

$$\begin{aligned} &= \left(n - \frac{1}{2}\right) \cdot \Gamma\left(n - \frac{1}{2}\right) \\ &= \left(n - \frac{1}{2}\right) \cdot \left(n - \frac{3}{2}\right) \cdot \Gamma\left(n - \frac{3}{2}\right) \\ &= \left(n - \frac{1}{2}\right) \cdot \left(n - \frac{3}{2}\right) \cdot \left(n - \frac{5}{2}\right) \cdot \dots \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \end{aligned} \quad (4.22)$$

$$= \frac{2n-1}{2} \cdot \frac{2n-3}{2} \cdot \frac{2n-5}{2} \cdot \dots \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\pi} \quad (4.23)$$

$$= \frac{N-2}{2} \cdot \frac{N-4}{2} \cdot \frac{N-6}{2} \cdot \dots \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{N-(N-1)}{2} \cdot \sqrt{\pi}$$

2, 4, 6, ..., (N-1) im Zähler und (N-1) gerade

⇒ (N-1)/2 Faktoren bzw. Brüche

$$\Gamma(N/2) = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{N-1}{2}} \cdot 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (N-2) \cdot \sqrt{\pi}. \quad (4.24)$$

Mit der Doppelfakultät $N!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot \dots \cdot (N-2) \cdot N$, N ungerade, und mit $(N-2)!! = N!!/N$ erhält man schließlich

$$\Gamma(N/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{N \cdot 2^{\frac{N-1}{2}}} N!! , \quad N \text{ ungerade} . \quad (4.25)$$

4.3 Herleitung der Stirlingschen Näherungsformel für $N!$

Wir gehen aus von

$$N! = \int_0^{\infty} dx e^{-x} x^N \quad (4.26)$$

und formen den Integranden um:

$$\frac{d}{dx} \left[\ln(e^{-x} x^N) \right] = \frac{d}{dx} \left[-x + N \ln x \right] = -1 + \frac{N}{x}. \quad (4.27)$$

Im Maximum des Integranden gilt

$$-1 + \frac{N}{x} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad x = N. \quad (4.28)$$

Der Integrand ist also im *Maximum* $e^{-N} N^N = \left(\frac{N}{e}\right)^N$.

Mit der Substitution $x = N + \xi$, $\xi \ll N$ beschreiben wir den Integranden in der Umgebung des Maximums:

$$\ln(e^{-x}x^N) = -x + N \ln x \quad (4.29)$$

$$= -(N + \xi) + N \ln(N + \xi) \quad (4.30)$$

$$= -N \left(1 + \frac{\xi}{N}\right) + N \ln \left[N \left(1 + \frac{\xi}{N}\right)\right] \quad (4.31)$$

$$\ln(e^{-x}x^N) = -N - \xi + N \left[\underbrace{\ln N + \ln \left(1 + \frac{\xi}{N}\right)}_{\text{Entwicklung}} \right]. \quad (4.32)$$

Mit der Entwicklung des letzten Terms von (4.32) an der Stelle $\xi = \xi/N = 0$ bis zur zweiten Ordnung

$$\ln(1 + z) = z - \frac{1}{2}z^2 + \frac{1}{3}z^3 - \frac{1}{4}z^4 + \dots \Rightarrow \ln\left(1 + \frac{\xi}{N}\right) \approx \frac{\xi}{N} - \frac{1}{2} \frac{\xi^2}{N^2} \quad (4.33)$$

erhalten wir aus (4.32) die Näherung für den Integranden wie folgt:

$$\ln(e^{-x}x^N) \approx -N - \xi + N \left[\ln N + \frac{\xi}{N} - \frac{1}{2} \frac{\xi^2}{N^2} \right] \quad (4.34)$$

$$\approx -N + N \ln N - \frac{1}{2} \frac{\xi^2}{N} \Rightarrow \quad (4.35)$$

$$e^{\ln(e^{-x}x^N)} \approx e^{-N + N \ln N - \frac{1}{2} \frac{\xi^2}{N}} \Rightarrow \quad (4.36)$$

$$x^N \cdot e^{-x} \approx N^N \cdot e^{-N} \cdot e^{-\frac{\xi^2}{2N}} \quad (4.37)$$

$$x^N \cdot e^{-x} \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N \cdot e^{-\frac{\xi^2}{2N}}. \quad (4.38)$$

- Für große N nähert sich der Graph des Integranden der Symmetrie zu seinem Maximum.
- Je größer N , desto mehr nimmt der Graph des Integranden die Gestalt einer gaußschen Glockenkurve an und wird gleichzeitig immer schmaler und höher.
- Für $N \rightarrow \infty$ wird der Graph des Integranden zur δ -Funktion (mit verschwindender Breite und unendlicher Höhe) im Punkt $x = N = x_{max}$.

Jetzt bilden wir das Integral über den genäherten Integranden. Dabei verwenden wir $dx = d\xi$, $\xi = x - N$ und für die untere Integrationsgrenze $x = 0 \Leftrightarrow \xi = -N$.

$$N! = \int_0^\infty e^{-x} x^N dx \approx \int_{\xi=-N}^\infty \left(\frac{N}{e}\right)^N e^{-\frac{\xi^2}{2N}} d\xi \quad (4.39)$$

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N \int_{\xi=-N}^\infty e^{-\frac{\xi^2}{2N}} d\xi \Rightarrow \quad (4.40)$$

$$\approx \left(\frac{N}{e}\right)^N \int_{x=0}^\infty e^{-\frac{(x-N)^2}{2N}} dx. \quad (4.41)$$

An der unteren Grenze $x = 0$ wird der Integrand $e^{-N^2/(2N)} = e^{-N/2}$ für große N exponentiell klein, so dass

$$e^{-\frac{N}{2}} \rightarrow e^{-\infty} = \lim_{N \rightarrow \infty} e^{-\frac{N}{2}}. \quad (4.42)$$

Deshalb setzen wir (näherungsweise) die untere Grenze $\xi = -N = -\infty$ und können dann mit $\int_{-\infty}^{\infty} e^{az^2} dz = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ das Integral (4.40) lösen:

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N \int_{\xi=-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\xi^2}{2N}} d\xi, \quad (4.43)$$

Stirlingsche Formel:

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N \sqrt{2N\pi}. \quad (4.44)$$

Die Näherung durch die Stirlingsche Formel ist immer kleiner als $N!$, wird aber mit wachsendem N immer besser. Oft wird auch die „schlechtere“ Näherung $N! \approx (N/e)^N$ verwendet.

5 Herleitung des Volumens einer N -dimensionalen Kugel

(Nolting, 6, Statistische Physik, 5. Aufl., Springer, Seite 405 und Seite 406)

Vorbetrachtung für die Dimensionenanzahl $N = 1, 2, 3$:

Das nur von r abhängige Volumenelement für das kugelsymmetrische Volumen V_N in Polarkoordinaten ist bei

$$\begin{aligned} N = 1 & \quad 1 \cdot dr \Rightarrow V_1 = \int_0^R 1 \cdot dr = R \\ N = 2 & \quad 2\pi \cdot r dr \Rightarrow V_2 = \int_0^R 2\pi \cdot r dr = \pi R^2 \\ N = 3 & \quad 4\pi \cdot r^2 dr \Rightarrow V_3 = \int_0^R 4\pi \cdot r^2 dr = \frac{4}{3}\pi R^3 \end{aligned}$$

Die Oberfläche O_N der Kugel ist die erste Ableitung von $V_N(r)$ nach r :

$$\begin{aligned} N = 1 & \quad O_1 = 1 \\ N = 2 & \quad O_2 = 2\pi R, \text{ mit winkelabhängigem Teil } 2\pi \\ N = 3 & \quad O_3 = 4\pi R^2, \text{ mit winkelabhängigem Teil } 4\pi \end{aligned}$$

Umgekehrt ist das Kugelvolumen V_N das Integral der Kugeloberfläche $O_N(r)$ nach r :

$$V_3 = \int_0^R O_3 dr = \int_0^R 4\pi r^2 dr = \frac{4}{3}\pi \cdot R^3 = C_3 \cdot R^3. \quad (5.1)$$

$$\left. \begin{aligned} O_3 &= 4\pi R^2 \\ C_3 &= \frac{4}{3}\pi \end{aligned} \right\} O_3 = 3 \cdot C_3 \cdot R^2 \Leftrightarrow C_3 = \frac{O_3}{3R^2}. \quad (5.2)$$

Verallgemeinerung:

Allgemein gelte also

$$V_N = C_N \cdot R^N, \quad (5.3)$$

$$O_N = N \cdot C_N \cdot R^{N-1} \Leftrightarrow C_N = \frac{O_N}{N \cdot R^{N-1}}. \quad (5.4)$$

Allgemein ergibt sich damit das Volumen einer N -dimensionalen Kugel in Kugelkoordinaten mit

$$V_N = \int_0^R O_N dr = \int_0^R N \cdot C_N \cdot r^{N-1} dr, \quad (5.5)$$

$$V_N = NC_N \int_0^R Nr^{N-1} dr = C_N \cdot R^N . \quad (5.6)$$

Berechnung von C_N :

Wir verwenden zunächst ein bekanntes N -dimensionalen, kugelsymmetrisches Integral I mit $\vec{r} = (x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)$, $r^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + \dots + x_N^2$ und verwenden $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\pi/a}$.

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} d^N \vec{r} \cdot e^{-\vec{r}^2} \quad (5.7)$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dx_2 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_N e^{-(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_N^2)} \quad (5.8)$$

$$= \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 e^{-x_1^2}}_{\pi^{\frac{1}{2}}} \cdot \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dx_2 e^{-x_2^2}}_{\pi^{\frac{1}{2}}} \cdots \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dx_N e^{-x_N^2}}_{\pi^{\frac{1}{2}}} \quad (5.9)$$

$$I = \pi^{\frac{N}{2}} . \quad (5.10)$$

Jetzt stützen wir uns auf das Argument, dass das Integral über den ganzen N -dimensionalen Raum in kartesischen Koordinaten gleich dem Integral über den ganzen N -dimensionalen Raum in Polarkoordinaten (Kugelkoordinaten) sein muss, wobei wir für das Integral in Polarkoordinaten das Volumen einer unendlich großen N -dimensionalen Kugel, also Gl. 5.6 mit der oberen Integrationsgrenze $R \rightarrow \infty$ verwenden:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d^N \vec{r} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dx_2 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_N = V_N = NC_N \int_0^{R \rightarrow \infty} r^{N-1} dr . \quad (5.11)$$

Mit $r^2 = r^2$ folgern wir damit für das Integral I

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} d^N \vec{r} \cdot e^{-\vec{r}^2} = NC_N \int_0^{\infty} dr r^{N-1} \cdot e^{-r^2} = \pi^{\frac{N}{2}} . \quad (5.12)$$

Das Integral $NC_N \int_0^{\infty} dr r^{N-1} \cdot e^{-r^2}$ lässt sich lösen¹ und ergibt $\frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)$. Für das Integral I schreiben wir damit

$$NC_N \cdot \frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{N}{2}\right) = \pi^{\frac{N}{2}} . \quad (5.13)$$

¹Die ausführliche Lösung dieses Integrals findet sich im Anhang A.5 und die ausführliche Berechnung von $\Gamma(1/2)$ und von $\Gamma(N/2)$ erfolgt im Abschnitt 4.2.

Die Auflösung nach C_N liefert

$$C_N = \frac{2\pi^{\frac{N}{2}}}{N \cdot \Gamma\left(\frac{N}{2}\right)}. \quad (5.14)$$

Wir ersetzen noch $\Gamma(N/2)$, wobei wir die Gleichungen 4.20 und 4.25 verwenden, und erhalten schließlich

$$N \text{ gerade : } \Gamma(N/2) = \frac{2}{N} \cdot (N/2)! \quad \Rightarrow \quad C_N = \frac{\pi^{\frac{N}{2}}}{(N/2)!}, \quad (5.15)$$

$$N \text{ ungerade : } \Gamma(N/2) = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{N \cdot 2^{\frac{N-1}{2}}} \cdot N!! \quad \Rightarrow \quad C_N = \frac{2 \cdot (2\pi)^{\frac{N-1}{2}}}{N!!}. \quad (5.16)$$

Volumen einer N -dimensionalen Kugel:

Wir ersetzen C_N in Gleichung 5.6 durch 5.15 bzw. 5.16 und erhalten so das Volumen einer N -dimensionalen Kugel

$$N \text{ gerade : } V_N(R) = \frac{\pi^{\frac{N}{2}}}{(N/2)!} R^N \approx \left(\frac{2\pi e}{N}\right)^{\frac{N}{2}} R^N, \quad (5.17)$$

$$N \text{ ungerade : } V_N(R) = \frac{2 \cdot (2\pi)^{\frac{N-1}{2}}}{N!!} R^N. \quad (5.18)$$

Dabei wurde in der Gleichung 5.17 die Näherung $(N/2)! \approx \left(\frac{N/2}{e}\right)^{N/2}$ verwendet. Diese Näherung ist eine weitere Näherung der Stirlingschen Formel $N! = \int_0^\infty dx x^N e^{-x} \approx (N/e)^N \sqrt{2\pi N}$ (Schwabl, Statistische Mechanik, 3. Aufl., Springer, Seite 21 und Seite 31).

6 Volumen und Oberfläche einer unendlichdimensionalen Kugel

(Nolting, 6, Statistische Physik, 5. Aufl., Springer, Seite 405 und Seite 406)

Volumen einer N -dimensionalen Kugel:

$$V_N(R) = C_N \cdot R^N . \quad (6.1)$$

Volumen $V_N(\Delta)$ einer Oberflächenschale der Dicke Δ mit $0 < \Delta < R$:

$$V_N(\Delta) = V_N(R) - V_N(R - \Delta) \quad (6.2)$$

$$= C_N \left[R^N - (R - \Delta)^N \right] \quad (6.3)$$

$$(R - \Delta)^N = (R - \Delta)^N \cdot \frac{R^N}{R^N} = \left(\frac{R - \Delta}{R} \right)^N \cdot R^N$$

$$= C_N \left[R^N - R^N \left(\frac{R - \Delta}{R} \right)^N \right] \quad (6.4)$$

$$= C_N R^N - C_N R^N \left(\frac{R - \Delta}{R} \right)^N$$

$$V_N(\Delta) = V_N(R) - V_N(R) \left(\frac{R - \Delta}{R} \right)^N \quad (6.5)$$

Für $(R - \Delta) < R$ ist $\ln \left(\frac{R - \Delta}{R} \right) < 0$. Deshalb gilt

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \ln \left(\frac{R - \Delta}{R} \right)^N = \lim_{N \rightarrow \infty} N \ln \left(\frac{R - \Delta}{R} \right) = -\infty \Rightarrow \quad (6.6)$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{R - \Delta}{R} \right)^N = \lim_{N \rightarrow \infty} e^{\ln \left(\frac{R - \Delta}{R} \right)^N} = e^{-\infty} = 0 . \quad (6.7)$$

Damit wird aus Gleichung 6.5 schließlich

$$\boxed{V_N(\Delta) = V_N(R) \quad \text{für } N \rightarrow \infty} . \quad (6.8)$$

Wie wir sehen, liegen bei einer unendlichdimensionalen Kugel unabhängig vom Kugelradius alle ihre Volumeneinheiten in ihrer äußeren Kugelschale beliebig kleiner Dicke $\Delta > 0$.

Wir stellen fest:

Das Volumen einer unendlichdimensionalen Kugel ist gleich ihrer Oberfläche.

7 Charakteristische Funktion $\chi(k)$ und Kumulanten C_i

Kumulanten sind Kenngrößen der Wahrscheinlichkeitsdichte $w(x)$ einer Zufallsvariablen X mit den Werten x .

Gegeben sei die Funktion

$$f_k(x) = e^{-ikx} . \quad (7.1)$$

Dann ist der Erwartungswert (Mittelwert) von $f_k(x)$ die *charakteristische Funktion*

$$\chi(k) = \langle e^{-ikx} \rangle = \int dx e^{-ikx} w(x) . \quad (7.2)$$

Wie man sieht, ist die charakteristische Funktion $\chi(k)$ die Fouriertransformierte der Wahrscheinlichkeitsdichte $w(x)$ und die Umkehrung dieser Fouriertransformation liefert

$$w(x) = \int \frac{dk}{2\pi} e^{ikx} \chi(k) . \quad (7.3)$$

Mit der Taylor-Entwicklung von e^{-ikx} bzw. $\langle e^{-ikx} \rangle$ an der Stelle $x = 0$ schreiben wir die charakteristische Funktion als Reihe:

$$e^{-ikx} = 1 - ikx + \frac{(-ik)^2}{2!} x^2 + \frac{(-ik)^3}{3!} x^3 + \dots \quad (7.4)$$

$$\Rightarrow \langle e^{-ikx} \rangle = \langle 1 \rangle - ik \langle x \rangle + \frac{(-ik)^2}{2!} \langle x^2 \rangle + \frac{(-ik)^3}{3!} \langle x^3 \rangle + \dots \quad (7.5)$$

$$= \chi(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle . \quad (7.6)$$

Dabei bezeichnen wir die $\mu_n = \langle x^n \rangle$ als die *Momente* der Wahrscheinlichkeitsdichte $w(x)$. Oft benötigt man den natürliche Logarithmus $\ln \chi(k)$. Deshalb entwickeln wir

$$\ln \chi(k) = \ln \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle \quad (7.7)$$

$$= \ln \left[\langle 1 \rangle + \underbrace{\frac{(-ik)^1}{1!} \langle x \rangle + \frac{(-ik)^2}{2!} \langle x^2 \rangle + \frac{(-ik)^3}{3!} \langle x^3 \rangle + \dots}_a \right] \quad (7.8)$$

gemäß $\ln(1+a) = a - \frac{1}{2}a^2 + \frac{1}{3}a^3 - \frac{1}{4}a^4 + \dots$ für kleine a im Bereich $-1 < a \leq +1 \Rightarrow \ln(1+a) \approx a$ in eine Taylor-Reihe:

$$\begin{aligned} \ln \chi(k) = & \left[(-ik)\langle x \rangle + \frac{(-ik)^2}{2!}\langle x^2 \rangle + \frac{(-ik)^3}{3!}\langle x^3 \rangle + \dots \right] \\ & - \frac{1}{2} \left[(-ik)^2 \langle x \rangle^2 + 2 \frac{(-ik)^3}{2!} \langle x \rangle \langle x^2 \rangle + \dots \right] \\ & + \frac{1}{3} \left[(-ik)^3 \langle x \rangle^3 + \frac{(-ik)^4}{2!} \langle x \rangle^2 \langle x^2 \rangle + \dots \right] \\ & - \frac{1}{4} \left[\dots \right] \quad \dots \quad (7.9) \end{aligned}$$

Die Ordnung nach Potenzen liefert die Summanden

$$(1) \quad \frac{(-ik)^1}{1!} \cdot (\langle x \rangle) = \frac{(-ik)^1}{1!} \cdot C_1,$$

$$\begin{aligned} (2) \quad & \frac{1}{2!}(-ik)^2 \langle x^2 \rangle - \frac{1}{2}(-ik)^2 \langle x \rangle^2 \\ & = \frac{(-ik)^2}{2!} \cdot (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2) = \frac{(-ik)^2}{2!} \cdot C_2, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (3) \quad & \frac{1}{3!}(-ik)^3 \langle x^3 \rangle - \frac{1}{2} \cdot \frac{2}{2!}(-ik)^3 \langle x \rangle \langle x^2 \rangle + \frac{1}{3}(-ik)^3 \langle x \rangle^3 \\ & = \frac{1}{3!}(-ik)^3 \langle x^3 \rangle - \frac{1}{3!}(-ik)^3 3 \langle x \rangle \langle x^2 \rangle + \frac{1}{3!}(-ik)^3 2 \langle x \rangle^3 \\ & = \frac{(-ik)^3}{3!} \cdot (\langle x^3 \rangle - 3 \langle x^2 \rangle \langle x \rangle + 2 \langle x \rangle^3) = \frac{(-ik)^3}{3!} \cdot C_3, \end{aligned}$$

⋮

⋮

⋮

Es resultiert also für die charakteristische Funktion

$$\ln \chi(k) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} C_n \quad \Leftrightarrow \quad \chi(k) = \exp \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} C_n \right\} \quad (7.10)$$

mit den Kumulanten

$$C_1 = \langle x \rangle =: \text{Erwartungswert}, \quad (7.11)$$

$$C_2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = (\Delta x)^2 =: \text{Varianz}, \quad (7.12)$$

$$C_3 = \langle x^3 \rangle - 3 \langle x^2 \rangle \langle x \rangle + 2 \langle x \rangle^3, \quad (7.13)$$

$$C_4 = \langle x^4 \rangle - 3 \langle x^2 \rangle^2 - 4 \langle x^3 \rangle \langle x \rangle + 12 \langle x^2 \rangle \langle x \rangle^2 - 6 \langle x \rangle^4, \quad (7.14)$$

⋮

8 Das „Zustandsanzahl-Integral“

Wir wollen schon an dieser Stelle einen Begriff einführen, der in der statistischen Physik von grundlegender Bedeutung ist – das Integral über alle Quantenzustände eines Teilchens. Nennen wir es *Zustandsanzahl-Integral*.

Zu seiner Herleitung betrachten wir ein Teilchen mit der (endlichen) Energie $\varepsilon = \vec{p}^2/(2m)$ bzw. dem Impuls $\vec{p} = (p_1, p_2, p_3)$. Es soll sich im kubischen Ortsraum bzw. im unendlich hohen kubischen Potentialtopf mit der Kantenlänge L bzw. dem Volumen $L^3 = V$ befinden.¹ Die diesem Teilchen zugänglichen diskreten Wellenlängen λ_i ergeben sich aus

$$L = n_i \frac{\lambda_i}{2} \quad \Leftrightarrow \quad \lambda_i = \frac{2L}{n_i} \quad (8.1)$$

mit den Quantenzahlen $n_i = 1, 2, 3, 4, \dots$. Die Impulskomponenten des Teilchens sind damit

$$p_i = \hbar k_i = \hbar \frac{2\pi}{\lambda_i} = \hbar \frac{2\pi}{2L} n_i, \quad (8.2)$$

$$p_i = \frac{\pi\hbar}{L} n_i. \quad (8.3)$$

Wie in der Abbildung 12.1 zu sehen ist, bilden die dem Teilchen zugänglichen quantisierten Impulskomponenten den kugelförmigen dreidimensionalen Impulsraum mit dem Radius $|\vec{p}| = \sqrt{2m\varepsilon}$.

In Übereinstimmung mit der Quantenmechanik wird jeder Quantenzustand des Teilchens charakterisiert durch seine Impulskomponenten und seinen Spin bzw. durch die entsprechenden, zugehörigen Quantenzahlen. Z. B. befinde sich das Teilchen im Quantenzustand bzw. Zustand Q mit den Impulskomponenten

$$\begin{aligned} p_1 &= \frac{\pi\hbar}{L} \cdot 3 & \Rightarrow & n_1 = 3, \\ p_2 &= \frac{\pi\hbar}{L} \cdot 11 & \Rightarrow & n_2 = 11, \\ p_3 &= \frac{\pi\hbar}{L} \cdot 8 & \Rightarrow & n_3 = 8 \end{aligned}$$

und mit dem Spin $s_z = -\frac{1}{2}$. Der Quantenzustand dieses Teilchens, charakterisiert durch die entsprechenden Quantenzahlen, ist damit

$$Q := (n_1, n_2, n_3, s_z) = (3, 11, 8, -\frac{1}{2}).$$

Vereinfachend gehen wir davon aus, dass das Teilchen keinen Spin besitzt, sodass wir nur die Impulsquantenzahlen zu berücksichtigen haben.

Jetzt können wir die Anzahl der Quantenzustände berechnen, die das Teilchen mit dem (maximalen) Impuls \vec{p} im Volumen V einnehmen kann. Jede Impulskomponente

¹Man kann zeigen, dass die Gestalt des Ortsraums in diesem Zusammenhang nicht von Bedeutung ist.

p_i kann gleich dem (maximalen) Impuls \vec{p} sein und folglich alle Impulsquantenzahlen

$$n_i = \frac{L}{\pi\hbar} p_i \quad (8.4)$$

bis zu einem Maximalwert n_{max} entsprechend $|\vec{p}| = p$ annehmen.

$$n_{max} = \frac{L}{\pi\hbar} p \quad (8.5)$$

ist also die Anzahl von Quantenzuständen, die von jeder Impulskomponente ermöglicht werden.

Die Kombination aller Quantenzustände n_i der drei Impulskomponenten p_i miteinander ergibt die Anzahl der Quantenzustände, die das Teilchen entsprechend seinem Impulsraum, der Impulsraumkugel, einnehmen kann. Dabei berücksichtigen wir nur positive Quantenzahlen und demzufolge auch nur die positiven Halbachsen der Impulskomponentenachsen. Das bedeutet aber, dass die Anzahl ω der Quantenzustände des Teilchens gleich dem Volumen des positiven bzw. ersten Oktanten der Impulsquantenzahlkugel mit dem Radius n_{max} ist:

$$\omega = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot n_{max}^3 = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot \left(\frac{L}{\pi\hbar} p \right)^3, \quad (8.6)$$

$$\omega = \frac{4}{3} \pi \cdot \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot p^3. \quad (8.7)$$

Wenn die Zustände sehr dicht liegen, kann man zum Integral übergehen. Für n_i bzw. p_i schreiben wir dann n bzw. p , ausgehend von (8.4) gilt

$$dn = \frac{L}{\pi\hbar} dp \quad (8.8)$$

und für das Volumen des ersten Oktanten der Impulsquantenzahlkugel in Kugelkoordinaten mit $d^3n = 4\pi n^2 dn$ erhalten wir

$$\omega = \frac{1}{8} \int_0^{n_{max}} 4\pi n^2 dn = \frac{1}{8} \int_0^p 4\pi \left(\frac{L}{\pi\hbar} p \right)^2 \frac{L}{\pi\hbar} dp \quad (8.9)$$

$$= 4\pi \cdot \frac{1}{8} \left(\frac{L}{\pi\hbar} \right)^3 \int_0^p p^2 dp = \frac{4}{3} \pi \cdot \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot p^3. \quad \square \quad (8.10)$$

Für bestimmte Funktionen $f(n)$ bzw. $f(p)$ wie z. B. die Maxwell-Boltzmann-, die Fermi-Dirac- oder die Bose-Einstein-Verteilungsfunktion konvergiert (8.9), auch wenn über den *ganzen* Impulsquantenzahlenraum bzw. den *ganzen* Impulsraum integriert wird, sodass wir dann für das uneigentliche Integral von den Kugelkoordinaten sehr leicht wieder zu den kartesischen Koordinaten zurückgehen können:

$$\frac{1}{8} \int_0^\infty dn \, 4\pi n^2 \cdot f(n) = \frac{1}{8} \int_{-\infty}^\infty d^3n \cdot f(n) \quad (8.11)$$

$$= \frac{1}{8} \int_{-\infty}^\infty d^3p \left(\frac{L}{\pi\hbar} \right)^3 \cdot f(p) = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^\infty d^3p \cdot f(p). \quad (8.12)$$

Wenn wir in (8.11) bzw. (8.12) die Funktionen $f(n)$ bzw. $f(p)$ offen lassen, erhalten wir das (uneigentliche) „Zustandsanzahl-Integral“

$$\frac{1}{8} \int_0^{\infty} dn \, 4\pi n^2 \dots = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d^3p \dots = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\infty} dp \, 4\pi p^2 \dots \quad (8.13)$$

9 Kombinatorik, Verteilungsmöglichkeiten und ihre Wahrscheinlichkeit

In diesem Kapitel werden einige einfache Beispiele gezeigt zur Bestimmung der Anzahl und der Wahrscheinlichkeit von Verteilungsmöglichkeiten, die sich bei der Anordnung oder Aufteilung von Teilchenmengen nach bestimmten Kriterien ergeben.¹ Den Elementen in der mathematischen Kombinatorik entsprechen in der Physik häufig Teilchen. Deshalb werden wir dort, wo es sinnvoll erscheint, den Begriff „Teilchen“ anstatt des Begriffs „Element“ verwenden.

- Wie groß ist die Anzahl der Verteilungsmöglichkeiten, wenn man N unterscheidbare Teilchen auf 2 Töpfe verteilt?

Das erste Teilchen fällt entweder in den einen oder in den anderen Topf und liefert somit zwei Möglichkeiten. Für jede dieser beiden Möglichkeiten fällt das zweite Teilchen wieder in den einen oder den anderen Topf, sodass aus den zwei Möglichkeiten vier werden. Und so verdoppelt sich die Anzahl der Möglichkeiten beim Hinzufügen jedes weiteren Teilchens. Z. B. resultieren dann bei 3 Teilchen $2^3 = 8$ Verteilungsmöglichkeiten.

Wir stellen fest: Es gibt

$$2^N \text{ Möglichkeiten,} \quad (9.1)$$

eine Menge von N unterscheidbaren Teilchen in zwei Teilmengen N_1 und N_2 mit $N_1 + N_2 = N$ aufzuteilen. Hierbei spielt die Reihenfolge der Teilchen in den Teilmengen *keine* Rolle, denn die Teilchen wurden in *einer* beliebigen Reihenfolge auf die zwei Töpfe verteilt.

Wie man sich analog überlegen kann, gibt es allgemein

$$m^N \text{ Möglichkeiten,} \quad (9.2)$$

N unterscheidbare Teilchen auf m Töpfe zu verteilen, wenn die Reihenfolge bzw. Anordnung der Teilchen in den Töpfen keine Rolle spielt.

- **Permutationen:**

Permutation heißt Vertauschung im Sinne von Umordnung. Die Permutation von N unterscheidbaren Elementen liefert

$$N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdots N$$

Anordnungen (Reihenfolgen, Permutationen). Z. B. ergeben die 3 Elemente a , b und c die folgenden $3! = 1 \cdot 2 \cdot 3 = 6$ verschiedenen Permutationen:

$$abc, acb, bac, bca, cab, cba.$$

¹Ergänzende Erläuterungen zu diesem Thema finden sich z. B. in M. Alonso und E. J. Finn, Quantenphysik und Statistische Physik, 4. Aufl., Oldenbourg-Verlag, München, Wien, 2005, Seite 472 bis Seite 474 und in Lehr- und Übungsbuch Mathematik, Band IV, Fachbuchverlag Leipzig - Köln, 13. Aufl., 1992, Seite 256 bis Seite 270.

- **Variationen ohne Wiederholung:**

Die Anzahl $V_N^{(k)}$ aller Variationen von N Elementen in geordneten Gruppen (mit Berücksichtigung der Reihenfolge) zu je k Elementen ohne Wiederholung ist

$$V_N^{(k)} = N \cdot (N - 1) \cdot (N - 2) \cdot (N - 3) \cdot \dots \cdot (N - k + 1) = \frac{N!}{(N - k)!}, \quad (9.3)$$

$$V_N^{(k)} = \binom{N}{k} k!. \quad (9.4)$$

Das kann man sich so vorstellen: Wir wollen aus N Elementen alle möglichen k -elementigen Gruppen bilden. Im ersten Schritt, d. h. bei der Anordnung des ersten Elements in den Gruppen, können noch alle N Elemente verwendet werden, sodass wir mit dem ersten Schritt N Anordnungen aus einem Element erhalten. Jedes dieser N Elemente wird im zweiten Schritt nacheinander mit allen Elementen außer mit sich selbst, also jeweils mit $N - 1$ Elementen verbunden. So erhalten wir mit dem zweiten Schritt $N \cdot (N - 1)$ Anordnungen aus zwei Elementen. Im dritten Schritt wird jede dieser $N \cdot (N - 1)$ Anordnungen wieder nacheinander mit allen Elementen außer mit den eigenen beiden verbunden. Mit dem dritten Schritt erhalten wir folglich $N \cdot (N - 1) \cdot (N - 2)$ Anordnungen aus je drei Elementen. Wir setzen diese Prozedur fort bis zum k -ten Schritt, mit dem wir dann schließlich $N \cdot (N - 1) \cdot (N - 2) \cdot \dots \cdot (N - k + 1)$ Anordnungen aus jeweils k Elementen erhalten.

Beispiel:

$$N = 3 \text{ (Elemente } a, b \text{ und } c), k = 2, V_N^{(k)} = 6:$$

$$ab, ac, ba, bc, ca, cb.$$

- **Variationen mit Wiederholung:**

Die Anzahl ${}^wV_N^{(k)}$ aller Variationen von N Elementen in geordneten Gruppen (mit Berücksichtigung der Reihenfolge) zu je k Elementen mit Wiederholung ist

$${}^wV_N^{(k)} = N^k. \quad (9.5)$$

Die Prozedur zur Bildung der Variationen mit Wiederholung ist ähnlich der Variation ohne Wiederholung. Der Unterschied besteht lediglich darin, dass bei jedem der k Schritte alle N Elemente mit den zuvor gebildeten Anordnungen verbunden werden, also auch die jeweils gleichen Elemente miteinander, wodurch die Wiederholungen entstehen.

Beispiel:

$$N = 3 \text{ (Elemente } a, b \text{ und } c), k = 2, {}^wV_N^{(k)} = 9:$$

$$aa, ab, ac, ba, bb, bc, ca, cb, cc.$$

- **Kombinationen ohne Wiederholung:**

Wir teilen jetzt N unterscheidbare Teilchen auf zwei Kammern so auf, dass stets in der Kammer I N_1 Teilchen und in der Kammer II N_2 Teilchen vorhanden sind, wobei $N_2 = N - N_1$ sei. Da die Bildung der Kombinationen ohne Wiederholung, d. h. ohne Zurücklegen erfolgen soll, können die unterscheidbaren Teilchen in

den einzelnen Kammern nicht mehrfach vorkommen.

Beispiel: $N = 3$ (Teilchen a , Teilchen b , Teilchen c), $N_1 = 2$, $N_2 = 1$

I	II	
a	b	c
a	c	b
b	a	c
b	c	a
c	a	b
c	b	a

$N! = 3! = 6$ Verteilungen

Wie wir sehen, ist hier die Reihenfolge der Teilchen innerhalb der Kammern von Bedeutung.

Wenn die Reihenfolge der Teilchen in den Kammern keine Rolle spielen soll, muss durch N_i dividiert werden. In unserem Beispiel mit $N = 3$, $N_1 = 2$ und $N_2 = 1$ resultieren dann

$$C_N(N_1) = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2!} = \frac{N!}{N_1! \cdot (N - N_1)!} = \binom{N}{N_1} \quad (9.6)$$

$$= \frac{3!}{2! \cdot 1!} = \frac{6}{2} = 3 \text{ Verteilungen :} \quad (9.7)$$

$ab|c$, $ac|b$, $bc|a$.

Üblicherweise schreibt man für die Anzahl $C_N^{(k)}$ der Kombinationen von N Elementen zur k -ten Klasse ohne Wiederholung

$$C_N^{(k)} = \frac{N!}{k!(N - k)!} = \binom{N}{k}. \quad (9.8)$$

Kombiniert man N unterscheidbare Teilchen ohne Wiederholung zu Gruppen von $N_i = 1, 2, 3, \dots, N$ Teilchen, so resultieren nach sukzessiver Anwendung von (9.6)

$$C_N = \binom{N}{1} + \binom{N}{2} + \binom{N}{3} + \dots + \binom{N}{N} = 2^N - 1 \quad (9.9)$$

Kombinationen. Dass dies $2^N - 1$ ergibt, kann mit dem weiter unten aufgeführten binomischen Satz (9.19) wie folgt gezeigt werden:

$$2^N = (1 + 1)^N = \underbrace{\binom{N}{0}}_{=1} + \binom{N}{1} + \binom{N}{2} + \binom{N}{3} + \dots + \binom{N}{N}. \quad (9.10)$$

- Jetzt zeigen wir (9.6) mit Hilfe einer anderen Argumentation:

Wenn wir N_1 unterscheidbare Teilchen aus N unterscheidbaren Teilchen auswählen, haben wir bei der Wahl des ersten Teilchens N Wahlmöglichkeiten, bei der Wahl des zweiten Teilchens aus den verbliebenen $N - 1$ Teilchen nur noch $N - 1$ Möglichkeiten usw. Die Anzahl von Möglichkeiten bei der Auswahl von N_1 unterscheidbaren Teilchen aus N unterscheidbaren Teilchen ist demzufolge

$$N \cdot (N - 1) \cdot (N - 2) \cdot \dots \cdot (N - N_1 + 1) = \frac{N!}{(N - N_1)!} = x. \quad (9.11)$$

Hierbei spielt aber die Reihenfolge der N_1 Teilchen eine Rolle, denn in x sind alle möglichen Reihenfolgen der N_1 Teilchen enthalten. Es resultieren also y verschiedene Gruppen mit jeweils $N_1!$ Möglichkeiten. Die y Gruppen unterscheiden sich in der Teilchenzusammensetzung der N_1 aus N Teilchen, wobei jede Gruppe aus $N_1!$ verschiedenen Anordnungen derselben N_1 Teilchen besteht. Das bedeutet:

y Gruppen \cdot $N_1!$ Möglichkeiten = maximale Anzahl x von Möglichkeiten bei Unterscheidbarkeit der Teilchen bzw.

$$y \cdot N_1! = x = \frac{N!}{(N - N_1)!} \Leftrightarrow y = \frac{N!}{N_1! \cdot (N - N_1)!} = \binom{N}{N_1}. \quad (9.12)$$

Wir stellen fest:

$y = \binom{N}{N_1} = C_N(N_1)$ ist die Anzahl von Teilchen-Kombinationsmöglichkeiten bei der Auswahl von N_1 Teilchen aus N Teilchen, wobei die Reihenfolge der N_1 Teilchen in der jeweiligen Kombination keine Rolle spielt.

- **Kombinationen mit Wiederholung:**

Für die Anzahl ${}^w C_N^{(k)}$ der Kombinationen von N Elementen zur k -ten Klasse mit Wiederholung schreibt man üblicherweise

$${}^w C_N^{(k)} = \frac{(k + N - 1)!}{k!(N - 1)!} = \binom{N + k - 1}{k}. \quad (9.13)$$

Plausibilisierungen von (9.13) sind in den Abschnitten 11.3 und A.7 zu finden. Dort wird die Bildung von Kombinationen mit Wiederholung so interpretiert, dass dabei die Unterscheidbarkeit der Teilchen verloren geht. ${}^w C_N^{(k)}$ ist dann die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten für die Aufteilung von k nicht unterscheidbaren Teilchen auf N Zellen.

- (9.6) ist die Anzahl der Kombinationsmöglichkeiten, wenn N unterscheidbare Teilchen auf zwei Kammern aufgeteilt werden und dabei die Reihenfolge der Teilchen innerhalb der Kammern nicht berücksichtigt wird.

Wir werden jetzt zeigen, wie man die Anzahl $C_N(N_i)$ der Kombinationsmöglichkeiten bei der Aufteilung von N unterscheidbaren Teilchen auf m Kammern berechnet, wenn die Anzahl der Teilchen in den Kammern $N_1, N_2, N_3, \dots, N_n$ beträgt und wenn $\sum_{i=1}^m N_i = N$ gilt. Die Reihenfolge der Teilchen bei der Aufteilung auf die Kammern bzw. innerhalb der Kammern soll dabei wieder keine Rolle spielen.

In der Herleitung von (9.12) standen uns bei der Aufteilung bezüglich der ersten Kammer N Teilchen zur Verfügung. Daraus resultierte

$$\frac{N!}{N_1! \cdot (N - N_1)!} \quad (9.14)$$

Bei der Aufteilung bezüglich der zweiten Kammer stehen uns dann nur noch $N - N_1$ Teilchen zur Verfügung, sodass wir aus (9.14) für die neue Situation

$$\frac{(N - N_1)!}{N_2! \cdot (N - N_1 - N_2)!} \quad (9.15)$$

erhalten und bei der Aufteilung auf die dritte Kammer analog

$$\frac{(N - N_1 - N_2)!}{N_3! \cdot (N - N_1 - N_2 - N_3)!} \quad (9.16)$$

So verfahren wir weiter, bis zur Aufteilung auf die m -te Kammer mit

$$\frac{(N - N_1 - N_2 - \dots - N_{m-1})!}{N_m! \cdot (N - N_1 - N_2 - N_3 - \dots - N_m)!} \quad (9.17)$$

Wir stellen fest:

Das Produkt aus (9.14), (9.15) und aus allen folgenden Anzahlen der Kombinationsmöglichkeiten bis (9.17) ergibt die Gesamtzahl $C_N(N_i)$ der Kombinationsmöglichkeiten bei der Aufteilung von N unterscheidbaren Teilchen auf m Kammern, wenn die Reihenfolge der Teilchen innerhalb der Kammern keine Rolle spielt:

$$C_N(N_i) = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2! \cdot N_3! \cdot \dots \cdot N_m!} = \frac{N!}{\prod_{i=1}^m N_i!} \quad (9.18)$$

Die Anzahl $C_N(N_i)$ gilt hierbei für eine bestimmte Verteilung bzw. Folge der Teilchenzahlen N_i unter der Bedingung $\sum_{i=1}^m N_i = N$ und kann als Gewicht² dieser Verteilung angesehen werden.

Anders gesagt:

$C_N(N_i)$ in (9.18) ist gleich der Anzahl von Permutationen von N Teilchen, die sich aus N_1 Teilchen einer 1. Art, N_2 Teilchen einer 2. Art, N_3 Teilchen einer 3. Art, \dots , N_m Teilchen einer m -ten Art zusammensetzen, wenn $\sum_{i=1}^m N_i = N$ gilt und wenn innerhalb der m Gruppen die jeweiligen N_i Teilchen selbst nicht permutiert werden.

- Im folgenden Beispiel werden wir den binomischen Satz gebrauchen. Deshalb wird er hier zur Erinnerung mit den anschließend verwendeten Größen ange-

²Das Gewicht einer Verteilung ist proportional zu ihrer Wahrscheinlichkeit, denn die Wahrscheinlichkeit ist allgemein das auf 1 normierte Gewicht.

geschrieben:

$$\begin{aligned}
 (p_1 + p_2)^N &= \binom{N}{0} p_1^N + \binom{N}{1} p_1^{N-1} \cdot p_2 + \binom{N}{2} p_1^{N-2} \cdot p_2^2 + \dots \\
 &\quad + \binom{N}{N-1} p_1 \cdot p_2^{N-1} + \binom{N}{N} p_2^N \\
 &= \sum_{N_1=0}^N \binom{N}{N_1} p_1^{N-N_1} \cdot p_2^{N_1}
 \end{aligned}$$

und weil p_1 und p_2 vertauschbar sind:

$$(p_1 + p_2)^N = \sum_{N_1=0}^N \binom{N}{N_1} p_1^{N_1} \cdot p_2^{N-N_1}. \quad (9.19)$$

Wir betrachten jetzt zur Veranschaulichung zunächst nur zwei Teilchen, die wieder auf zwei Kammern gemäß $N_1 + N_2 = N = 2$ aufgeteilt werden sollen.

Das Volumen der Kammer I sei $V_1 = 3/4$, das Volumen der Kammer II sei $V_2 = 1/4$ und das Gesamtvolumen ist folglich $V = 1$. Weil das Volumen V_1 dreimal so groß wie das Volumen V_2 ist, soll auch die Wahrscheinlichkeit p_1 , dort ein Teilchen anzutreffen, dreimal so groß sein wie die Wahrscheinlichkeit p_2 , ein Teilchen im Volumen V_2 anzutreffen. Wir erhalten also für die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen in Kammer I anzutreffen, $p_1 = V_1/V = 3/4$, für die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen in Kammer II anzutreffen, $p_2 = V_2/V = 1/4$ und für die Wahrscheinlichkeit, im Gesamtvolumen $V_1 + V_2 = V$ ein Teilchen anzutreffen, folglich die Summe

$$p_1 + p_2 = 1. \quad (9.20)$$

Bei der Aufteilung von zwei unterscheidbaren Teilchen auf zwei Kammern ergeben sich die vier Kombinationsmöglichkeiten mit ihren zugehörigen Wahrscheinlichkeiten wie folgt:

$N_1=2, N_2=0$	$N_1=1, N_2=1$	$N_1=1, N_2=1$	$N_1=0, N_2=2$
$p_1^{N_1} p_2^{N_2} = p_1^2$	$p_1^{N_1} p_2^{N_2} = p_1^1 p_2^1$	$p_1^{N_1} p_2^{N_2} = p_1^1 p_2^1$	$p_1^{N_1} p_2^{N_2} = p_2^2$
$\frac{3}{4} \cdot \frac{3}{4} = \frac{9}{16}$	$\frac{3}{4} \cdot \frac{1}{4} = \frac{3}{16}$	$\frac{3}{4} \cdot \frac{1}{4} = \frac{3}{16}$	$\frac{1}{4} \cdot \frac{1}{4} = \frac{1}{16}$
$P_N(N_1) = \frac{9}{16}$	$P_N(N_1) = P_N(1) = \frac{6}{16}$		$P_N(N_1) = \frac{1}{16}$
$\sum_{N_1=0}^2 P_N(N_1) = \frac{16}{16} = 1$			

Hierbei ist $P_N(N_1)$ die Wahrscheinlichkeit, eine Kombination mit N_1 Teilchen in Kammer I anzutreffen.

Wir stellen fest:

Jede einzelne Kombination mit $N_1 + N_2 = N$ besitzt die Wahrscheinlichkeit

$$p_1^{N_1} \cdot p_2^{N_2}, \quad (9.21)$$

sodass die Wahrscheinlichkeit für die $C_N(N_1)$ Kombinationen mit der bestimmten Teilchenzahl N_1 (in Kammer I)

$$P_N(N_1) = C_N(N_1) \cdot p_1^{N_1} \cdot p_2^{N_2} \quad (9.22)$$

$$P_N(N_1) = \frac{N!}{N_1! \cdot (N - N_1)!} \cdot p_1^{N_1} \cdot p_2^{N - N_1} \quad (9.23)$$

$$= \binom{N}{N_1} \cdot p_1^{N_1} \cdot p_2^{N_2} \quad (9.24)$$

ist. Die Summe der Wahrscheinlichkeiten aller Kombinationen unter Einbeziehung aller möglichen Teilchenzahlen N_i also von $N_i = 0$ bis $N_i = N$, ist mit $p_1 + p_2 = 1$ definitionsgemäß

$$(p_1 + p_2)^N = 1^N = \sum_{N_1=0}^N \binom{N}{N_1} p_1^{N_1} \cdot p_2^{N - N_1} \quad (9.25)$$

$$= \sum_{N_1=0}^N P_N(N_1) = 1. \quad \square \quad (9.26)$$

- Ein Beispiel zur Vertiefung:

Teilchen a , Teilchen b und Teilchen c seien wieder die $N = 3$ unterscheidbaren Teilchen, die auf die beiden Kammern I und II aufgeteilt werden sollen. Die Anzahl der sich daraus ergebenden Teilchenkombinationen auf die zwei Kammern, wenn die Reihenfolge der Teilchen in den Kammern *keine* Rolle spielt, ist gemäß (9.1), unserem ersten Beispiel, $2^N = 2^3 = 8$. Dabei läuft die Teilchenzahl N_1 in Kammer I von 0 bis N .

$C_N(N_1) = \binom{N}{N_1}$ in (9.6) ist aber die Anzahl der Kombinationen nur für *eine bestimmte* Teilchenzahl N_1 , wobei die Reihenfolge der Teilchen ebenfalls keine Rolle spielt. Wir können deshalb für die Anzahl der Kombinationen 2^N mit (9.6) auch schreiben:

$$\sum_{N_1=0}^N C_N(N_1) = \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1! \cdot (N - N_1)!} = \sum_{N_1=0}^N \binom{N}{N_1} \quad (9.27)$$

$$= 1 + 3 + 3 + 1 = 8 = 2^N. \quad (9.28)$$

In der folgenden Tabelle sind die acht Kombinationen mit ihren zugehörigen Wahrscheinlichkeiten aufgeführt.

	I	II	N_1	$p_1^{N_1} \cdot p_2^{N_2}$
1.	$a \quad b \quad c$	—	3	$\frac{3}{4} \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{3}{4} = \frac{27}{64}$
2.	$a \quad b$	c	2	$\frac{3}{4} \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{4} = \frac{9}{64}$
3.	$a \quad c$	b	2	$\frac{3}{4} \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{4} = \frac{9}{64}$
4.	$b \quad c$	a	2	$\frac{3}{4} \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{4} = \frac{9}{64}$
5.	a	$b \quad c$	1	$\frac{3}{4} \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{4} = \frac{3}{64}$
6.	b	$a \quad c$	1	$\frac{3}{4} \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{4} = \frac{3}{64}$
7.	c	$a \quad b$	a	$\frac{3}{4} \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{4} = \frac{3}{64}$
8.	—	$a \quad b \quad c$	0	$\frac{1}{4} \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{4} = \frac{1}{64}$
				$\sum_{N_1=0}^3 P_N(N_1) = \frac{64}{64} = 1$

Die Wahrscheinlichkeiten für die Kombinationen mit bestimmter Teilchenzahl N_1 in Kammer I sind:

$$N_1 = 3 \quad : \quad P_N(N_1) = P_N(3) = 1 \cdot \frac{27}{64} = \frac{27}{64},$$

$$N_1 = 2 \quad : \quad P_N(N_1) = P_N(2) = 3 \cdot \frac{9}{64} = \frac{27}{64},$$

$$N_1 = 1 \quad : \quad P_N(N_1) = P_N(1) = 3 \cdot \frac{3}{64} = \frac{9}{64},$$

$$N_1 = 0 \quad : \quad P_N(N_1) = P_N(0) = 1 \cdot \frac{1}{64} = \frac{1}{64}.$$

- Mit (9.23) lässt sich das Gewicht (9.18) einer Verteilung von N Teilchen auf m Kammern ebenfalls allgemein als Wahrscheinlichkeit ausdrücken, wenn die Besetzungswahrscheinlichkeiten p_i der einzelnen Kammern bekannt sind:

$$P = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2! \cdot N_3! \cdot \dots \cdot N_m!} \cdot p_1^{N_1} \cdot p_2^{N_2} \cdot p_3^{N_3} \cdot \dots \cdot p_m^{N_m} \quad (9.29)$$

$$= M \cdot p_1^{N_1} \cdot p_2^{N_2} \cdot p_3^{N_3} \cdot \dots \cdot p_m^{N_m} \quad (9.30)$$

$$P = N! \prod_i \frac{p_i^{N_i}}{N_i!}. \quad (9.31)$$

- Anstelle der Wahrscheinlichkeiten p_i verwenden wir jetzt die Gewichte g_i der m Kammern. Dies können z. B. die Entartungsgrade der Kammern sein. Zu ihrer Veranschaulichung nehmen wir an, dass die Kammern in Zellen unterteilt sind. So wäre dann z. B. die i -te Kammer in g_i Zellen unterteilt, auf die sich dann die N_i Teilchen gemäß (9.2) in $g_i^{N_i}$ verschiedenen Kombinationen aufteilen können. So liefern die Gewichte g_i bzw. die g_i Zellen für jede Kammer mit der Teilchenzahl N_i die Anzahl von $g_i^{N_i}$ zusätzlichen Realisierungsmöglichkeiten.

Das Gewicht $W(N_i, g_i)$ bzw. die Gesamtanzahl der Realisierungsmöglichkeiten aus den N unterscheidbaren Teilchen unter Berücksichtigung aller m Kammern und ihrer Gewichte g_i bei einer bestimmten Verteilung bezüglich der Teilchenzahlen N_i erhält man folglich durch Multiplikation von (9.18) mit allen $g_i^{N_i}$:

$$W(N_i, g_i) = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2! \cdot \dots \cdot N_m!} \cdot g_1^{N_1} \cdot g_2^{N_2} \cdot \dots \cdot g_m^{N_m} \quad (9.32)$$

$$= C_N(N_i) \cdot g_1^{N_1} \cdot g_2^{N_2} \cdot g_3^{N_3} \cdot \dots \cdot g_m^{N_m} \quad (9.33)$$

$$W(N_i, g_i) = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}, \quad \text{Bedingung: } \sum_i N_i = N. \quad (9.34)$$

10 Gesetz der großen Zahlen – Binomialverteilung

(Siehe auch Torsten Fließbach, Statistische Physik, Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV, 4. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2007, Seite 10 bis Seite 21,

Franz Embacher, Random Walk in einer Dimension, Universität Wien, homepage.univie.ac.at/franz.embacher/Lehre/aussermathAnw2012/RandomWalk.pdf und

Wolfgang Nolting, Grundkurs Theoretische Physik 6, Statistische Physik, 4. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2005, Seite 6 bis Seite 12.)

Um von vornherein Klarheit zu schaffen, leiten wir dieses Kapitel mit einigen Hinweisen zum Sprachgebrauch ein:

Wir werden im Folgenden vom Mittelwert und vom Erwartungswert einer Messgröße x sprechen. Mit dem Begriff Mittelwert \bar{x} bezeichnen wir den real bzw. empirisch bestimmbaren *arithmetischen Mittelwert* aus einer *endlichen* Anzahl N von Messwerten. Mit dem Begriff Erwartungswert $\langle x \rangle$ bezeichnen wir den nur theoretisch bzw. fiktiv bestimmbaren *wahren Mittelwert* aus der Anzahl $N \rightarrow \infty$ von Messwerten. Sowohl die Standardabweichung bzw. Schwankung

$$\Delta x \equiv \sigma = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{N - 1}} \quad (10.1)$$

der Einzelmessung x_i als auch die Standardabweichung bzw. Schwankung

$$\sigma_m = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{N(N - 1)}} \quad (10.2)$$

des arithmetischen Mittels \bar{x} basieren auf dem wahren Mittelwert bzw. Erwartungswert $\langle x \rangle$.¹ Weil wir es in der Thermodynamik bzw. in der statistischen Physik mit $N \gg 1$ bzw. $N \rightarrow \infty$ zu tun haben, werden wir nicht die exakten Formeln (10.1) und (10.2), sondern ausschließlich deren Näherung gemäß $\lim_{N \rightarrow \infty} (N - 1) = N$ verwenden.

Zum schnelleren Verständnis wiederholen wir zunächst die erforderlichen grundlegenden mathematischen „Werkzeuge“:

- In der Thermodynamik bzw. in der statistischen Physik betrachten wir meistens Systeme mit Teilchenzahlen N in der Größenordnung von 10^{23} , also mit sehr großen Teilchenzahlen.²
- Wir müssen unterscheiden zwischen dem Mittelwert \bar{x} der Messwerte x_i und dem Erwartungswert $\langle x \rangle$ der Messgröße x und werden den Unterschied zwischen diesen beiden Begriffen am einfachen Beispiel der beim Würfeln erzielten Punktzahlen illustrieren. Dabei setzen wir voraus, dass die verwendeten

¹Eine leicht verständliche Herleitung dieser Zusammenhänge findet man z. B. im Abschnitt „Messgenauigkeit und Messfehler“ des Springer-Lehrbuchs von Wolfgang Demtröder, Experimentalphysik 1, Mechanik und Wärme, 3. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2003, Seite 29 bis 36.

²Unter Normbedingungen (273, 15 K, 1013, 25 hPa) besteht 1 ml Gas aus ca. $2,7 \cdot 10^{19}$ Teilchen. 1 ml Wasser besteht aus ca. $3,35 \cdot 10^{22}$ Molekülen und 1 cm³ Kupfer bei 25°C aus ca. $0,85 \cdot 10^{23}$ Atomen.

Würfel so konstruiert sind, dass alle Seitenflächen beim Würfeln mit der gleichen Wahrscheinlichkeit und unabhängig voneinander oben liegen können. Die Punktzahlen auf den sechs Seitenflächen des Würfels sind $x_i \in \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$, $i = 1, 2, \dots, 6$.³ Beim Würfeln mit nur *einem* Würfel sei n die Gesamtanzahl der Würfe und N_i die Anzahl der Würfe mit der Punktzahl x_i unter der Bedingung $n = \sum_i N_i$.

Wenn wir mit *einem* Würfel z. B. sieben ($n=7$) mal werfen (würfeln) und dabei nacheinander die Punktzahlen 5, 1, 4, 2, 2, 6, 1 erzielen, ist der **Mittelwert** \bar{x} aus den Punktzahlen x_i

$$\bar{x} = \frac{5 + 1 + 4 + 2 + 2 + 6 + 1}{7} = \frac{21}{7} = 3 \quad (10.3)$$

$$= \frac{(2 \cdot 1) + (2 \cdot 2) + (1 \cdot 4) + (1 \cdot 5) + (1 \cdot 6)}{7} \quad (10.4)$$

$$= \frac{(N_1 \cdot x_1) + (N_2 \cdot x_2) + (N_4 \cdot x_4) + (N_5 \cdot x_5) + (N_6 \cdot x_6)}{n}, \quad (10.5)$$

$$\bar{x} = \frac{\sum_i N_i x_i}{n}. \quad (10.6)$$

Wenn wir aber immer öfter würfeln, d. h. mit wachsendem n bzw. im Grenzfall $n \rightarrow \infty$, stellen wir fest, dass der Mittelwert einem bestimmten Wert, dem **Erwartungswert** $\langle x \rangle$, zustrebt:

$$\langle x \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_i N_i x_i}{n}. \quad (10.7)$$

Während der Mittelwert in der Praxis (real) ermittelt werden kann, ist der Erwartungswert demzufolge von theoretischer Natur.

Den Erwartungswert für unser Beispiel finden wir, wenn wir gemäß den Voraussetzungen hinsichtlich der Würfeigenschaften von der (theoretischen) Wahrscheinlichkeit $p_i = \frac{1}{6}$ für das Auftreten jeder Punktzahl x_i ausgehen, sodass konventionsgemäß für die Wahrscheinlichkeit des Auftretens aller sechs möglichen Punktzahlen insgesamt $\sum_i p_i = \sum_{i=1}^6 p_i = 6 \cdot \frac{1}{6} = 1$ resultiert. Es soll also jede mögliche Punktzahl von 1 bis 6 mit der gleichen Wahrscheinlichkeit von $\frac{1}{6}$ auftreten, sodass

$$\langle x \rangle = \sum_{i=1}^6 p_i \cdot x_i = \sum_{i=1}^6 \frac{1}{6} \cdot x_i = \frac{1 + 2 + 3 + 4 + 5 + 6}{6} = \frac{21}{6} = 3,5. \quad (10.8)$$

In (10.8) wird die Grenzwertbildung $n \rightarrow \infty$ deshalb nicht sichtbar, weil sie bereits in der (theoretischen) Wahrscheinlichkeit $p_i = \frac{1}{6}$ enthalten ist. $p_i = \frac{1}{6}$ erhält man nämlich nur dann exakt, wenn man mit einem „idealen“ Würfel unendlich mal ($n \rightarrow \infty$) würfelt.

³Im Fall des Würfels ist der Laufindex i gleich der Punktzahl der zugehörigen Seitenfläche. Das ist allgemein nicht der Fall. In der Thermodynamik bzw. in der statistischen Physik sind die x_i z. B. Energiewerte von Quantenzuständen.

- Der Mittelwert, den wir z. B. durch n -maliges Würfeln (in einer zeitlichen Abfolge) mit nur einem Würfel erzielen, heißt **Zeitmittel**. Wenn wir aber mit einer Schar bzw. einem Ensemble aus $N = n$ gleichartigen Würfeln nur einmal würfeln, erhalten wir prinzipiell den gleichen Mittelwert, bezeichnen ihn aber als Ensemble- oder **Scharmittel**. So lässt sich z. B. in der Thermodynamik der Mittelwert einer Messgröße eines idealen N -Teilchensystems⁴ berechnen, indem man entweder $n = N$ Messungen nacheinander an nur *einem* Teilchen durchführt und anschließend mittelt (Zeitmittel) oder indem man gleichzeitig alle N Teilchen misst und diese N Messwerte mittelt (Scharmittel). Praktischerweise verwenden wir im Folgenden das Scharmittel.
- Von der Gesamtteilchenzahl N haben also bei einer Messung jeweils N_i Teilchen den Wert x_i . Dann gilt unter der Bedingung $\sum_i N_i = N$ für die (theoretische) **Wahrscheinlichkeit**, ein Teilchen mit dem Wert x_i zu finden,

$$p(x_i) = p_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}, \quad (10.9)$$

sodass konventionsgemäß $\sum_i p_i = 1$.

Weil wir es in der statistischen Physik, wie bereits betont, mit sehr großen Teilchenzahlen zu tun haben, werden wir im Folgenden, wenn auch nicht ganz korrekt, auf die Angabe des Limes für $N \rightarrow \infty$ verzichten und vereinfachend schreiben

$$p_i = \frac{N_i}{N}, \quad (10.10)$$

- Der **Erwartungswert** der Messgröße x über alle N Teilchen ist damit

$$\langle x \rangle = \frac{\sum_i N_i \cdot x_i}{N} = \sum_i p_i \cdot x_i. \quad (10.11)$$

Wie man sieht, ist die Summe X der Messwerte aller N Teilchen

$$X = \sum_i N_i \cdot x_i = N \cdot \langle x \rangle. \quad (10.12)$$

- Die Messwerte x_i weichen vom Erwartungswert jeweils um $x_i - \langle x \rangle$ ab. Weil der Erwartungswert dieser Abweichungen gemäß

$$\begin{aligned} \frac{\sum_i N_i (x_i - \langle x \rangle)}{N} &= \sum_i p_i (x_i - \langle x \rangle) = \sum_i p_i x_i - \langle x \rangle \sum_i p_i \\ &= \langle x \rangle - \langle x \rangle = 0 \end{aligned} \quad (10.13)$$

⁴In einem idealen N -Teilchensystem können die Teilchen unabhängig voneinander verschiedene Werte der Messgröße mit einer dem jeweiligen Wert entsprechenden Wahrscheinlichkeit annehmen.

verschwindet, verwenden wir die **mittlere quadratische Abweichung** bzw. **Schwankung**⁵ Δx :

$$(\Delta x)^2 = \sum_i p_i (x_i - \langle x \rangle)^2 = \sum_i \frac{N_i}{N} (x_i - \langle x \rangle)^2 \quad \Rightarrow \quad (10.14)$$

$$\Delta x = \sqrt{\sum_i p_i (x_i - \langle x \rangle)^2} \quad (10.15)$$

$$= \sqrt{\sum_i p_i x_i^2 - 2\langle x \rangle \sum_i p_i x_i + \langle x \rangle^2 \sum_i p_i}, \quad (10.16)$$

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}. \quad (10.17)$$

- Das Verhältnis zwischen Schwankung und Erwartungswert der Messgröße x ist die

$$\text{relative Schwankung} \quad \frac{\Delta x}{\langle x \rangle}. \quad (10.18)$$

- Die Summe aller N Abweichungsquadrate vom Erwartungswert $\langle x \rangle$ ist in Analogie zu (10.14) das Schwankungsquadrat $(\Delta X)^2$ des Gesamtsystems. Unter Berücksichtigung von (10.14) hat es die Form

$$N \cdot (\Delta x)^2 = \sum_i N_i (x_i - \langle x \rangle)^2 = (\Delta X)^2. \quad (10.19)$$

Die Schwankung des Gesamtsystems ist folglich

$$\Delta X = \sqrt{N} \Delta x. \quad (10.20)$$

- Weil wir die Teilchen als voneinander unabhängig angenommen haben, gelten Erwartungswert $\langle x \rangle$, Schwankung Δx und relative Schwankung $\Delta x/\langle x \rangle$ gleichermaßen für jedes einzelne der N Teilchen. Davon ausgehend erhalten wir für das (makroskopische) Gesamtsystem aus N Teilchen den Erwartungswert

$$\langle X \rangle = N \cdot \langle x \rangle. \quad (10.21)$$

- Analog zu (10.18) ist damit die relative Schwankung für das Gesamtsystem

$$\frac{\Delta X}{\langle X \rangle} = \frac{\sqrt{N} \cdot \Delta x}{N \cdot \langle x \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot \frac{\Delta x}{\langle x \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot C. \quad (10.22)$$

⁵Die Schwankung Δx heißt in der Statistik auch Standardabweichung und das Schwankungsquadrat $(\Delta x)^2$ auch Varianz.

In diesem Zusammenhang ist $C = \Delta x / \langle x \rangle$ eine Konstante. (10.22) bezeichnet man als das **Gesetz der großen Zahlen**. Es bringt zum Ausdruck, dass die relative Schwankung eines idealen N -Teilchensystems mit wachsender Teilchenzahl N immer kleiner wird und im Grenzfalle $N \rightarrow \infty$ gegen Null geht. Das liegt daran, dass der Erwartungswert $\langle X \rangle$ mit N schneller wächst als die Schwankung ΔX , welche nur mit \sqrt{N} wächst.

Was das Gesetz der großen Zahlen in der statistischen Physik bzw. der Thermodynamik bedeutet, wollen wir an einem einfachen Modell illustrieren. Dazu betrachten wir ein ideales N -Teilchensystem, dessen Teilchen sich (unabhängig voneinander) entweder mit der Wahrscheinlichkeit p_1 im Quantenzustand 1 oder mit der Wahrscheinlichkeit p_2 im Quantenzustand 2 befinden.⁶ Die Anzahl der Teilchen des Systems, die sich im Quantenzustand 1 befinden, bezeichnen wir mit N_1 , sodass sich folglich $N - N_1 = N_2$ Teilchen im Quantenzustand 2 befinden. Ein derartiges N -Teilchensystem wird durch die **Binomialverteilung** (9.23)

$$P_N(N_1) = \frac{N!}{\underbrace{N_1! \cdot (N - N_1)!}_{C_N(N_1)}} \cdot p_1^{N_1} \cdot p_2^{N - N_1} \quad \Rightarrow \quad (10.23)$$

$$\sum_{N_1=0}^N P_N(N_1) = \underbrace{(p_1 + p_2)}_{=1}^N = 1 \quad (10.24)$$

beschrieben.⁷ $C_N(N_1)$ ist hierbei die Anzahl von Teilchenkombinationen für ein bestimmtes N_1 und $P_N(N_1)$ deren Wahrscheinlichkeit (s. Kapitel 9).

Für die weitere Diskussion werden wir den Erwartungswert $\langle N_1 \rangle$ und die Schwankung ΔN_1 der Binomialverteilung benötigen:

$$\langle N_1 \rangle = \sum_{N_1=0}^N N_1 \cdot P_N(N_1) = N p_1, \quad (10.25)$$

denn

$$p_1 \frac{\partial}{\partial p_1} \left[\sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1! \cdot (N - N_1)!} p_1^{N_1} p_2^{N - N_1} \right] = p_1 \frac{\partial}{\partial p_1} \left[(p_1 + p_2)^N \right], \quad (10.26)$$

$$\sum_{N_1=0}^N N_1 \cdot \frac{N!}{N_1! \cdot (N - N_1)!} p_1^{N_1} p_2^{N - N_1} = p_1 N (p_1 + p_2)^{N-1}, \quad (10.27)$$

$$\langle N_1 \rangle = N p_1 \quad \square \quad (10.28)$$

⁶Diese Quantenzustände entsprechen z. B. den Energieniveaus, die von den N Teilchen besetzt werden können.

⁷Es handelt sich bei diesem System um eine *Schar* aus N voneinander unabhängigen Teilchen. Jedes dieser Teilchen „schlüpft“ entweder mit der Wahrscheinlichkeit p_1 in den Quantenzustand 1 oder mit der Wahrscheinlichkeit p_2 in den Quantenzustand 2. Ein dazu analoges System im Sinne des *Zeitmittels* ist z. B. der eindimensionale Random Walk *eines* Teilchens. Dieser Random Walk besteht aus $N = n$ Schritten, wobei sich das Teilchen bei jedem Schritt mit p_1 um eine dem Wert des (Quanten)zustands 1 entsprechende Strecke vor- oder mit p_2 um eine dem Wert des (Quanten)zustands 2 entsprechende Strecke zurückbewegt.

und

$$\boxed{\Delta N_1 = \sqrt{N p_1 p_2}} \quad , \quad (10.29)$$

denn

$$p_1 \frac{\partial}{\partial p_1} \left\{ p_1 \frac{\partial}{\partial p_1} \sum_{N_1=0}^N P_N(N_1) \right\} = p_1 \frac{\partial}{\partial p_1} \left\{ p_1 \frac{\partial}{\partial p_1} [(p_1 + p_2)^N] \right\} \quad , \quad (10.30)$$

$$\underbrace{\sum_{N_1=0}^N N_1^2 \cdot P_N(N_1)}_{= \langle N_1^2 \rangle} = p_1 N + p_1^2 N(N-1) \quad , \quad (10.31)$$

woraus mit $1 - p_1 = p_2$

$$\boxed{\langle N_1^2 \rangle = N p_1 p_2 + \langle N_1 \rangle^2 = N p_1 p_2 + N^2 p_1^2} \quad (10.32)$$

folgt, sodass

$$\Delta N_1 = \sqrt{\langle N_1^2 \rangle - \langle N_1 \rangle^2} = \sqrt{(p_1 N + p_1^2 N^2 - p_1^2 N) - p_1^2 N^2} = \sqrt{N p_1 p_2} \quad . \quad \square \quad (10.33)$$

Auf analoge Weise erhält man aus

$$P_N(N_2) = \frac{N!}{N_2! \cdot (N - N_2)!} \cdot p_1^{N-N_2} \cdot p_2^{N_2} \quad (10.34)$$

schließlich

$$\langle N_2 \rangle = N p_2 \quad , \quad (10.35)$$

$$\langle N_2^2 \rangle = N p_1 p_2 + \langle N_2 \rangle^2 = N p_1 p_2 + N^2 p_2^2 \quad , \quad (10.36)$$

$$\Delta N_2 = \sqrt{N p_1 p_2} \quad . \quad (10.37)$$

Die relative Schwankung von N_1 in der Binomialverteilung ist folglich

$$\frac{\Delta N_1}{\langle N_1 \rangle} = \frac{\sqrt{N p_1 p_2}}{N p_1} = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot \sqrt{\frac{p_2}{p_1}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot A \quad . \quad (10.38)$$

In diesem Zusammenhang ist $A = \sqrt{p_2/p_1}$ eine Konstante.

Bisher haben wir lediglich die Binomialverteilung der N Teilchen auf zwei Zustände gemäß deren Besetzungswahrscheinlichkeiten p_1 und p_2 dargestellt. Jetzt ordnen wir dem Zustand $i = 1$ den Wert $x_i = x_1$ und dem Zustand $i = 2$ den Wert $x_i = x_2$ zu und untersuchen, welche Werte $X = \sum_{i=1}^2 N_i \cdot x_i$ mit welcher Wahrscheinlichkeit das N -Teilchensystem infolge der Binomialverteilung besitzen kann.

N_i ist die Teilchenzahl im Zustand i und kann die Zahlen $0, 1, 2, 3, \dots, N$ annehmen. So können sich in einem System aus $N = 20$ Teilchen z. B. $N_1 = 16$ Teilchen im

Zustand 1 und $N_2 = 4$ Teilchen im Zustand 2 befinden. Es sind alle Kombinationen aus N_1 und N_2 erlaubt, die die Bedingung $N_1 + N_2 = N$ erfüllen. Zur Vereinfachung, aber auch wegen der Analogie zum eindimensionalen Random Walk, wählen wir für den (Quanten)zustand 1 den Wert

$$x_1 = +1$$

mit der Besetzungswahrscheinlichkeit p_1 und für den (Quanten)zustand 2 den Wert

$$x_2 = -1$$

mit der Besetzungswahrscheinlichkeit p_2 . Damit können wir jetzt konkrete X -Werte unseres Systems und deren Wahrscheinlichkeit $P_N(N_1)$ berechnen, wenn wir p_1 und p_2 kennen. Die N_1 Teilchen im Zustand 1 liefern $N_1 \cdot (+1)$ und die N_2 Teilchen im Zustand 2 liefern $N_2 \cdot (-1)$, sodass

$$X = N_1 \cdot (+1) + N_2 \cdot (-1) = N_1 - N_2 = 2N_1 - N. \quad (10.39)$$

Mit dem Erwartungswert $\langle N_1 \rangle = Np_1$ erhalten wir sofort den Erwartungswert für X gemäß⁸

$$\langle X \rangle = \langle 2N_1 - N \rangle = 2\langle N_1 \rangle - N, \quad (10.40)$$

$$\langle X \rangle = 2Np_1 - N = N(p_1 - p_2) \quad (10.41)$$

und mit dem Erwartungswert $\langle N_1^2 \rangle = Np_1 p_2 + N^2 p_1^2$ auch den Erwartungswert von X^2 gemäß

$$\langle X^2 \rangle = \langle (2N_1 - N)^2 \rangle = \langle 4N_1^2 - 4N N_1 + N^2 \rangle \quad (10.42)$$

$$= 4\langle N_1^2 \rangle - 4N\langle N_1 \rangle + N^2 \quad (10.43)$$

$$= 4Np_1 p_2 + 4N^2 p_1^2 - 4N^2 p_1 + N^2, \quad (10.44)$$

$$\langle X^2 \rangle = 4Np_1 p_2 + (2Np_1 - N)^2. \quad (10.45)$$

Damit ist die Schwankung von X

$$\Delta X = \sqrt{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2} = 2\sqrt{Np_1 p_2}. \quad (10.46)$$

Die relative Schwankung der Systemgesamtwerte X ist folglich

$$\frac{\Delta X}{\langle X \rangle} = \frac{2\sqrt{Np_1 p_2}}{N(p_1 - p_2)} = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot \frac{2\sqrt{p_1 p_2}}{p_1 - p_2} = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot B. \quad (10.47)$$

⁸Man erhält $\langle X \rangle$, auch wenn man von $\langle X \rangle = \langle N_1 - N_2 \rangle$ ausgeht und die Erwartungswerte $\langle N_1 \rangle$ und $\langle N_2 \rangle$ einsetzt. Bei der Bestimmung von $\langle X^2 \rangle$ muss man jedoch entscheiden, ob man ausgeht von X in Abhängigkeit von N_2 oder wie in unserem Fall ausgeht von $X = 2N_1 - N$, also von X in Abhängigkeit von N_1 . Verwendet man nämlich $\langle X^2 \rangle = \langle (N_1 - N_2)^2 \rangle$ und setzt sowohl $\langle N_1 \rangle$ als auch $\langle N_2 \rangle$ ein, resultiert das falsche Ergebnis $\sqrt{2Np_1 p_2}$.

In diesem Zusammenhang ist $B = \frac{2\sqrt{p_1 p_2}}{p_1 - p_2}$ eine Konstante.

Wir stellen fest:

Die Gleichungen (10.38) und (10.47) besitzen die gleiche Gestalt wie (10.22) und repräsentieren deshalb ebenfalls das Gesetz der großen Zahl.

Weil der Gleichung (10.47), aber auch bereits der Gleichung (10.39) die Binomialverteilung der N_i zugrunde liegt, entspricht die Verteilungsfunktion der Systemgesamtwerte X ebenfalls der Binomialverteilung, sodass beide Verteilungsfunktionen prinzipiell die gleichen Eigenschaften besitzen. Vereinfachend dürfen wir uns deshalb im Folgenden allein auf die Untersuchung der Eigenschaften der Binomialverteilung von N_1 für große Teilchenzahlen N beschränken. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse lassen sich dann auf die Verteilungsfunktion der X übertragen.

Die Binomialverteilung ist bereits normiert gemäß

$$\sum_{N_1=0}^N P_N(N_1) = \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1! \cdot (N - N_1)!} p_1^{N_1} p_2^{N-N_1} = (p_1 + p_2)^N = 1. \quad (10.48)$$

Im Folgenden werden wir ausnutzen, dass das Maximum der Binomialverteilung an derselben Stelle liegt wie das Maximum des Logarithmus der Binomialverteilung. Aus Gründen der Bequemlichkeit und weil $P_N(N_1)$ sehr empfindlich von N_1 abhängt, gehen wir zwischenzeitlich über zur logarithmischen Darstellung der Binomialverteilung:

$$\ln P_N(N_1) = \ln N! - \ln N_1! - \ln(N - N_1)! + N_1 \cdot \ln p_1 + (N - N_1) \cdot \ln p_2. \quad (10.49)$$

Für große N dürfen wir die Fakultäten mit Hilfe der Stirling-Formel $N! \approx N^N/e^N$ nähern, sodass

$$\begin{aligned} \ln P_N(N_1) \approx \\ N \ln N - N_1 \ln N_1 - (N - N_1) \ln(N - N_1) + N_1 \ln p_1 + (N - N_1) \ln p_2. \end{aligned} \quad (10.50)$$

Zur Bestimmung des Maximums von $\ln P_N(N_1)$ an der Stelle \widehat{N}_1 nehmen wir näherungsweise an, dass N_1 eine kontinuierliche Variable ist, sodass

$$\left. \frac{d \ln P_N(N_1)}{dN_1} \right|_{\widehat{N}_1} \stackrel{!}{=} 0 = -\ln \widehat{N}_1 + \ln(N - \widehat{N}_1) + \ln p_1 - \ln p_2, \quad (10.51)$$

$$\left. \frac{d^2 \ln P_N(N_1)}{dN_1^2} \right|_{\widehat{N}_1} = -\frac{1}{\widehat{N}_1} - \frac{1}{N - \widehat{N}_1} < 0 \Rightarrow \text{Maximum}. \quad (10.52)$$

Aus (10.51) resultiert

$$\ln \frac{\widehat{N}_1}{N - \widehat{N}_1} = \ln \frac{p_1}{p_2} = \ln \frac{p_1}{1 - p_1}, \quad (10.53)$$

$$\Leftrightarrow \widehat{N}_1(1 - p_1) = (N - \widehat{N}_1)p_1 \quad (10.54)$$

$$\widehat{N}_1 - \widehat{N}_1 p_1 = N p_1 - \widehat{N}_1 p_1, \quad (10.55)$$

$$\widehat{N}_1 = N p_1 \quad (10.56)$$

und mit $Np_1 = \langle N_1 \rangle$

$$\boxed{\hat{N}_1 = \langle N_1 \rangle} . \quad (10.57)$$

Wir stellen fest:

Bei großer Teilchenzahl N liegt das Maximum der Binomialverteilung an der Stelle des Erwartungswerts von N_1 . Anders gesagt, die wahrscheinlichste Teilchenzahl $N_1 = \hat{N}_1$ ist auch der Erwartungswert der Teilchenzahl N_1 , nämlich $\langle N_1 \rangle$.

Schließlich kommen wir zur Diskussion der physikalisch gesehen wohl wichtigsten Eigenschaft der Binomialverteilung, zu ihrem Verhalten im Bereich ihres Maximums, unter den Voraussetzungen $N \gg 1$ und $Np_1 p_2 \gg 1$. Zu diesem Zweck führen wir einige (mühselige!) Umformungen und Näherungen durch:

Die Taylor-Entwicklung von $\ln P_N(N_1)$ an der Stelle \hat{N}_1 (des Maximums) bis zur zweiten Ordnung ist

$$\begin{aligned} \ln P_N(N_1) &\approx \ln P_N(\hat{N}_1) + \left[\frac{d \ln P_N(N_1)}{dN_1} \right]_{\hat{N}_1} (N_1 - \hat{N}_1) \\ &\quad + \frac{1}{2} \left[\frac{d^2 \ln P_N(N_1)}{dN_1^2} \right]_{\hat{N}_1} (N_1 - \hat{N}_1)^2 . \end{aligned} \quad (10.58)$$

Gemäß (10.51) verschwindet der Term erster Ordnung an der Stelle des Maximums und wir erhalten mit (10.52)

$$\ln P_N(N_1) \approx \ln P_N(\hat{N}_1) + \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{\hat{N}_1} - \frac{1}{N - \hat{N}_1} \right) (N_1 - \hat{N}_1)^2 \quad (10.59)$$

$$\approx \ln P_N(\hat{N}_1) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{Np_1} + \frac{1}{Np_2} \right) (N_1 - \hat{N}_1)^2 \quad (10.60)$$

$$\ln P_N(N_1) \approx \ln P_N(\hat{N}_1) - \frac{1}{2} \frac{(N_1 - \hat{N}_1)^2}{Np_1 p_2} . \quad (10.61)$$

Nach (10.29) ist $Np_1 p_2 = (\Delta N_1)^2$, sodass⁹

$$\ln P_N(N_1) = \ln P_N(\hat{N}_1) - \frac{(N_1 - \hat{N}_1)^2}{2(\Delta N_1)^2} . \quad (10.62)$$

Wir verlassen jetzt die logarithmische Darstellung von $P_N(N_1)$ und erhalten so aus (10.62) schließlich

$$P_N(N_1) = P_N(\hat{N}_1) \cdot \exp \left(-\frac{(N_1 - \hat{N}_1)^2}{2(\Delta N_1)^2} \right) . \quad (10.63)$$

⁹Wenn auch nicht ganz korrekt, verwenden wir im Folgenden wieder das Gleichheitszeichen.

Wie man sieht, hat (10.63) große Ähnlichkeit mit der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion w der Gauß'schen Normalverteilung

$$w(x, x_0, \sigma) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}} \Rightarrow P = \int_{-\infty}^{+\infty} w(x, x_0, \sigma) dx = 1. \quad (10.64)$$

Und tatsächlich stellt sich $P_N(N_1)$, die (diskrete) Wahrscheinlichkeit des betrachteten N -Teilchensystems für die Teilchenzahl N_1 im Zustand 1, in der Notation von Abschnitt 3.2 und ausgehend von Gleichung (3.4) mit den Umbenennungen

$$N_{ges} \rightarrow N, \quad \Delta N_i \rightarrow \Delta N, \quad x_i \rightarrow N_1, \quad \Delta x_i \rightarrow \Delta(N_1)$$

wie folgt dar:

$$P(x_i) = w(x_i) \cdot \Delta x_i = \frac{1}{N_{ges}} \cdot \frac{\Delta N_i(x_i)}{\Delta x_i} \cdot \Delta x_i \quad (10.65)$$

$$\Rightarrow P_N(N_1) = w(N_1) \cdot \underbrace{\Delta(N_1)}_{\equiv 1} = \frac{1}{N} \cdot \frac{\Delta N(N_1)}{\Delta(N_1)} \cdot \underbrace{\Delta(N_1)}_{\equiv 1}. \quad (10.66)$$

Hier ist $\Delta(N_1)$ nicht die Schwankung ΔN_1 von N_1 sondern die Differenz zwischen zwei benachbarten Teilchenzahlen N_1 .

Wegen $\Delta(N_1) \equiv 1$ können wir mit (10.63) und (10.66) mühelos die (diskrete) Wahrscheinlichkeit $P_N(N_1)$ in die kontinuierliche Wahrscheinlichkeitsdichte $w_N(N_1)$ überführen, indem wir für große N einfach N_1 als kontinuierliche Variable betrachten und unter Verwendung der Schwankung ΔN_1 schreiben:

$$w_N(N_1) = \frac{1}{N} \cdot \frac{dN(N_1)}{dN_1} = \widetilde{P}_N(\widehat{N}_1) \cdot \exp\left(-\frac{(N_1 - \widehat{N}_1)^2}{2(\Delta N_1)^2}\right). \quad (10.67)$$

Dabei ist aus $P_N(\widehat{N}_1)$ der Normierungsfaktor $\widetilde{P}_N(\widehat{N}_1)$ geworden. Mit der Substitution

$$N_1 - \widehat{N}_1 = x \Rightarrow dN_1 = dx,$$

den Integrationsgrenzen¹⁰

$$N \rightarrow \infty \Rightarrow \begin{cases} N_1 \rightarrow \infty \Rightarrow N_1 \gg \widehat{N}_1 \Rightarrow N_1 - \widehat{N}_1 = x \rightarrow +\infty \\ N_1 = 0 \Rightarrow N_1 \ll \widehat{N}_1 \Rightarrow N_1 - \widehat{N}_1 = x \rightarrow -\infty \end{cases}$$

und dem Standardintegral

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (10.68)$$

¹⁰Für $(N_1 - \widehat{N}_1) = x \rightarrow \infty$ verschwindet der Integrand und für $x \ll -1$ wird er vernachlässigbar klein, sodass man in sehr guter Näherung für den Fall $N_1 = 0$ wegen $\widehat{N}_1 \gg 1$ als untere Integrationsgrenze $(N_1 - \widehat{N}_1) = -\widehat{N}_1 = x \rightarrow -\infty$ nutzen kann.

bestimmen wir den Normierungsfaktor $\widetilde{P}_N(\widehat{N}_1)$ in (10.67) wie folgt:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dx w_N(x) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \widetilde{P}_N(\widehat{N}_1) \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{2(\Delta N_1)^2}\right) \\ &= \widetilde{P}_N(\widehat{N}_1) \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp\left(-\frac{x^2}{2(\Delta N_1)^2}\right) \stackrel{!}{=} 1, \end{aligned} \quad (10.69)$$

$$\widetilde{P}_N(\widehat{N}_1) \cdot \sqrt{\pi \cdot 2(\Delta N_1)^2} \stackrel{!}{=} 1 \quad \Leftrightarrow \quad \widetilde{P}_N(\widehat{N}_1) = \frac{1}{\Delta N_1 \cdot \sqrt{2\pi}}. \quad (10.70)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion in ihrer endgültigen Form ist somit

$$\boxed{w_N(N_1) = \frac{1}{\Delta N_1 \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{(N_1 - \widehat{N}_1)^2}{2(\Delta N_1)^2}\right), \quad N \gg 1}. \quad (10.71)$$

Der Vergleich mit (10.64) zeigt:

$N_1 = x$ ist die unabhängige Variable,

$\widehat{N}_1 = x_0$ ist die Stelle des Maximums und

$\Delta N_1 = \sigma$ ist die Schwankung bzw. Standardabweichung der (kontinuierlichen) Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion¹¹ w .

Wir stellen fest:

Für große N lässt sich die Binomialverteilung in der Umgebung ihres Maximums in guter Näherung durch die Gauß'sche Normalverteilung darstellen und im Grenzfall $N \rightarrow \infty$ geht die Binomialverteilung über in die Gauß'sche Normalverteilung.

Die weitere Diskussion und die Beispielrechnung gestalten sich einfacher, wenn wir in (10.71) ΔN_1 durch $\sqrt{N p_1 p_2}$ ersetzen, sodass

$$w_N(N_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \cdot N p_1 p_2}} \cdot \exp\left(-\frac{(N_1 - \widehat{N}_1)^2}{2N p_1 p_2}\right). \quad (10.72)$$

Daraus folgt

$$w_N(\widehat{N}_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \cdot N p_1 p_2}}. \quad (10.73)$$

¹¹In der diskreten Betrachtungsweise spricht man nicht von Dichtefunktion sondern von Verteilung.

Zur Veranschaulichung betrachten wir als einfache Beispiele die Binomialverteilungen mit den Wahrscheinlichkeiten $p_1 = 0,2$ und $p_2 = 0,8$ für $N = 3$, $N = 6$ und $N = 12$:

$N = 3$	Kombinationen	$C_N(N_1)$	$P_N(N_1) \approx$	X
$N_1 = 0$	-1 -1 -1	1	0,51	-3
$N_1 = 1$	-1 -1 1 -1 1 -1 1 -1 -1	3	0,38	-1
$N_1 = 2$	-1 1 1 1 -1 1 1 1 -1	3	0,10	1
$N_1 = 3$	1 1 1	1	0,01	3
$\langle N_1 \rangle = 0,6$		$\sum_{N_1=0}^3 C_N(N_1) = 8$	$\sum_{N_1=0}^3 P_N(N_1) = 1$	$\langle X \rangle = -1,8$
$\Delta N_1 \approx 0,693$				$\Delta X \approx 1,386$

Tabelle 10.1 Binomialverteilung in einem idealen 3-Teilchensystem mit den Wahrscheinlichkeiten $p_1 = 0,2$ für $x_1 = +1$ und $p_2 = 0,8$ für $x_2 = -1$. Die relativen Schwankungen betragen

$$\frac{\Delta N_1}{\langle N_1 \rangle} \approx 1,155 \quad , \quad \left| \frac{\Delta X}{\langle X \rangle} \right| \approx 0,770 \quad .$$

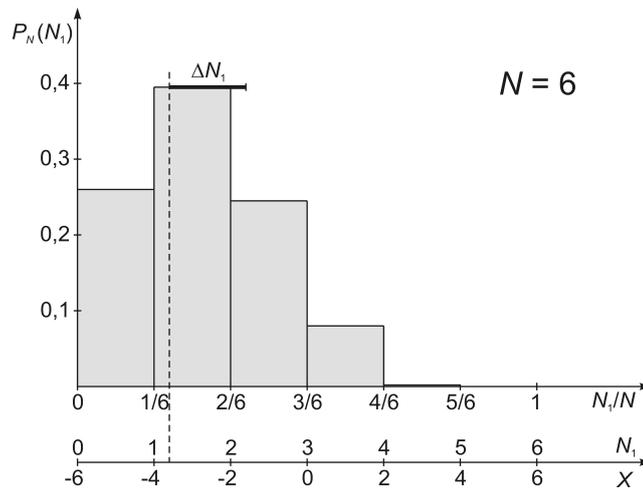


Abb. 10.1 Histogramm der Binomialverteilung für $N = 6$, $p_1 = 0,2$ und $p_2 = 0,8$. Die Wahrscheinlichkeiten $P_N(N_1)$ sind aufgetragen über der gemäß $(\sum_{N_1=0}^N N_1)/N = N/N = 1$ auf 1 normierten Achse N_1/N , aber auch über N_1 und X . Die gestrichelte Linie markiert die Stelle der Erwartungswerte $\langle N_1 \rangle = 1,2$ und $\langle X \rangle = -3,6$. Die Summe der Zellenflächeninhalte repräsentiert die Gesamtwahrscheinlichkeit $\sum_{N_1=0}^N P_N(N_1) = 1$ und ist ebenfalls auf 1 normiert.

$N = 6$	$C_N(N_1)$	$P_N(N_1) \approx$	X
$N_1 = 0$	1	0,262	-6
$N_1 = 1$	6	0,393	-4
$N_1 = 2$	15	0,246	-2
$N_1 = 3$	20	0,082	0
$N_1 = 4$	15	0,015	2
$N_1 = 5$	6	0,002	4
$N_1 = 6$	1	0,000	6
$\langle N_1 \rangle = 1,2$	$\sum_{N_1=0}^6 C_N(N_1) = 64$	$\sum_{N_1=0}^6 P_N(N_1) = 1$	$\langle X \rangle = -3,6$
$\Delta N_1 \approx 0,980$			$\Delta X \approx 1,960$

Tabelle 10.2 Binomialverteilung in einem idealen 6-Teilchensystem mit den Wahrscheinlichkeiten $p_1 = 0,2$ für $x_1 = +1$ und $p_2 = 0,8$ für $x_2 = -1$. Die relativen Schwankungen betragen

$$\frac{\Delta N_1}{\langle N_1 \rangle} \approx 0,817 \quad , \quad \left| \frac{\Delta X}{\langle X \rangle} \right| \approx 0,544 .$$

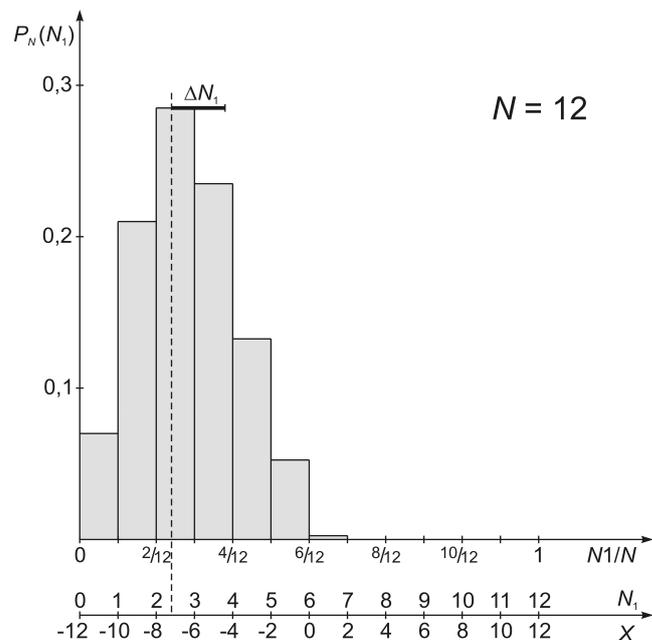


Abb. 10.2 Histogramm der Binomialverteilung für $N = 12$, $p_1 = 0,2$ und $p_2 = 0,8$.

$N = 12$	$C_N(N_1)$	$P_N(N_1) \approx$	X
$N_1 = 0$	1	0,069	-12
$N_1 = 1$	12	0,206	-10
$N_1 = 2$	66	0,284	-8
$N_1 = 3$	220	0,236	-6
$N_1 = 4$	495	0,133	-4
$N_1 = 5$	792	0,053	-2
$N_1 = 6$	924	0,016	0
$N_1 = 7$	792	0,003	2
$N_1 = 8$	495	0,000	4
$N_1 = 9$	220	0,000	6
$N_1 = 10$	66	0,000	8
$N_1 = 11$	12	0,000	10
$N_1 = 12$	1	0,000	12
$\langle N_1 \rangle = 2,4$ $\Delta N_1 \approx 1,386$	$\sum_{N_1=0}^{12} C_N(N_1) = 4096$	$\sum_{N_1=0}^{12} P_N(N_1) = 1$	$\langle X \rangle = -7,2$ $\Delta X \approx 2,771$

Tabelle 10.3 Binomialverteilung in einem idealen 12-Teilchensystem mit den Wahrscheinlichkeiten $p_1 = 0,2$ für $x_1 = +1$ und $p_2 = 0,8$ für $x_2 = -1$. Die relativen Schwankungen betragen

$$\frac{\Delta N_1}{\langle N_1 \rangle} \approx 0,577 \quad , \quad \left| \frac{\Delta X}{\langle X \rangle} \right| \approx 0,385 .$$

Wie wir sehen, wachsen die Erwartungswerte $\langle N_1 \rangle$ bzw. $\langle X \rangle$ proportional zur System-Teilchenzahl N an, die Schwankungen ΔN_1 bzw. ΔX aber nur proportional zu \sqrt{N} . Folglich werden die relativen Schwankungen $\Delta N_1 / \langle N_1 \rangle$ bzw. $|\Delta X / \langle X \rangle|$ mit wachsendem N immer kleiner. Um diesen Sachverhalt zu verdeutlichen, wurden die Histogramme in entsprechender Weise skaliert:

Der Wertebereich N_1 der Binomialverteilung läuft von 0 bis N . Wir skalierten ihn aber entsprechend N_1/N , sodass er, unabhängig von der Systemteilchenzahl N , für alle Systeme von 0 bis 1 läuft. Dadurch werden die Histogrammsäulen um den Faktor $1/N$ schmaler. Folglich liegen die Erwartungswerte $\langle N_1 \rangle$ auf der $\frac{N_1}{N}$ -Achse immer an der Stelle $\langle N_1 \rangle / N = N p_1 / N = p_1$. Gemäß der Forderung, dass der Flächeninhalt unterhalb der „Kurve“ des Histogramms stets gleich 1 sei, mussten die Histogrammsäulen im Gegenzug um den Faktor N höher werden. Die zu einem bestimmten Wahrscheinlichkeitswert $P_N(N_1)$ gehörende Strecke auf der Ordinate verlängert sich also durch die neue Skalierung der Histogramme um den Faktor N . Die relative Schwankung $\Delta N_1 / \langle N_1 \rangle$ wird in den Histogrammen (s. Abb. 10.1 und Abb. 10.2) repräsentiert durch die *graphische Länge* der dort eingezeichneten Strecken ΔN_1 .

Beim Vergleich unserer drei Beispiele wird trotz der kleinen Teilchenzahlunterschiede zwischen $N = 3, 6$ und 12 deutlich, dass die Schwankung ΔN_1 zwar mit wachsender Teilchenzahl anwächst, die relative Schwankung der Binomialverteilung dabei aber rasch abnimmt.

Wir schlussfolgern:

Die relative Schwankung der Binomialverteilung geht im Grenzfall $N \rightarrow \infty$ gegen Null. Das bedeutet, dass bei Systemen großer Teilchenzahl N die Werte N_1 bzw. die Systemgesamtwerte (Observablen) X mit zunehmendem Abstand vom Erwartungswert $\langle N_1 \rangle$ bzw. $\langle X \rangle$ sehr schnell an Wahrscheinlichkeit für ihre Realisierung verlieren. Im Grenzfall $N \rightarrow \infty$ liegt das System allein in jenen Teilchenkombinationen vor, welche den Erwartungswert $\langle N_1 \rangle$ liefern, sodass nur noch die Observable $\langle X \rangle$ in Erscheinung tritt bzw. gemessen werden kann.

Die *Schwankung* ΔN_1 wird allgemein als das Maß für die *Breite* der Gauß'schen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion verwendet, die *relative Schwankung* $\Delta N_1 / \langle N_1 \rangle$ sinngemäß auch als Maß für die relative Breite.

Analog dazu und übereinstimmend mit der normierten Darstellung der Binomialverteilung in unseren Histogrammen ist die bezüglich N „relativierte“ Größe $\Delta N_1 / N$ das Maß für die *relative Breite* der Gauß'schen Normalverteilung. Verdeutlichen wir uns diesen Sachverhalt abschließend durch ein kleines Rechenbeispiel¹²:

Gegeben:

$$N = 6,25 \cdot 10^{22}, \quad p_1 = 0,2, \quad p_2 = 0,8, \quad \hat{N}_1 = \langle N_1 \rangle = N p_1 = 1,25 \cdot 10^{22} .$$

Für die Schwankung (Standardabweichung) von N_1 ermitteln wir

$$\Delta N_1 = \sqrt{N p_1 p_2} = 10^{11} .$$

¹²Vergleiche mit Wolfgang Nolting, Grundkurs Theoretische Physik 6, Statistische Physik, 5. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2005, Seite 11 und Seite 12.

Das bedeutet, dass ca. $\frac{2}{3}$ aller $\sum_{N_1=0}^N C_N(N_1)$ möglichen Kombinationen der Binomialverteilung im Bereich $(\hat{N}_1 - \Delta N_1) \leq N_1 \leq (\hat{N}_1 + \Delta N_1)$ liegen. Diese Schwankung der Teilchenzahl N_1 von $\pm 10^{11}$ um ihren Erwartungswert ist im Verhältnis zur Größe des Erwartungswerts von $1,25 \cdot 10^{22}$ gemäß der *relativen Schwankung*

$$\frac{\Delta N_1}{\langle N_1 \rangle} = \frac{\Delta N_1}{\hat{N}_1} = 8 \cdot 10^{-12}$$

sehr klein. In ähnlicher Weise ergibt das Verhältnis von Schwankung zur Systemteilchenzahl N die *relative Breite* der Verteilung:

$$\frac{\Delta N_1}{N} = 1,6 \cdot 10^{-12} .$$

Auch für ein makroskopisches System ist die Schwankung $\Delta N_1 = 10^{11}$ eine große Zahl. Und dennoch ist sie im Verhältnis zum Definitionsbereich von N_1 , nämlich $0 \leq N_1 \leq N = 6,25 \cdot 10^{22}$, verschwindend klein.

Abschließend liefert uns das Rechenbeispiel einige in Tabelle 10.4 aufgeführte Wahrscheinlichkeitsdichtewerte $w_N(N_1)$ mit ihrem Verhältnis zur maximalen Wahrscheinlichkeitsdichte $w_N(\hat{N}_1)$ für zunehmende Abstände vom Maximum \hat{N}_1 . Die Werte zeigen eindrucksvoll, wie die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Kombinationen und Werten zu beiden Seiten des Bereichs $(\hat{N}_1 - \Delta N_1) \leq N_1 \leq (\hat{N}_1 + \Delta N_1)$ extrem stark abfällt.¹³

$N_1 - \hat{N}_1$	$w_N(N_1)$	$\frac{w_N(N_1)}{w_N(\hat{N}_1)}$
0	$w_N(\hat{N}_1) \approx 3,9894 \cdot 10^{-12}$	= 1
$\sqrt{2} \cdot 10^6$	$\approx 3,9894 \cdot 10^{-12}$	$\approx 1,00$
$\sqrt{2} \cdot 10^9$	$\approx 3,9890 \cdot 10^{-12}$	$\approx 1,00$
$\sqrt{2} \cdot 10^{10}$	$\approx 3,9497 \cdot 10^{-12}$	$\approx 0,99$
$\Delta N_1 = 10^{11}$	$\approx 2,4197 \cdot 10^{-12}$	$\approx 0,61$
$\sqrt{2} \cdot 10^{11}$	$\approx 1,4676 \cdot 10^{-12}$	$\approx 0,37$
$\sqrt{2} \cdot 10^{12}$	$\approx 1,4841 \cdot 10^{-55}$	$\approx 3,72 \cdot 10^{-44}$
$\sqrt{2} \cdot 10^{13}$	≈ 0	≈ 0

Tabelle 10.4 Wahrscheinlichkeitsdichten $w_N(N_1)$ und ihr Verhältnis zur maximalen Wahrscheinlichkeitsdichte $w_N(\hat{N}_1)$ der Binomialverteilung eines N -Teilchensystems mit $N = 6,25 \cdot 10^{22}$, $p_1 = 0,2$ und $p_2 = 0,8$, dargestellt bezüglich des Abstands $N_1 - \hat{N}_1$ vom Maximum \hat{N}_1 .

¹³Für diejenigen, die immer noch zweifeln, hier ein „hässlich hinkendes“ Gleichnis: In einem kleinen Heuhaufen sei eine Nadel leicht zu finden. Wenn aber der Heuhaufen ($\hat{=} N$ oder $\hat{=} \langle N_1 \rangle$) schneller wächst als die Nadel ($\hat{=} \Delta N_1$), wird es immer schwieriger die Nadel zu finden, weil die wachsende Nadel im Verhältnis zum Heuhaufen immer kleiner wird ($\hat{=} \frac{\Delta N_1}{N}$ oder $\hat{=} \frac{\Delta N_1}{\langle N_1 \rangle}$).

Anmerkung:

Man könnte bei der Herleitung des Gesetzes der großen Zahlen auch auf den Gedanken kommen, nicht von der *mittleren quadratischen Abweichung* (Standardabweichung, Schwankung)¹⁴

$$\Delta x = \sqrt{\sum_j p_j (x_j - \langle x \rangle)^2} = \sqrt{\sum_j p_j |x_j - \langle x \rangle|^2}, \quad (10.74)$$

sondern von der *mittleren absoluten Abweichung*

$$\widetilde{\Delta x} = \langle |x_j - \langle x \rangle| \rangle = \left\langle \sqrt{(x_j - \langle x \rangle)^2} \right\rangle = \sum_j p_j |x_j - \langle x \rangle| \quad (10.75)$$

auszugehen. Dabei wäre zu klären, ob $\widetilde{\Delta x}$ möglicherweise schneller mit N wächst bzw. größer ist als Δx , wodurch das Gesetz der großen Zahlen evl. in Frage gestellt würde. Aber tatsächlich gilt

$$\text{mittlere absolute Abweichung } \widetilde{\Delta x} \leq \Delta x \text{ Standardabweichung,} \quad (10.76)$$

$$\frac{\sum_{j=1}^N \sqrt{|x_j - \langle x \rangle|^2}}{N} \leq \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N (x_j - \langle x \rangle)^2}{N}}, \quad (10.77)$$

$$\frac{\sum_{j=1}^N |x_j - \langle x \rangle|}{N} \leq \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N |x_j - \langle x \rangle|^2}{N}}. \quad (10.78)$$

Wir zeigen¹⁵ dies für $N = 2$ und $a, b > 0$ in Analogie zu (10.78):

$$\text{arithmetisches Mittel } \frac{a+b}{2} \leq \sqrt{\frac{a^2+b^2}{2}} \text{ quadratisches Mittel,} \quad (10.79)$$

Quadrieren ergibt

$$\frac{a^2 + b^2 + 2ab}{4} \leq \frac{a^2 + b^2}{2}, \quad (10.80)$$

$$2ab \leq a^2 + b^2, \quad (10.81)$$

$$2ab = a^2 + b^2 \quad \text{für } a = b, \quad (10.82)$$

$$2ab = 2a(a+x) < a^2 + b^2 = a^2 + (a+x)^2 \quad \text{für } a \neq b = (a+x). \quad (10.83)$$

Man kann dies nach Belieben auch für $N > 2$ zeigen.

¹⁴Mit der Standardabweichung finden große Abweichungen vom Erwartungswert überproportional Berücksichtigung.

¹⁵Hinweise zur arithmetisch-quadratischen Ungleichung und zur entsprechenden Beweisführung sind u. a. zu finden bei Jan Pöschko, Ungleichungen, 2009, www.math.tugraz.at/OeMO/A-Kurs/Unterlagen/Ungleichungen

Teil II

Systeme bzw. statistische Ensembles

Wir beschäftigen uns hier ausschließlich mit Systemen *im statistischen bzw. thermodynamischen Gleichgewicht*.

Grundlegendes Postulat der statistischen Physik:

Alle zugänglichen Mikrozustände eines abgeschlossenen Systems im statistischen (thermodynamischen) Gleichgewicht besitzen die gleiche (a priori-) Wahrscheinlichkeit.

Die *Zustandssumme* ist die bezüglich seiner Energieniveaus gewichtete Anzahl aller zugänglichen Mikrozustände r eines N -Teilchensystems im thermodynamischen Gleichgewicht.

Für ein *vorgegebenes Volumen V* ergeben sich vier verschiedene Systemtypen mit den zugehörigen Zustandssummen:

1. mikrokanonisches System:

E fest, N fest,

$$\Omega(E, V, N) = \sum_r 1 \tag{10.84}$$

$$\Omega(E, V, N) = \left(\frac{E}{N}\right)^{\frac{3N}{2}} \cdot \left(\frac{V}{N}\right)^N \cdot C^N, \quad C = \left(\frac{e^{\frac{5}{3}} \cdot m}{3\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{10.85}$$

2. kanonisches System:

E variabel, N fest,

$$Z_k(T, V, N) = \sum_r e^{-\beta E_r(T, V, N)} \tag{10.86}$$

3. großkanonisches System mit Teilchenzahlbeschränkung:

E variabel, N variabel mit $\bar{N}_r = N$,

$$Z_{gk}(T, V, \mu) = \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} \tag{10.87}$$

N_r wird zunächst offen gelassen und die großkanonische Zustandssumme berechnet. Danach ist μ so zu wählen, dass der Mittelwert von N_r gleich N ist.

4. großkanonisches System ohne Teilchenzahlbeschränkung

\Rightarrow **kanonisches System:**

E variabel, N variabel,

$$Z_{gk}(T, V, \mu = 0) = \sum_r e^{-\beta E_r(T, V)} = Z_k(T, V) \tag{10.88}$$

Hamiltonoperator bzw. E hängen nicht von N ab, $E = E(T, V)$

$$\Rightarrow \mu = \frac{\overline{\partial E_r(T, V)}}{\partial N} \equiv 0 \tag{10.89}$$

(z. B. Photonen-, Phononen-, Magnonen-Systeme)

11 Plausibilisierung der Verteilungen durch Kombinatorik

(Vergleiche Gunnar Lindström, Rudolf Langkau, Wolfgang Scobel, Springer-Lehrbuch Physik kompakt 3, Quantenphysik und Statistische Physik, 2. Aufl., Springer-Verlag, Heidelberg, New York, 2002, Seite 235 bis Seite 283 und Marcelo Alonso und Edward J. Finn, Quantenphysik und Statistische Physik, 4. Aufl., Oldenbourg-Verlag, München, Wien, 2005, Seite 471 bis Seite 479.)

Wenn in der statistischen Physik von Verteilungen die Rede ist, sind meistens die Maxwell-Boltzmann-, die Fermi-Dirac- oder die Bose-Einstein-Verteilung gemeint.

Die Grundgrößen der Statistischen Physik wie z. B. die Zustandssummen, die Verteilungsfunktionen und der Boltzmann-Faktor lassen sich eigentlich nicht herleiten, sondern nur plausibilisieren, weil man bei ihrer Darstellung ohne Anleihen aus der Quantenmechanik und ohne die folgenden sechs grundlegenden, plausibel erscheinenden Annahmen bzw. Postulate nicht auskommt:

1. Quantenmechanische (mikroskopische) Teilchen sind prinzipiell

nicht unterscheidbar,

weil sie in der Quantenmechanik durch Wellenfunktionen zur Beschreibung ihrer Wahrscheinlichkeitsamplitude dargestellt werden und weil insbesondere für sie die Heisenberg'sche Unschärferelation gilt.

Klassische (makroskopische) Teilchen dagegen sind prinzipiell

unterscheidbar.

2. Die **Verteilung** eines N -Teilchensystems besteht in der vorgegebenen Folge der Besetzungszahlen N_i für die Energieniveaus ε_i unter Berücksichtigung von zwei Zwangsbedingungen, der **Teilchenzahlkonstanz-Bedingung**

$$\sum_{i=1}^m N_i = N, \quad (11.1)$$

und der **Energiekonstanz-Bedingung**

$$\sum_{i=1}^m N_i \cdot \varepsilon_i = E_{ges}, \quad (11.2)$$

wobei E_{ges} die innere oder Gesamtenergie des N -Teilchensystems ist.

3. Die **Wahrscheinlichkeit** P für die Realisierung einer bestimmten Verteilung eines N -Teilchensystems ist **proportional zur Anzahl W der Mikrozustände** dieser Verteilung.

4. Ein abgeschlossenes System strebt den Zustand maximaler Wahrscheinlichkeit an. Dieser Zustand ist der stationäre Endzustand des Systems und heißt **Gleichgewichtszustand**, weil er makroskopisch als Zustand des Systems in seinem thermodynamischen Gleichgewicht in Erscheinung tritt.
5. Die Verteilung eines Systems im thermodynamischen Gleichgewicht ermöglicht verschiedene **Mikrozustände**, die durch Vertauschung von Teilchen entstehen. Die Vertauschung der Teilchen erfolgt dabei so, dass die dem Gleichgewichtszustand bzw. der **Gleichgewichtsverteilung** entsprechenden Besetzungszahlen der Energieniveaus stets erhalten bleiben.
6. **Grundlegendes Postulat bzw. Postulat der gleichen „a priori“-Wahrscheinlichkeiten der Statistischen Physik:**

Die einem abgeschlossenen System im thermodynamischen Gleichgewicht zugänglichen Mikrozustände besitzen (alle) die gleiche Wahrscheinlichkeit.

In diesem Kapitel werden wir die Begriffe „Gewicht“ und „Wahrscheinlichkeit“ aus der Statistik verwenden. Als Wahrscheinlichkeit bezeichnen wir dabei das auf 1 normierte Gewicht eines Ereignisses. Folglich hat ein Ereignis dann die Wahrscheinlichkeit $P = 1$, wenn es mit Sicherheit eintritt bzw. feststellbar ist.

Die Teilchen eines N -Teilchensystems verteilen sich so auf die dem System zugänglichen m Energieniveaus ε_i , dass die Zwangsbedingungen (11.1) und (11.2) erfüllt werden.

Wenn eine Anzahl g_i voneinander unabhängiger Quantenzustände (Eigenfunktionen) der Teilchen auf einem Energieniveau ε_i liegen, dann heißt dieses Energieniveau g_i -fach entartet und g_i ist der Entartungsgrad des Energieniveaus ε_i . Innerhalb jedes Energieniveaus ε_i teilen sich die N_i Teilchen auf die g_i Quantenzustände auf. Die dabei entstehenden Anordnungen der Teilchen können je nach Teilchenart auf verschiedene Weise realisiert werden. So ergibt sich für jedes Energieniveau ε_i gemäß (9.2) die Anzahl $g_i^{N_i}$ von Realisierungsmöglichkeiten.

Wenn wir im Folgenden von einer Verteilung sprechen, ist immer die Verteilung der N Teilchen auf die m Energieniveaus ε_i des N -Teilchensystems gemeint. Die Verteilung ist also eine bestimmte Folge $(N_1, N_2, N_3, \dots, N_m)$ der Teilchenzahlen N_i .

Das Produkt der Realisierungsmöglichkeiten $g_i^{N_i}$ aller Energieniveaus ε_i mit der Anzahl $C_N(N_i)$ der Kombinationsmöglichkeiten einer bestimmten Verteilung ergibt die Gesamtzahl W der Realisierungsmöglichkeiten des N -Teilchensystems in dieser Verteilung. Zur Erinnerung sei an dieser Stelle auf die Herleitungen von (9.18) und (9.33) bzw. (9.34) hingewiesen. Damit ist W das statistische Gewicht dieser Verteilung:

$$W = W(N_1, N_2, N_3, \dots, N_m) = W(N_i) . \quad (11.3)$$

Die Realisierungsmöglichkeiten des N -Teilchensystems bezeichnen wir als die Mikrozustände r des N -Teilchensystems.

Die Verteilung mit dem maximalen Gewicht bzw. der maximalen Anzahl von Mikrozuständen ist die wahrscheinlichste Verteilung, die Gleichgewichtsverteilung.

11.1 Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Für die Plausibilisierung der Maxwell-Boltzmann-Verteilung verwenden wir das Modell des *idealen einatomigen Gases*. Z. B. Helium unter Normalbedingungen erfüllt dieses Modell relativ gut. Wir wollen das ideale Gas mit dem endlichen Volumen V , der Gesamtenergie bzw. inneren Energie E_{ges} und bestehend aus N Teilchen als System bezeichnen. Aus der Quantenmechanik weiß man, dass die Energie der Teilchen in einem beschränkten Ortsraum und bei vorgegebener Systemgesamtenergie ein diskretes Spektrum bildet. Im (makroskopischen) thermodynamischen Gleichgewicht wird jedes Energieniveau ε_i dieses Spektrums im Mittel von einer bestimmten Anzahl von Teilchen besetzt. Das bedeutet, dass die Besetzung der Niveaus in Wirklichkeit fluktuiert. Genauer gesagt, die Verteilung der N Teilchen auf die aus den Randbedingungen resultierende Anzahl von Energieniveaus fluktuiert um die wahrscheinlichste Verteilung bzw. um die Verteilung mit dem größten Gewicht.

In fast allen Lehrbüchern der statistischen Physik wird sehr gut illustriert, wie sich mit zunehmender Teilchenzahl N eines Systems die Verteilungen immer mehr um die Verteilung mit dem größten Gewicht konzentrieren. Deshalb ist in makroskopischen Systemen mit sehr großer Teilchenzahl und im thermodynamischen Gleichgewicht die Anzahl derjenigen Verteilungen verschwindend klein, die von der Verteilung mit dem maximalen Gewicht bzw. der größten Wahrscheinlichkeit abweichen. Man nennt die wahrscheinlichste Verteilung bzw. die Verteilung mit dem maximalen Gewicht auch *Gleichgewichtsverteilung*.

11.1.1 Bestimmung der Gleichgewichtsverteilung mit den (unbestimmten) Lagrange-Multiplikatoren

Bei der Bestimmung der Gleichgewichtsverteilung stützen wir uns auf unsere Überlegungen zur Kombinatorik im Kapitel 9. Dort hatten wir mit (9.34) gezeigt, dass

$$W(N_i) = N! \prod_{i=1}^m \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (11.4)$$

die Anzahl der Kombinationsmöglichkeiten bzw. Mikrozustände ist, die ein System aus N unterscheidbaren Teilchen bezüglich einer *bestimmten* Folge bzw. Verteilung seiner Besetzungszahlen N_i liefert. Die dort verwendeten m Kammern sind im Fall des idealen Gases die Energieniveaus ε_i . Die Entartungsgrade g_i der Energieniveaus sind in diesem Zusammenhang, wie oben unter den Annahmen und Postulaten erwähnt, keine Variablen. Unser ideales Gas hat also unter den Bedingungen (11.1) und (11.2) W Möglichkeiten, seine N Teilchen auf seine m Energieniveaus ε_i in einer *bestimmten* Folge (Verteilung) der Besetzungszahlen N_i zu verteilen. Gemäß (11.3) hängt W hierbei von den N_i ab.

Wir können $W(N_i)$ auch als das *statistische Gewicht* der Verteilung bezeichnen. Gewicht und Wahrscheinlichkeit der Verteilung verhalten sich proportional zueinander.

Die Verteilung mit dem maximalen Gewicht $W(N_i)$ bzw. die wahrscheinlichste Verteilung finden wir unter der Bedingung, dass das totale Differential von $W(N_i)$ gleich null ist. Weil $W(N_i)$ und $\ln W(N_i)$ ihr Maximum an derselben Stelle besitzen, werden

wir jetzt aus Gründen der Bequemlichkeit das Maximum von $\ln W(N_i)$ bestimmen:

$$\begin{aligned} d \ln W(N_1, N_2, N_3, \dots, N_m) \\ = \frac{\partial(\ln W)}{\partial N_1} \cdot dN_1 + \frac{\partial(\ln W)}{\partial N_2} \cdot dN_2 + \dots + \frac{\partial(\ln W)}{\partial N_m} \cdot dN_m = 0, \end{aligned} \quad (11.5)$$

$$d \ln W(N_i) = \sum_{i=1}^m \frac{\partial(\ln W)}{\partial N_i} \cdot dN_i = 0. \quad (11.6)$$

Wenn die Variablen N_i voneinander unabhängig wären, müssten alle Differentialquotienten $\partial(\ln W)/\partial N_i$ gleich null sein, denn nur so wäre (11.6) auch für beliebige $dN_i \neq 0$ erfüllt. Nun sind aber die N_i nicht unabhängig voneinander, sondern über die Zwangsbedingungen bzw. totalen Differentiale

$$\sum_{i=1}^m N_i = N = \text{const} \quad \Rightarrow \quad dN = \sum_{i=1}^m dN_i = 0 \quad (11.7)$$

und

$$\sum_{i=1}^m \varepsilon_i \cdot N_i = E_{ges} = \text{const} \quad \Rightarrow \quad dE_{ges} = \sum_{i=1}^m \varepsilon_i \cdot dN_i = 0 \quad (11.8)$$

miteinander verknüpft. Und wie man sieht, sind die Differentiale dN_i und $\varepsilon_i dN_i$ ebenfalls nicht unabhängig voneinander.

Um die Gleichung bzw. Bedingung (11.6) unter den Zwangsbedingungen (11.7) und (11.8) zu lösen, benutzen wir die *Lagrange-Methode der unbestimmten Multiplikatoren*. Diese Methode geht davon aus, dass für sich geltende Einzelbedingungen zu einer beliebigen Linearkombination miteinander verknüpft werden können. Wir schreiben also (11.6) und die zugehörigen Zwangsbedingungen (11.7) und (11.8) als Linearkombination:

$$\sum_{i=1}^m \frac{\partial(\ln W)}{\partial N_i} \cdot dN_i - \alpha \cdot \sum_{i=1}^m dN_i - \beta \cdot \sum_{i=1}^m \varepsilon_i \cdot dN_i = 0, \quad (11.9)$$

$$\sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial(\ln W)}{\partial N_i} - \alpha - \beta \varepsilon_i \right) dN_i = 0. \quad (11.10)$$

Die zwei freien Parameter α und β sind die unbestimmten oder *Lagrange-Multiplikatoren*. Sie kompensieren die einschränkenden Bedingungen (11.7) und (11.8). Wenn wir jetzt z. B. die beiden Gleichungen

$$\frac{\partial(\ln W)}{\partial N_1} - \alpha - \beta \varepsilon_1 = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial(\ln W)}{\partial N_2} - \alpha - \beta \varepsilon_2 = 0 \quad (11.11)$$

durch die Bestimmung der Lagrange-Multiplikatoren α und β lösen, verschwinden in der Summe (11.12) die ersten beiden Summanden, denn sie sind gleich null. Gleichzeitig haben wir damit die beiden Nebenbedingungen berücksichtigt, sodass in den verbleibenden $m - 2$ Summanden von (11.12), also in

$$\sum_{i=3}^m \left(\frac{\partial(\ln W)}{\partial N_i} - \alpha - \beta \varepsilon_i \right) dN_i = 0, \quad (11.12)$$

die N_i voneinander unabhängig sind. Folglich sind auch die Differentiale dN_i frei wählbar und (11.12) ist für alle N_i separat erfüllt.¹ Wir brauchen jetzt also nur noch in

$$\frac{\partial(\ln W)}{\partial N_i} - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \quad (11.13)$$

für W einzusetzen und nach N_i aufzulösen, dann haben wir das Problem gelöst.

Wir werden für W aber nicht (11.4) einsetzen, denn das würde später zu Konsistenzproblemen in der Thermodynamik führen. Deshalb führen wir die sog. *korrekte Boltzmann-Abzählung* ein, den Faktor $1/N!$, mit dem wir (11.4) multiplizieren. Auf diese Weise werden wir dann schließlich die Maxwell-Boltzmann-Verteilung erhalten. Man kann die korrekte Boltzmann-Abzählung dahingehend interpretieren, dass durch sie die Unterscheidbarkeit der Teilchen aufgehoben wird. Denn tatsächlich sind die Atome bzw. Moleküle eines Gases quantenmechanische, nicht unterscheidbare Teilchen. Allerdings ist die korrekte Boltzmann-Abzählung, anders als ihre Bezeichnung suggeriert, nicht korrekt, sondern eine Näherung. Wir werden diese Tatsache im Abschnitt 12.3 diskutieren.

Im Folgenden verwenden wir also

$$\frac{1}{N!} \cdot W(N_i) = \widetilde{W}(N_i) = \prod_{i=1}^m \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (11.14)$$

an Stelle von W . Mit der Stirling'schen Näherungsformel

$$N! \approx \frac{N^N}{e^N} \quad \Rightarrow \quad \ln N! \approx N \cdot \ln N - N \quad (11.15)$$

erhält (11.14) die Form

$$\ln \widetilde{W}(N_i) = \sum_{i=1}^m (N_i \cdot \ln g_i - N_i \cdot \ln N_i + N_i) . \quad (11.16)$$

Einsetzen der partiellen Ableitung von $\ln \widetilde{W}$ nach N_i , also von

$$\frac{\partial(\ln \widetilde{W})}{\partial N_i} = \ln g_i - \ln N_i - \frac{N_i}{N_i} + 1 = -\ln \frac{N_i}{g_i} \quad (11.17)$$

in (11.13) ergibt

$$0 = -\ln \frac{N_i}{g_i} - \alpha - \beta \varepsilon_i \quad (11.18)$$

$$\Leftrightarrow \ln N_i = \ln g_i - \alpha - \beta \varepsilon_i \quad (11.19)$$

$$\Rightarrow N_i = g_i \cdot e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} . \quad (11.20)$$

Man kann β identifizieren als

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (11.21)$$

¹Vergleiche Vorlesungsskript von Ernst-Peter Röth, Einführung in die statistische Thermodynamik und Quantenmechanik, Seite 15.

und α als

$$-\alpha = \beta \cdot \mu \quad (11.22)$$

mit dem chemischen Potential μ . Es ist also

$$N_i = g_i \cdot e^{\beta\mu - \beta\varepsilon_i} = \frac{g_i}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)}} \quad (11.23)$$

die *Maxwell-Boltzmann-Verteilung* bzw. *kanonische Verteilung*. Sie gibt die Besetzungszahlen N_i der Energieniveaus ε_i eines idealen Gases im thermodynamischen Gleichgewicht an. Oder anders gesagt, sie beschreibt die Gleichgewichtsverteilung der N Teilchen des idealen Gases auf seine Energieniveaus ε_i in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur T , vom chemischen Potential μ und vom Entartungsgrad g_i der Niveaus, wobei

$$N_i \propto g_i . \quad (11.24)$$

Der *Besetzungsindex*²

$$\frac{N_i}{g_i} = e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)}} = \bar{n}_i \quad (11.25)$$

ist der Quotient aus Teilchenzahl N_i und Anzahl g_i der Quantenzustände im Energieniveau ε_i . Weil die Quantenzustände in einem Energieniveau nicht gleichmäßig besetzt sein müssen, nennt man den Besetzungsindex auch *mittlere Besetzungszahl* \bar{n}_i der Quantenzustände im Niveau ε_i .

Wir stellen fest:

Ein abgeschlossenes System aus N ununterscheidbaren Teilchen besitzt

$$\widetilde{W}(N_i) = \prod_{i=1}^m \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

Mikrozustände, seine Gleichgewichtsverteilung zu realisieren. Die Gleichgewichtsverteilung ist diejenige Aufteilung der N Teilchen auf die m Energieniveaus ε_i des Systems unter den Zwangsbedingungen

$$\sum_{i=1}^m N_i = N , \quad \sum_{i=1}^m N_i \cdot \varepsilon_i = E_{ges} ,$$

bei der die Anzahl \widetilde{W} der zugänglichen Mikrozustände maximal ist.

Die Gleichgewichtsverteilung tritt makroskopisch als thermodynamisches Gleichgewicht in Erscheinung.

Im Modell des idealen einatomigen Gases ist die Gleichgewichtsverteilung die Maxwell-Boltzmann-Verteilung bzw. kanonische Verteilung

$$N_i = g_i \cdot e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} .$$

Sie beschreibt die Folge der Besetzungszahlen N_i für die Energieniveaus ε_i , bezieht sich also nur auf die *Besetzungszahlen der Energieniveaus* („Energiezustände“) des Systems im thermodynamischen Gleichgewicht und *nicht* auf die Besetzungszahlen der Quantenzustände.

²Oft wird nicht $N_i(\varepsilon_i)$ sondern der Besetzungsindex $N_i/g_i = \bar{n}_i$ als die Maxwell-Boltzmann-Verteilung oder die Maxwell-Boltzmann-Verteilungsfunktion bezeichnet.

11.1.2 Kanonische Zustandssumme Z_k

Mit (11.23) schreiben wir für die Gesamtteilchenzahl des Systems

$$N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_m \quad (11.26)$$

$$= g_1 \cdot e^{\beta\mu - \beta\varepsilon_1} + g_2 \cdot e^{\beta\mu - \beta\varepsilon_2} + \dots + g_m \cdot e^{\beta\mu - \beta\varepsilon_m} \quad (11.27)$$

$$= e^{\beta\mu} \cdot (g_1 \cdot e^{-\beta\varepsilon_1} + g_2 \cdot e^{-\beta\varepsilon_2} + \dots + g_m \cdot e^{-\beta\varepsilon_m}) \quad (11.28)$$

$$= e^{\beta\mu} \cdot \underbrace{\left(\sum_{i=1}^m g_i \cdot e^{-\beta\varepsilon_i} \right)} \quad (11.29)$$

$$N = e^{\beta\mu} \cdot Z_k. \quad (11.30)$$

Mit der *kanonischen Zustandssumme*

$$Z_k = \sum_{i=1}^m g_i \cdot e^{-\beta\varepsilon_i} \quad (11.31)$$

ist nach Äquivalenzumformung von (11.30)

$$e^{\beta\mu} = \frac{N}{Z_k} = e^{-\alpha}. \quad (11.32)$$

Wie man an (11.32) erkennt, folgt α aus der Erhaltung bzw. der Konstanz der Gesamtteilchenzahl N des Systems. Die *kanonische Zustandssumme* ist die Summe der mit den zugehörigen *Boltzmann-Faktoren* $e^{-\beta\varepsilon_i}$ gewichteten Anzahlen g_i von Quantenzuständen der Energieniveaus³ des N -Teilchensystems im thermodynamischen Gleichgewicht.

Sie ist also nicht die Summe $\sum_i g_i$ aller Quantenzustände und auch nicht die Summe \widetilde{M} aller zugänglichen Mikrozustände des N -Teilchensystems im thermodynamischen Gleichgewicht.

$$\frac{N_i(\varepsilon_i, \beta)}{N} = \frac{g_i \cdot e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}}{\sum_{i=1}^m g_i \cdot e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}} = \frac{g_i \cdot e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}}{Z_k(\beta)} = P(E_i) \quad (11.33)$$

mit der Normierung

$$\frac{\sum_{i=1}^m g_i \cdot e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}}{Z_k} = 1 \quad (11.34)$$

ist folglich die Wahrscheinlichkeit dafür, Teilchen des N -Teilchensystems mit der Energie ε_i anzutreffen.

In der „diskreten Betrachtungsweise“ ist der Entartungsgrad g_i die Gesamtzahl der Quantenzustände im zugehörigen Energieniveau ε_i . Wenn aber die Energieniveaus

³Die g_i sind die Entartungsgrade der Energieniveaus ε_i . Anders gesagt, g_i ist die Anzahl der voneinander unabhängigen Eigenfunktionen (Quantenzustände) zum Energieeigenwert ε_i . Je nach Teilchenart können diese Quantenzustände von „beliebig“ vielen Teilchen (Gasmoleküle, Bosonen) oder nur von höchstens einem Teilchen (Fermion) besetzt werden.

sehr dicht beieinander liegen, was in der Realität meistens der Fall ist, kann man zur „kontinuierlichen Betrachtungsweise“ übergehen. Mit der Analogie

$$g_i \longleftrightarrow dn = g(\varepsilon) \cdot d\varepsilon \quad (11.35)$$

zwischen der diskreten und der kontinuierlichen Betrachtungsweise erhalten wir dann die (Quanten-)Zustandsdichte

$$g(\varepsilon) = \frac{dn(\varepsilon)}{d\varepsilon}, \quad (11.36)$$

also die Änderung der Anzahl der Quantenzustände pro Energieänderung. Der Vollständigkeit halber sei hier noch die Analogie zwischen den Besetzungszahlen der Energieniveaus in diskreter Betrachtungsweise und der *Besetzungsdichte* $N(\varepsilon)$ in kontinuierlicher Betrachtungsweise aufgeführt:

$$N_i \longleftrightarrow dN = N(\varepsilon) \cdot d\varepsilon \quad \Rightarrow \quad \text{Besetzungsdichte } N(\varepsilon) = \frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon}. \quad (11.37)$$

11.2 Fermi-Dirac-Verteilung

(vgl. <http://www.ep5.ruhr-uni-bochum.de/ag/physik4/VL03.pdf>)

Die Fermi-Dirac-Verteilung bezieht sich auf Fermionen, also auf nicht unterscheidbare Teilchen mit halbzahligem Spin, für die das Pauli-Prinzip gilt. Das Pauli-Prinzip besagt, dass jeder Quantenzustand nur von höchstens einem Teilchen besetzt werden kann. Jeder der g_i Quantenzustände⁴ des Energieniveaus ε_i kann folglich entweder unbesetzt oder von einem Fermion besetzt sein.

Die Anzahl M_i von Realisierungsmöglichkeiten für das Energieniveau ε_i mit seiner Teilchenzahl N_i ergibt sich unter diesen Voraussetzungen wie folgt:

Weil die g_i Quantenzustände des Niveaus ε_i entweder einfach besetzt oder unbesetzt sind, teilen sie sich auf in N_i besetzte und $g_i - N_i$ unbesetzte Quantenzustände. Jetzt teilen wir die N_i Teilchen nacheinander auf die g_i Quantenzustände auf. Dabei ergeben sich für das erste Teilchen g_i Möglichkeiten, für das zweite Teilchen $g_i - 1$ Möglichkeiten und schließlich für das N_i -te Teilchen $g_i - N_i + 1$ Möglichkeiten. Kombinieren bzw. multiplizieren wir jetzt die Anzahl dieser Aufteilungsmöglichkeiten für die N_i Teilchen miteinander, so erhalten wir die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten, die N_i Teilchen auf die g_i Quantenzustände aufzuteilen, wobei die Teilchen aber unterscheidbar sind:

$$g_i \cdot (g_i - 1) \cdot (g_i - 2) \cdot \dots \cdot (g_i - N_i + 1) = \frac{g_i!}{(g_i - N_i)!}. \quad (11.38)$$

Weil aber jede Anordnung aus N_i nicht unterscheidbaren Teilchen $N_i!$ Anordnungen (Aufteilungsmöglichkeiten) im Fall ihrer Unterscheidbarkeit ergibt, müssen wir (11.38) durch $N_i!$ teilen, um die Anzahl M_i der Realisierungsmöglichkeiten für die Aufteilung der N_i nicht unterscheidbaren Teilchen auf die g_i Quantenzustände zu erhalten:

$$M_i = \frac{g_i!}{N_i! \cdot (g_i - N_i)!}. \quad (11.39)$$

⁴Wir erinnern uns: Die Quantenzustände entsprechen voneinander unabhängigen Eigenfunktionen bzw. Lösungen der Schrödinger-Gleichung zu einem bestimmten Energieeigenwert ε_i . Diese voneinander unabhängigen Quantenzustände müssen sich deshalb in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden.

Dieses Ergebnis entspricht der Kombination ohne Wiederholung in Kapitel 9 mit den folgenden Analogien

$$\begin{aligned}
N &\longleftrightarrow g_i , \\
N_1 &\longleftrightarrow N_i , \\
2 \text{ Kammern} &\longleftrightarrow \text{besetzt und unbesetzt} , \\
\text{Nicht-Berücksichtigung der Reihenfolge} &\longleftrightarrow \text{Nicht-Unterscheidbarkeit} , \\
C_N^{N_1} &\longleftrightarrow C_{g_i}^{N_i} = M_i .
\end{aligned}$$

Die betrachtete Verteilung $(N_1, N_2, N_3, \dots, N_i, \dots, N_m)$ hat damit das statistische Gewicht

$$W(N_i) = \prod_{i=1}^m M_i = \prod_{i=1}^m \frac{g_i!}{N_i! \cdot (g_i - N_i)!} . \quad (11.40)$$

Das Gewicht $W(N_i)$ ist gleich der Anzahl der Mikrozustände, die dem Fermionensystem bei einer bestimmten Verteilung zugänglich sind.

Das weitere Vorgehen zur Ermittlung der Fermi-Dirac-Verteilung mit der Methode der Lagrange-Multiplikatoren ist analog zum Vorgehen im Abschnitt 11.1 und soll deshalb hier nur skizziert werden:

$$\ln W = \sum_{i=1}^m \left[\ln g_i! - \ln N_i! - \ln(g_i - N_i)! \right] , \quad (11.41)$$

Stirling'sche Näherung $\ln x! = x \cdot \ln x - x$:

$$\ln W \approx \sum_{i=1}^m \left[\ln g_i! - N_i \cdot \ln N_i - (g_i - N_i) \ln(g_i - N_i) + g_i \right] , \quad (11.42)$$

$$\frac{\partial(\ln W)}{\partial N_i} = \ln(g_i - N_i) - \ln N_i = \ln \frac{g_i - N_i}{N_i} \stackrel{!}{=} 0 . \quad (11.43)$$

$$\frac{\partial(\ln W)}{\partial N_i} - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \quad \Leftrightarrow \quad (11.44)$$

$$\ln \frac{g_i - N_i}{N_i} = \alpha + \beta \varepsilon_i \quad \Rightarrow \quad \frac{g_i - N_i}{N_i} = e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} , \quad (11.45)$$

$$\boxed{N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1} = \frac{g_i}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1}} , \quad (11.46)$$

$$\frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1} = \bar{n}_i . \quad (11.47)$$

11.3 Bose-Einstein-Verteilung

(vgl. <http://www.ep5.ruhr-uni-bochum.de/ag/physik4/VL03.pdf>)

Die Bose-Einstein-Verteilung bezieht sich auf Bosonen, also auf nicht unterscheidbare Teilchen mit ganzzahligem Spin. Die Besetzungszahl der Quantenzustände in einem Bosonensystemen ist, wenn überhaupt, nur durch die Gesamtteilchenzahl des Systems beschränkt.

Die Anzahl M_i von Realisierungsmöglichkeiten für das Energieniveau ε_i mit seiner Teilchenzahl N_i ergibt sich unter diesen Voraussetzungen wie folgt:

Wenn die N Teilchen des Systems nicht unterscheidbar sind, gibt es nur eine Möglichkeit für die Entnahme der N_i Teilchen. Da die Quantenzustände mit beliebig vielen, d. h. in diesem Fall mit bis zu N_i Bosonen besetzt werden können, teilen wir die N_i Teilchen zunächst willkürlich auf die g_i Quantenzustände des Energieniveaus ε_i auf:

$$\text{O O O | O | O O | O | | O O O O | O} \quad (11.48)$$

In diesem Beispiel ist $N_i = 12$ und $g_i = 7$, wobei die Teilchen durch O und die sieben Quantenzustände („Zellen“) durch die $g_i - 1 = 6$ Trennstriche symbolisiert werden. Ein Quantenzustand ist unbesetzt!

Um alle möglichen Anordnungen der N_i Teilchen auf die g_i Quantenzuständen zu erhalten, permutieren wir alle Teilchen und Trennstriche, also alle $N_i + g_i - 1$ Objekte, und erhalten zunächst $(N_i + g_i - 1)!$ Anordnungen unter Berücksichtigung ihrer Reihenfolge.⁵ Weil aber sowohl die Teilchen als auch die Trennstriche nicht unterscheidbar sind, darf ihre Reihenfolge in den Anordnungen keine Rolle spielen. Wir teilen deshalb $(N_i + g_i - 1)!$ durch $N_i!$ und $(g_i - 1)!$ und erhalten so die Anzahl M_i der Realisierungsmöglichkeiten für die Aufteilung der N_i nicht unterscheidbaren Teilchen auf die g_i Quantenzustände:

$$M_i = \binom{g_i + N_i - 1}{N_i} = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! \cdot (g_i - 1)!} \quad (11.49)$$

Die betrachtete Verteilung $(N_1, N_2, N_3, \dots, N_i, \dots, N_m)$ hat damit das statistische Gewicht

$$W(N_i) = \prod_{i=1}^m M_i = \prod_{i=1}^m \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! \cdot (g_i - 1)!} \quad (11.50)$$

Das Gewicht $W(N_i)$ ist gleich der Anzahl der Mikrozustände, die dem Bosonensystem bei einer bestimmten Verteilung zugänglich sind.

Das weitere Vorgehen zur Ermittlung der Bose-Einstein-Verteilung mit der Methode der Lagrange-Multiplikatoren ist wieder analog zum Vorgehen im Abschnitt 11.1 und

⁵Mit etwas Mühe kann man sich diese Vorgehensweise durch die Permutation von zwei Teilchen und zwei Trennstrichen, also durch die Permutation von vier Objekten, veranschaulichen. Die Anzahl von zwei Trennstrichen entspricht $g_i = 3$ Quantenzuständen.

wird deshalb hier nur skizziert:

$$\ln W = \sum_{i=1}^m \left[\ln(N_i + g_i - 1)! - \ln N_i! - \ln(g_i - 1)! \right], \quad (11.51)$$

Stirling'sche Näherung $\ln x! = x \cdot \ln x - x$:

$$\ln W \approx \sum_{i=1}^m \left[(N_i + g_i - 1) \ln(N_i + g_i - 1) - g_i + 1 \right. \\ \left. - N_i \ln N_i - \ln(g_i - 1)! \right], \quad (11.52)$$

$$\frac{\partial(\ln W)}{\partial N_i} = \ln(N_i + g_i - 1) - \ln N_i = \ln \frac{N_i + g_i - 1}{N_i} \quad (11.53)$$

und wegen $N_i + g_i \gg 1$

$$\frac{\partial(\ln W)}{\partial N_i} = \ln \frac{N_i + g_i}{N_i} \stackrel{!}{=} 0. \quad (11.54)$$

$$\frac{\partial(\ln W)}{\partial N_i} - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \quad \Leftrightarrow \quad (11.55)$$

$$\ln \frac{N_i + g_i}{N_i} = \alpha + \beta \varepsilon_i \quad \Rightarrow \quad \frac{N_i + g_i}{N_i} = e^{\alpha + \beta \varepsilon_i}, \quad (11.56)$$

$$\boxed{N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1} = \frac{g_i}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1}}, \quad (11.57)$$

$$\frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1} = \bar{n}_i. \quad (11.58)$$

12 Mikrokanonische Ensembles

12.1 Mikrokanonische Zustandssumme des idealen Gases

Allgemein ist die mikrokanonische Zustandssumme

$$\Omega(E, V, N) = \sum_r 1, \quad (12.1)$$

wobei für jeden zugänglichen Mikrozustand r eine 1 steht, weil alle Mikrozustände mit der gleichen Wahrscheinlichkeit auftreten, also das gleiche Gewicht haben.

Gesucht wird jetzt die Anzahl der zugänglichen Mikrozustände r für ein abgeschlossenes System aus N freien Teilchen der Masse m im Volumen V und bei der Temperatur T wie z. B. bei einem idealen Gas oder bei einem realen Gas kleiner Dichte und hoher Temperatur. Weil das System abgeschlossen ist, hat jeder Mikrozustand dieselbe innere Energie bzw. (Gesamt)energie $E_r = E = \text{const.}$ Daraus folgt für den Gesamtimpuls p_{max} des Systems

$$E = \frac{p_{max}^2}{2m} \Leftrightarrow p_{max} = \sqrt{2mE}. \quad (12.2)$$

Die N Teilchen des Systems bilden zu jedem Zeitpunkt einen bestimmten Verteilungszustand, den man durch einen Punkt bzw. Ortsvektor $\vec{\pi}$ im $6N$ -dimensionalen Phasenraum beschreiben kann:

$$\vec{\pi}(t) = \left(x_1(t), x_2(t), \dots, x_{3N}(t), p_1(t), p_2(t), \dots, p_{3N}(t) \right). \quad (12.3)$$

Wie man sieht, setzt sich der Phasenraum zusammen aus einem Ortsraum und einem Impulsraum. Wenn man unendlich lange beobachtet, hat das System alle Verteilungsmöglichkeiten bzw. ihm zugänglichen Mikrozustände durchlaufen. Gemäß dem grundlegenden Postulat hat jeder Phasenraumpunkt $\vec{\pi}$ die gleiche Wahrscheinlichkeit.

Angenommen, jedes der N Teilchen kann kontinuierliche Impulswerte p_i annehmen, wobei immer $\sum_{i=1}^{3N} p_i^2/2m = E_{ges}$ gilt, dann liegt die Spitze des Impulsraumvektors $\vec{p} = (p_1, p_2, \dots, p_{3N})$ stets auf der Oberfläche einer $3N$ -dimensionalen Impulsraumkugel (bzw. Impulshyperraumkugel) und es gibt unendlich viele Verteilungsmöglichkeiten. Weil die Annahme einer kontinuierlichen Verteilung der p_i wegen der unendlich vielen Verteilungsmöglichkeiten keine praktikablen Ergebnisse liefert, betrachten wir jetzt die N freien Teilchen und ihre Impulsverteilung quantenmechanisch im kubischen Raumvolumen $V = L^3$ mit der Randbedingung für das Potential

$$U = \begin{cases} 0 & , \quad 0 < x < L, \\ \infty & , \quad \text{sonst.} \end{cases} \quad (12.4)$$

Es handelt sich also um N freie Teilchen im Würfelpotenzialkasten mit dem Volumen L^3 , das jedem Teilchen frei zugänglich ist. Das $3N$ -dimensionale Ortsraumvolumen

aller N Teilchen ist damit

$$(L^3)^N = V^N = \int_0^L dx_1 \cdot \int_0^L dx_2 \cdot \dots \cdot \int_0^L dx_{3N}. \quad (12.5)$$

Der Beweis, dass die Form des Ortsraums mit dem Volumen V in diesem Zusammenhang nicht relevant ist, soll hier nicht erbracht werden. Das „Kastenwandpotential“ bedingt die Quantisierung der Teilchenimpulse bzw. Teilchenenergien.

Quantenmechanisch betrachtet sind jetzt in Abhängigkeit von

$$E_{ges} = E = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \quad (12.6)$$

nur endlich viele Impulsraumvektoren $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ möglich, deren Spitze aber stets auf der $3N$ -dimensionalen Impulsraumkugeloberfläche liegt.

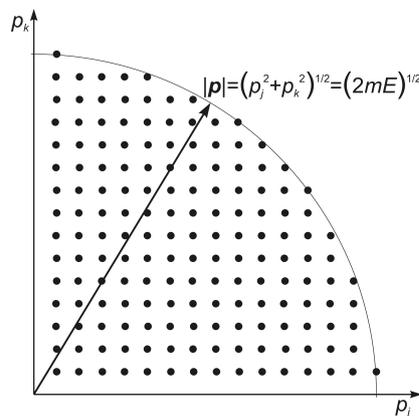


Abb. 12.1 Zur quantisierten $3N$ -dimensionalen Impulsraumkugel. Vereinfachend ist nur der von zwei Impulskomponenten gebildete erste Quadrant der Impulsraumkugel herausgegriffen worden. Jeder Punkt steht für eine Kombinationsmöglichkeit bzw. für einen Mikrozustand, gebildet aus den zugänglichen Impulsen (Energieniveaus) der Komponenten p_j und p_k . Man beachte, dass die Impulskomponenten wegen der Heisenberg'schen Unschärferelation nicht verschwinden bzw. null werden können (vgl. G. Lindström, R. Langkau, W. Scobel, Springer-Lehrbuch Physik kompakt 3, 2. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2002, Seite 270).

Der Radius dieser Impulshyperraumkugel beträgt somit

$$|\vec{p}| = \sqrt{\sum_{i=1}^{3N} p_i^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^{3N} \hbar^2 k_i^2} = \sqrt{2mE}. \quad (12.7)$$

Betrachten wir jetzt die Teilchen als Materiewellen im Würfelpotenzialkasten der Kantenlänge L , dann entsprechen die diskreten Impulse p_i bestimmten diskreten Wellenlängen λ_i gemäß

$$L = n_i \cdot \frac{\lambda_i}{2} \quad \Leftrightarrow \quad n_i = \frac{2L}{\lambda_i}. \quad (12.8)$$

$n_i = 1, 2, 3, \dots, n_{max} \in \mathbb{N}$ sind die zugänglichen Quantenzahlen. Mit der Wellenzahl $k = 2\pi/\lambda \Leftrightarrow \lambda = 2\pi/k$ erhalten wir daraus

$$n_i = \frac{L}{\pi} \cdot k_i \quad (12.9)$$

und mit $k_i = p_i/\hbar$ schließlich

$$n_i = \frac{L}{\hbar\pi} \cdot p_i \quad \Leftrightarrow \quad p_i = \frac{\hbar\pi}{L} \cdot n_i \quad \Rightarrow \quad n_i \propto p_i. \quad (12.10)$$

Diese zugänglichen Quantenzahlen n_i sind positiv und demzufolge auch die zugehörigen diskreten Impulskomponenten p_i .¹ Zur Ermittlung der Anzahl der zugänglichen Mikrozustände bzw. Verteilungsmöglichkeiten des Systems werden jetzt alle Quantenzahlen n_i (von $n_i = 1$ bis $n_i = n_{max}$) aller $3N$ Impulskomponenten miteinander kombiniert. Dabei werden alle Kombinationen mit einer größeren Energie als E_{ges} unterdrückt, denn sie beschreiben Zustände, die außerhalb der $3N$ -dimensionalen Impulsraumkugel liegen. Gleichzeitig werden aber alle Kombinationen mit kleineren Energien als E_{ges} , also von Gesamtimpulsvektoren \vec{p} , deren Spitze im Innern der Impulsraumkugel und nicht auf ihrer Oberfläche liegt, mit erfasst, was aber kein Problem darstellt, wie wir gleich sehen werden.

Weil wir nur positive p_i bzw. n_i , d. h. nur die positiven p_i - bzw. n_i -Halbachsen verwenden, ist die Anzahl der resultierenden Kombinationen gleich dem Volumen nur des rein positiven Sektors der $3N$ -dimensionalen Quantenzahlenraumkugel mit den Achsen n_i und dem Radius n_{max} .² Im Abschnitt 12.2 wird erläutert, warum hier nur der rein positive Sektor der Impulsraumkugel zu berücksichtigen ist. Für ein Einteilchensystem mit den Impulskomponenten p_1, p_2, p_3 bzw. den Quantenzahlen n_1, n_2, n_3 wäre das der positive bzw. erste Oktant mit dem Volumen

$$\frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot R^3 = \frac{4\pi}{3} \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot R\right)^3 = \left(\frac{1}{2}\right)^3 \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot R^3 \quad \Rightarrow \quad (12.11)$$

$$\frac{1}{8} \cdot V_3 = \left(\frac{1}{2}\right)^3 \cdot V_3 = \left(\frac{1}{2}\right)^3 \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot n_{max}^3. \quad (12.12)$$

Das Volumen einer $3N$ -dimensionalen Kugel ist aber

$$V_{3N}(R) \approx \left(\frac{2\pi e}{3N}\right)^{\frac{3N}{2}} \cdot R^{3N} \quad (12.13)$$

und geht für $N \rightarrow \infty$ gegen ihre Oberfläche. Das bedeutet, dass für $N \rightarrow \infty$ alle Volumeneinheiten der Hyperkugel an ihrer Oberflächen liegen. Weil aber N in den von uns betrachteten Systemen sehr groß sein soll, z. B. $N \simeq 10^{23} \gg 1$, können wir davon ausgehen, dass fast alle Kombinationen in guter Näherung auf der Oberfläche der $3N$ -dimensionalen Quantenzahlenraumkugel liegen und somit die Bedingung

¹Nur positive p_i zu nehmen bedeutet, dass wir die Energiezustände bzw. Energieniveaus der $3N$ Komponenten miteinander kombinieren, denn die Impulskomponenten gehen gemäß $E = \sum_{i=1}^{3N} p_i^2/2m$ quadratisch in die Gesamtenergie ein.

²Konstruieren wir ein $3N$ -dimensionales Rauggitter mit allen n_i , dann entspricht jeder Schnittpunkt bzw. Knotenpunkt einer Volumeneinheit und einer Kombinationsmöglichkeit.

$E_{ges} = E = const$ (anstatt E_{ges} schreiben wir im Folgenden nur noch E) für das abgeschlossene System erfüllen. Durch diese Argumentation können wir den Energieschalentrick³ von Boltzmann umgehen. Wenn nämlich alle Volumeneinheiten (entsprechend den Kombinationen oder Phasenraumzellen) der $3N$ -dimensionalen Quantenzahlenraumkugel an deren Oberfläche liegen, dann trifft dies erst recht für jene Zellen zu, welche sich in der Kugelschale befinden, die dem Energiebereich zwischen $E - \delta E$ und E entsprechen. Mit dem Radius $n_{max} \in \mathbb{N}$ erhalten wir dann aus der Gleichung (12.13)

$$V_{3N}(n_{max}) = \left(\frac{2\pi e}{3N}\right)^{\frac{3N}{2}} \cdot (n_{max})^{3N}, \quad (12.14)$$

wobei wir wegen der guten Näherung das Gleichheitszeichen verwendet haben. Die Anzahl der Kombinationsmöglichkeiten allein im rein positiven Sektor der Quantenzahlenraumkugel bezeichnen wir mit $\tilde{\Omega}$. Sie ist

$$\tilde{\Omega}(n_{max}) = \left(\frac{1}{2}\right)^{3N} \cdot \left(\frac{2\pi e}{3N}\right)^{\frac{3N}{2}} \cdot (n_{max})^{3N}, \quad (12.15)$$

Bei der Kombination der Quantenzahlen n_i sind wir stillschweigend davon ausgegangen, dass die N Teilchen im System unterscheidbar sind wie z. B. in einem Festkörper. Dies ist aber nicht gerechtfertigt, weil in einem Gas aus quantenmechanischer Sicht strukturlose Teilchen gleicher Energie nicht unterscheidbar sind (s. Abschn. 12.3). Deshalb erhalten wir mit Gleichung (12.15) um den Faktor $N!$ zu viele Kombinationsmöglichkeiten. Um die tatsächliche Anzahl Ω der Kombinationsmöglichkeiten für das ideale Gas zu berechnen, müssen wir also die Gleichung (12.15) noch mit der korrekten Boltzmann-Abzählung $1/N!$ multiplizieren:

$$\Omega(n_{max}) = \frac{1}{N!} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{3N} \cdot \left(\frac{2\pi e}{3N}\right)^{\frac{3N}{2}} \cdot (n_{max})^{3N}. \quad (12.16)$$

Jetzt drücken wir n_{max} durch E aus, denn mit $p_i = \pi\hbar n_i/L$ gilt in einem abgeschlossenen Systems für *alle* Mikrozustände

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\pi^2\hbar^2}{L^2 \cdot 2m} \cdot n_i^2 = \frac{\pi^2\hbar^2}{L^2 \cdot 2m} \cdot (n_{max})^2 \quad \Leftrightarrow \quad (12.17)$$

$$n_{max} = \frac{L}{\pi\hbar} \sqrt{2mE}. \quad (12.18)$$

Weiterhin gilt für große N die Näherung⁴

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N. \quad (12.19)$$

³Näheres zum Zellentrick und zum Energieschalentrick von Boltzmann findet man z. B. im Springer-Lehrbuch von Klaus Stierstadt, Thermodynamik – Von der Mikrophysik zur Makrophysik, Springer, Heidelberg, 2010, Abschn. 2.3 Die Energiezustände eines klassischen Teilchens – Seite 60 bis Seite 67, Abschn. 2.4 Die Zustandszahl für ein ideales Gas – Seite 68 bis Seite 73, Anhang Quantenmechanische Herleitung der Zustandsfunktion $\Omega(U)$ eines idealen Gases – Seite 82 bis Seite 92.

⁴Diese Näherung ist eine weitere Näherung der Stirlingschen Formel $N! = \int_0^\infty dx x^N e^{-x} \approx (N/e)^N \sqrt{2\pi N}$ (Schwabl, Statistische Mechanik, 3. Aufl., Springer, Seite 21 und Seite 31).

Wir setzen (12.18) und (12.19) in die Gleichung (12.16) ein und erhalten schließlich die Anzahl aller Kombinationsmöglichkeiten bzw. zugänglichen Mikrozustände für das ideale Gas als abgeschlossenes System, also die *mikrokanonische Zustandssumme für das ideale Gas*:

$$\Omega(E, V, N) = \left(\frac{e}{N}\right)^N \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{3N} \cdot \left(\frac{2\pi e}{3N}\right)^{\frac{3N}{2}} \cdot \left[\frac{L}{\pi\hbar}(2mE)^{\frac{1}{2}}\right]^{3N} \quad (12.20)$$

$$= \frac{1}{N!} \cdot \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \cdot \left(\frac{2\pi e}{3N}\right)^{\frac{3N}{2}} \cdot (\sqrt{2mE})^{3N} \quad (12.21)$$

$$= \left(\frac{V}{N}\right)^N \cdot \left(\frac{E}{N}\right)^{\frac{3N}{2}} \cdot \left[\left(\frac{e^{\frac{5}{3}} \cdot m}{3\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^N \quad (12.22)$$

$$\Omega(E, V, N) = \left(\frac{V}{N}\right)^N \cdot \left(\frac{E}{N}\right)^{\frac{3N}{2}} \cdot C^N. \quad (12.23)$$

Kurzherleitung der mikrokanonischen Zustandssumme des idealen Gases:

$$\Omega = \frac{1}{N!} \cdot \frac{\text{Phasenraumvolumen}}{\text{Volumen einer Phasenraumzelle}} \quad (12.24)$$

$$= \frac{1}{N!} \cdot \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \cdot \underbrace{\int dx_1 \cdots \int dx_{3N}}_{L^{3N}=V^N} \cdot \underbrace{\int dp_1 \cdots \int dp_{3N}}_{\text{Impulsraumkugelvolumen}} \quad (12.25)$$

$$= \frac{1}{N!} \cdot \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \cdot \underbrace{\int dp_1 \cdots \int dp_{3N}}_{V_{3N}(p_{max})} \quad \text{für } p_{max} = \sqrt{2mE} \quad (12.26)$$

$$= \frac{1}{N!} \cdot \int \frac{1}{2} dn_1 \cdots \int \frac{1}{2} dn_{3N} \quad \text{mit } dn_i = \frac{L}{\pi\hbar} dp_i \quad (12.27)$$

$$= \frac{1}{N!} \cdot \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \cdot \left(\frac{2\pi e}{3N}\right)^{\frac{3N}{2}} \cdot (\sqrt{2mE})^{3N} = \text{wie oben.} \quad (12.28)$$

12.2 Herleitung des Volumens einer Phasenraumzelle

(T. Fließbach, Quantenmechanik, 4. Aufl., Spektrum, Seite 74 bis Seite 79 und G. Lindström, R. Langkau, W. Scobel, Physik kompakt 3, Quantenphysik und Statistische Physik, 2. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2002, Abschnitt 5.4 Quantenzustände im Impulsraum, Seite 263 bis Seite 273.)

Der Begriff „Phasenraumzelle“ geht zurück auf den „Zellentrück“⁵ von Ludwig Boltzmann (1844 – 1906). Für die klassische Thermodynamik bedeutete Boltzmanns Zellentrück eine *zeitlich vorgezogene* Anleihe aus der Quantenmechanik, denn seinerzeit

⁵Siehe Springer-Lehrbuch von Klaus Stierstadt, Thermodynamik – Von der Mikrophysik zur Makrophysik, Springer, Berlin, Heidelberg, 2010, Seite 62.

existierte die Quantenmechanik noch nicht und quantenmechanische Ideen waren allgemein verpönt.

Der Phasenraum wird aufgespannt von *allen* Ortsraum- und Impulsraumkomponenten der Teilchen eines Systems. Betrachten wir z. B. ein Modell, bei dem sich 7 strukturlose Teilchen im 2-dimensionalen Ortsraum bewegen. Dann bildet dieses Modell einen 28-dimensionalen bzw. $4N$ -dimensionalen Phasenraum, bestehend aus den $2 \cdot 7 = 2N$ Ortsraumkomponenten und den $2 \cdot 7 = 2N$ Impulsraumkomponenten der $N = 7$ Teilchen. Das Phasenraumvolumen eines N -Teilchensystems wird durch

$$V_{PhR} = \int dx_1 \cdots \int dx_{3N} \cdot \int dp_1 \cdots \int dp_{3N} \quad (12.29)$$

beschrieben, ist also das Produkt aus den Produkten von Orts- und Impulsraum aller N Teilchen.

Klassisch entspricht ein Mikrozustand einem Punkt $\vec{\pi}$ im Phasenraum. Quantenmechanisch erstreckt sich ein Zustand wegen der Unschärferelation $\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar/2$ über ein endliches Volumen im Phasenraum, also über das Volumen einer Phasenraumzelle. Auch können Teilchen, die sich in einem begrenzten Raum befinden, wegen der Unschärferelation niemals einen Impuls mit Komponenten $p_i = 0$ besitzen.

12.2.1 Hamilton-Operator – Teilchen im unendlich hohen Potentialtopf

Eindimensionaler Potentialtopf

Betrachten wir die eindimensionale Bewegung eines Teilchen mit der Masse m und der Energie $E = p^2/2m$ entsprechend $p = \pm\sqrt{2mE}$ in einem unendlich hohen eindimensionalen Potentialtopf der Länge L . Das Teilchen bewegt sich folglich im zweidimensionalen Phasenraum mit dem Phasenraumvolumen

$$V_{PhR}(E, L) = \int_0^L dx \int_{-\sqrt{2mE}}^{\sqrt{2mE}} dp = 2L\sqrt{2mE} \quad (12.30)$$

und wird an den „Wänden“ des Potentialtopfs reflektiert. Es soll keine potentielle sondern nur kinetischen Energie besitzen, die durch die stationäre (zeitunabhängige) Schrödinger-Gleichung bzw. Eigenwertgleichung, also durch den Hamilton-Operator \hat{H} in Ortsdarstellung wie folgt beschrieben wird:

$$\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x) \quad \text{bzw.} \quad \hat{H}\Psi_n(x) = E_n\Psi_n(x), \quad (12.31)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = E\Psi(x). \quad (12.32)$$

Setzen wir für $E = \vec{p}^2/(2m) = \hbar^2 \vec{k}^2/(2m) = \hbar^2 k^2/(2m)$, so erhalten wir aus (12.32) die homogene lineare Differentialgleichung 2. Ordnung

$$\Psi''(x) + k^2 \Psi(x) = 0. \quad (12.33)$$

Die zwei linear unabhängigen Basislösungen

$$\Psi_1(x) = e^{ikx}, \quad \Psi_2(x) = e^{i(-k)x}, \quad k > 0 \quad (12.34)$$

bilden gemeinsam die Fundamentalbasis dieser Differentialgleichung.⁶ Für $k < 0$ würden wir die Fundamentalbasis $\Psi_1(x) = e^{i(-k)x}$, $\Psi_2(x) = e^{ikx}$ erhalten. Wie wir sehen, ergeben sich für negative k keine neuen Basislösungen, sodass wir uns allein auf die Lösungen für $k > 0$ beschränken dürfen.

Die Fundamentalbasis liefert schließlich die allgemeine Lösung

$$\Psi(x) = C_1 e^{ikx} + C_2 e^{i(-k)x}, \quad k > 0 \quad (12.35)$$

bzw. im Reellen

$$\Psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx), \quad A, B \in \mathbb{R}, \quad k > 0. \quad (12.36)$$

Die Konstanten A und B werden aus den Randbedingungen

$$\Psi(0) = 0, \quad \Psi(L) = 0 \quad (12.37)$$

bestimmt:

$$\Psi(0) = A \cdot 0 + B \cdot 1 = 0 \quad \Rightarrow \quad B = 0, \quad (12.38)$$

$$\Rightarrow \Psi(L) = A \cdot \sin(kL) + 0 \cdot \cos(kL) = 0 \quad \Rightarrow \quad (12.39)$$

$$\sin(kL) = 0 = \sin(n \cdot \pi), \quad k > 0 \quad \Rightarrow \quad n \in \mathbb{N}, \quad n > 0, \quad (12.40)$$

$$kL = n \cdot \pi \quad \Leftrightarrow \quad (12.41)$$

$$k = k_n = \frac{\pi}{L} n, \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (12.42)$$

Unter Berücksichtigung der Randbedingungen haben wir somit ein Spektrum von Lösungen

$$\Psi(x) = A \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right), \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (12.43)$$

für die Differentialgleichung (12.32) erhalten. Aus der Normierung

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 dx \stackrel{!}{=} 1 \quad (12.44)$$

ergibt sich schließlich für A mit $\int \sin^2 ax \, dx = x/2 - \sin(2ax)/(4a)$:

$$\int_{x=0}^L |A|^2 \left| \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) \right|^2 dx = A^2 \left[\frac{x}{2} - \frac{1}{4} \frac{L}{n\pi} \cdot \sin\left(2 \frac{n\pi}{L} x\right) \right]_{x=0}^L = A^2 \frac{L}{2} \stackrel{!}{=} 1, \quad (12.45)$$

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}}. \quad (12.46)$$

⁶Siehe Lothar Papula, Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler, Band 2, 10. Aufl., Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, 2001, Abschn. 3.3, Seite 487.

Die Lösungen (Eigenfunktionen)⁷ $\Psi_n(x)$ der Eigenwertgleichung (12.31) für ein Teilchen im unendlich hohen eindimensionalen Potentialtopf der Breite L sind folglich

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) \quad (12.47)$$

und die Eigenwertgleichung erhält damit die Form

$$\hat{H} \Psi_n(x) = \hat{H} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) = E_n \Psi_n(x) = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2} \Psi_n(x), \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (12.48)$$

Das Teilchen kann also die Energieeigenwerte

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2} = \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2 \quad \text{mit} \quad k_n = \frac{\pi n}{L}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (12.49)$$

besitzen. In der klassischen Betrachtungsweise können wir dem Teilchen im Potentialtopf eine bestimmte kinetische Energie $E = \text{const}$ zuordnen. Die dann maximal mögliche Quantenzahl n_{max} ergibt sich aus (12.30) und aus der Gleichung (12.49):

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n_{max}^2}{2mL^2} \Leftrightarrow n_{max} = \frac{\sqrt{2mE}}{\pi \hbar} L = \frac{2 \cdot L \sqrt{2mE}}{2 \cdot \pi \hbar} = \frac{V_{PhR}}{2\pi \hbar}. \quad (12.50)$$

Im *eindimensionalen* Fall ist n_{max} aber gerade die Anzahl der dem System unter der Bedingung $0 < E_n \leq E$ zugänglichen Energiequantenzustände. Das wiederum bedeutet, dass $2\pi \hbar$ das Volumen einer zweidimensionalen Phasenraumzelle ist, also das Phasenraumvolumen, welches von einem Zustand im zweidimensionalen Phasenraum eingenommen wird.

Dreidimensionaler Potentialtopf

Jetzt erweitern wir unser Potentialtopfmodell auf die Bewegung eines Teilchens in einem unendlich hohen dreidimensionalen, *quaderförmigen* Potentialtopf mit den Kantenlängen X , Y und Z , also auf die Bewegung des Teilchens im 6-dimensionalen Phasenraum. Der Quader soll im rein positiven Oktanten des Ortsraums liegen und eine Ecke des Quaders soll mit dem Koordinatenursprung zusammenfallen. Die potentielle Energie U des Teilchens soll wieder innerhalb des Topfs verschwinden und an der Wand sowie außerhalb gegen unendlich gehen gemäß

$$\begin{aligned} U_x &= 0 \quad \text{für} \quad 0 < x < X \quad \text{und} \quad U_x \rightarrow \infty \quad \text{sonst,} \\ U_y &= 0 \quad \text{für} \quad 0 < y < Y \quad \text{und} \quad U_y \rightarrow \infty \quad \text{sonst,} \\ U_z &= 0 \quad \text{für} \quad 0 < z < Z \quad \text{und} \quad U_z \rightarrow \infty \quad \text{sonst.} \end{aligned}$$

Die stationäre Schrödinger-Gleichung bzw. die Eigenwertgleichung des Hamilton-Operators besitzt dann die Form

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad \text{bzw.} \quad \hat{H} \Psi_n(\vec{r}) = E_n \Psi_n(\vec{r}), \quad (12.51)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) = E \Psi(\vec{r}). \quad (12.52)$$

⁷Lösungen der Differentialgleichung (12.31) bzw. dieses Eigenwertproblems sind aber auch alle möglichen Linearkombinationen der Eigenfunktionen $\Psi_n(x)$.

Analog zum eindimensionalen Fall⁸ und mit $\vec{k} \cdot \vec{r} = k_x x + k_y y + k_z z$ erhalten wir dafür die allgemeine Lösung

$$\Psi(\vec{r}) = C_1 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + C_2 e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}, \quad k_i \in \{k_x, k_y, k_z\} > 0 \quad (12.53)$$

bzw. im Reellen

$$\Psi(\vec{r}) = A \sin(\vec{k} \cdot \vec{r}) + B \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}), \quad A, B \in \mathbb{R}, \quad k_i > 0. \quad (12.54)$$

Im Abschnitt (A.4) wird erläutert, wie man in diesem speziellen dreidimensionalen Fall zur allgemeinen Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung gelangt. Außerdem demonstrieren wir dort das Lösungsverfahren für die stationäre Schrödinger-Gleichung in drei Dimensionen mithilfe des Produkt- bzw. Separationsansatzes.

Die Lösungen müssen auf den Quaderflächen, also auch am Ort $(x, y, z) = (0, 0, 0)$ verschwinden. Aus der Randbedingung $\Psi(0, 0, 0) = 0$ folgt

$$\Psi(0, 0, 0) = A \cdot 0 + B \cdot 1 = 0 \quad \Rightarrow \quad B = 0, \quad (12.55)$$

sodass von (12.54)

$$\Psi(\vec{r}) = A \sin(\vec{k} \cdot \vec{r}) = \quad (12.56)$$

$$\Psi(x, y, z) = A \sin(k_x x + k_y y + k_z z) \quad (12.57)$$

verbleibt. Mit dem Additionstheorem für Sinusfunktionen können wir dafür auch schreiben:

$$\frac{\Psi(x, y, z)}{A} = \sin(k_x x) \cdot \cos(k_y y + k_z z) + \cos(k_x x) \cdot \sin(k_y y + k_z z). \quad (12.58)$$

Wegen der Randbedingung $\Psi(0, y, z) = 0$ muss darin für den rechten Summanden $\cos(k_x x) \cdot \sin(k_y y + k_z z) = 0 \Rightarrow \sin(k_y y + k_z z) \equiv 0$ gelten, sodass von (12.58)

$$\frac{\Psi(x, y, z)}{A} = \sin(k_x x) \cdot \cos(k_y y + k_z z) \quad (12.59)$$

verbleibt. Mit dem Additionstheorem für Kosinusfunktionen schreiben wir dafür

$$\frac{\Psi(x, y, z)}{A} = \sin(k_x x) \cdot \cos(k_y y) \cdot \cos(k_z z) - \sin(k_x x) \cdot \sin(k_y y) \cdot \sin(k_z z). \quad (12.60)$$

Wegen der Randbedingung $\Psi(x, 0, z) = 0$ muss darin für den linken Summanden $\sin(k_x x) \cdot \cos(k_y y) \cdot \cos(k_z z) = 0 \Rightarrow \sin(k_x x) \cdot \cos(k_z z) \equiv 0$ gelten, sodass schließlich nur

$$\Psi(x, y, z) = -A \sin(k_x x) \cdot \sin(k_y y) \cdot \sin(k_z z) \quad (12.61)$$

übrig bleibt. Die restlichen drei Randbedingungen $\Psi(X, y, z) = 0$, $\Psi(x, Y, z) = 0$ und $\Psi(x, y, Z) = 0$ werden berücksichtigt, indem wir analog zu (12.40) die Wellenzahlen k_i festlegen:

$$\sin(k_x X) = 0 = \sin(n \cdot \pi) \quad \Rightarrow \quad k_{xn} = n_x \frac{\pi}{X}, \quad n_x \in \mathbb{N} > 0 \quad (12.62)$$

$$\sin(k_y Y) = 0 = \sin(n \cdot \pi) \quad \Rightarrow \quad k_{yn} = n_y \frac{\pi}{Y}, \quad n_y \in \mathbb{N} > 0 \quad (12.63)$$

$$\sin(k_z Z) = 0 = \sin(n \cdot \pi) \quad \Rightarrow \quad k_{zn} = n_z \frac{\pi}{Z}, \quad n_z \in \mathbb{N} > 0. \quad (12.64)$$

⁸Die Rechengang wurde entnommen aus G. Lindström, R. Langkau, W. Scobel, Physik kompakt 3, Quantenphysik und Statistische Physik, 2. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2002, Abschnitt 5.3 Energieniveaus in einem dreidimensionalen Potentialtopf, Seite 266 bis Seite 269.

Wir erhalten also für die Lösung zunächst

$$\Psi_n(x, y, z) = -A \sin\left(n_x \frac{\pi}{X} x\right) \cdot \sin\left(n_y \frac{\pi}{Y} y\right) \cdot \sin\left(n_z \frac{\pi}{Z} z\right). \quad (12.65)$$

Die sich aus der Normierung der Wellenfunktion Ψ ergebende Konstante A ist analog zum eindimensionalen Fall und mit dem Quadvolumen $X \cdot Y \cdot Z = V$

$$\int_{z=0}^Z \int_{y=0}^Y \int_{x=0}^X |\Psi(x, y, z)|^2 dx dy dz \stackrel{!}{=} 1 = A^2 \cdot \frac{X}{2} \cdot \frac{Y}{2} \cdot \frac{Z}{2} = A^2 \frac{V}{2^3} \Rightarrow \quad (12.66)$$

$$A = \sqrt{\frac{2^3}{V}}. \quad (12.67)$$

Damit haben wir die spezielle Lösung bzw. die Eigenfunktionen

$$\Psi_n(\vec{r}) = \Psi_n(x, y, z) = -\sqrt{\frac{2^3}{V}} \sin\left(n_x \frac{\pi}{X} x\right) \cdot \sin\left(n_y \frac{\pi}{Y} y\right) \cdot \sin\left(n_z \frac{\pi}{Z} z\right), \quad (12.68)$$

$$n_i \in \{n_x, n_y, n_z\}, \quad n_i = 1, 2, 3 \dots, \quad (12.69)$$

der Eigenwertgleichung (12.51) für ein Teilchen im unendlich hohen, quaderförmigen Potentialtopf bzw. Potentialkasten gefunden. Dabei bedeutet die Indizierung von Ψ mit n , dass $\Psi_n(x, y, z)$ nicht nur von den Ortskoordinaten, sondern auch von den Quantenzahlen n_x , n_y und n_z abhängt. Wir setzen die Eigenfunktionen in die Eigenwertgleichung ein und erhalten mit

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi_n(x, y, z) = -n_x^2 \frac{\pi^2}{X^2} \Psi_n(x, y, z) \quad (12.70)$$

und den entsprechenden Ableitungen $\partial^2 \Psi_n / \partial y^2$ und $\partial^2 \Psi_n / \partial z^2$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(-n_x^2 \frac{\pi^2}{X^2} - n_y^2 \frac{\pi^2}{Y^2} - n_z^2 \frac{\pi^2}{Z^2} \right) \Psi_n(x, y, z) = E_n \Psi_n(x, y, z) \quad (12.71)$$

mit den Energieeigenwerten

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{X^2} + \frac{n_y^2}{Y^2} + \frac{n_z^2}{Z^2} \right) \quad (12.72)$$

und den zugehörigen Quadraten der Impulskomponenten

$$p_{xn} = \frac{\pi \hbar}{X} n_x, \quad p_{yn} = \frac{\pi \hbar}{Y} n_y, \quad p_{zn} = \frac{\pi \hbar}{Z} n_z. \quad (12.73)$$

Wir stellen fest, dass im mehrdimensionalen Fall auch Energieeigenwerte bzw. Energieniveaus vorkommen, die von verschiedenen Quantenzahlenkombinationen (verschiedenen Eigenfunktionen bzw. Quantenzuständen) gebildet werden und somit entartet sind. Jedem Energieeigenwert E_n entsprechen also eine oder mehrere Kombinationen der diskreten Impulskomponenten p_{xn} , p_{yn} und p_{zn} . Der zugehörige dreidimensionale Impulsraum wird nämlich aufgespannt von den senkrecht aufeinander stehenden Koordinatenachsen p_x , p_y und p_z .

Nehmen wir klassisch betrachtet an, der Potentialtopf sei ein abgeschlossenes System (ohne Energieaustausch mit der Umgebung) und das Teilchen habe die Energie E . Wegen dieser Beschränkung kann das Teilchen nur Energieeigenwerte $0 < E_n \leq E$ annehmen und alle Kombinationen der Impulskomponenten, die

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} (p_{xn}^2 + p_{yn}^2 + p_{zn}^2) \quad (12.74)$$

$$= \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{X^2} + \frac{n_y^2}{Y^2} + \frac{n_z^2}{Z^2} \right) \quad (12.75)$$

genügen, liegen dann auf der Oberfläche des kugelförmigen Impulsraums mit dem Radius $p = \sqrt{2mE}$. Auch Energieeigenwerten $E_n < E$ entsprechende, gleiche Impulsbeiträge $\sqrt{\vec{p}_n^2} = \sqrt{p_{xn}^2 + p_{yn}^2 + p_{zn}^2} = p_n$ bilden Kugelflächen innerhalb des Impulsraums. In der graphischen Darstellung bilden die den Quantenzahlen n bzw. den Kombinationen aus den Quantenzahlen n_x , n_y und n_z entsprechenden Impulse die Knotenpunkte eines *orthogonalen* Impulsraumgitters. Die Anzahl dieser Knotenpunkte in der *gesamten Impulsraumkugel* ist folglich gleich der Anzahl der Impulsquantenzustände. Wenn wir aber in Analogie zum eindimensionalen Fall nur die positiven Impulskomponenten $\hbar k_i = p_i$ entsprechend positiven Quantenzahlen n_i bzw. nur die positiven Halbachsen⁹ des Impulsraums berücksichtigen, ist die resultierende Anzahl der Knotenpunkte gleich der Anzahl der Energiequantenzustände bzw. gleich der Anzahl der voneinander unabhängigen Eigenfunktionen zum entsprechenden Hamilton-Operator.

Berechnen wir also die Anzahl der Knotenpunkte im rein positiven Oktanten der Impulsraumkugel mit dem Radius $p = \sqrt{2mE}$. Dazu müssen wir zunächst den Abstand zwischen den Knoten in den drei Achsenrichtungen untersuchen. Auf der p_x -Achse, also für $p_y = p_z = 0$, gilt:

$$p_{x(n+1)} - p_{xn} = \frac{\pi \hbar}{X} (n_x + 1) - \frac{\pi \hbar}{X} n_x = \frac{\pi \hbar}{X} . \quad (12.76)$$

Analog beträgt der Knotenabstand auf der p_y -Achse $\pi \hbar / Y$ und auf der p_z -Achse $\pi \hbar / Z$. Diese Knotenabstände sind die Gitterkonstanten des orthogonalen Impulsraumgitters. Vom eindimensionalen Fall ausgehend können wir uns überlegen, dass jeder Knotenpunkt bzw. jeder Energiequantenzustand das quaderförmige Impulsraumvolumen

$$\frac{\pi \hbar}{X} \cdot \frac{\pi \hbar}{Y} \cdot \frac{\pi \hbar}{Z} = \frac{(\pi \hbar)^3}{V} \quad (12.77)$$

einnimmt. Wir erkennen an dieser Stelle, dass in das Volumen dieser Impulsraumzellen am Ende nicht die Gestalt des Ortsraums in Form der Quaderkantenlängen X , Y und Z eingeht, sondern allein das Ortsraumvolumen V . *Demzufolge hängt auch die Anzahl der Quantenzustände nicht von der Gestalt des Ortsraums ab.*

Das Volumen des rein positiven Oktanten der Impulsraumkugel mit dem Radius $p = \sqrt{2mE}$ ist in Kugelkoordinaten

$$\frac{1}{8} \int_{p=0}^{\sqrt{2mE}} 4\pi p^2 dp = \frac{1}{2^3} \frac{4\pi}{3} p^3 \Big|_0^{\sqrt{2mE}} = \frac{1}{2^3} \frac{4\pi}{3} (2mE)^{\frac{3}{2}} . \quad (12.78)$$

⁹Werden nur die positiven Halbachsen des Impulsraums berücksichtigt, resultiert die Anzahl der Knotenpunkte nur des rein positiven Oktanten gemäß $(\frac{1}{2})^3 = \frac{1}{8}$.

Dividieren wir dieses Volumen der Achtel-Impulsraumkugel durch das Impulsraumvolumen (12.77) des einzelnen Quantenzustands, so erhalten wir die Anzahl der Energiequantenzustände

$$\omega = \frac{1}{2^3} \frac{4\pi}{3} (2mE)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{V}{(\pi\hbar)^3} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \frac{4\pi}{3} (2mE)^{\frac{3}{2}}. \quad (12.79)$$

Das Volumen der 6-dimensionalen Phasenraumzelle für ein Teilchen im dreidimensionalen unendlich hohen Potentialtopf ist schließlich der Quotient aus dem Phasenraumvolumen und der Anzahl der Energiequantenzustände

$$\frac{V_{PhR}}{\omega} = \frac{1}{\omega} \cdot \underbrace{\int_0^Z \int_0^Y \int_0^X dx dy dz}_{= \text{Ortsraumvolumen } V} \cdot \underbrace{\int_{p=0}^{\sqrt{2mE}} 4\pi p^2 dp}_{\text{Impulsraumvolumen}} \quad (12.80)$$

$$= \frac{(2\pi\hbar)^3}{V} \cdot \frac{3}{4\pi (2mE)^{\frac{3}{2}}} \cdot V \cdot \frac{4\pi (2mE)^{\frac{3}{2}}}{3}, \quad (12.81)$$

$$\frac{V_{PhR}}{\omega} = (2\pi\hbar)^3. \quad (12.82)$$

Verallgemeinerung für N -Teilchen-Systeme

In Systemen mit einer Teilchenzahl $N > 1$ bezeichnen wir die Anzahl der Energiequantenzustände mit Ω . Wenn wir davon ausgehen, dass die Anzahl Ω der Zustände unabhängig von der Gestalt des Ortsraums und auch unabhängig vom Potential ist, dann gilt in der Verallgemeinerung z. B. für einen $6N$ -dimensionalen Phasenraum¹⁰

$$\tilde{\Omega} = \frac{\int dx_1 \cdots \int dx_{3N} \cdot \int dp_1 \cdots \int dp_{3N}}{(2\pi\hbar)^{3N}} \quad (12.83)$$

und damit für das Volumen einer $6N$ -dimensionalen Phasenraumzelle

$$(2\pi\hbar)^{3N} = h^{3N}. \quad (12.84)$$

Die $6N$ -dimensionale Phasenraumzelle ist die (kleinste) Einheit im $6N$ -dimensionalen Phasenraum. Die Dimension des Phasenraums bzw. der Phasenraumzelle ergibt sich auch aus der Dimension des Wirkungsquantums:

$$\text{Wirkung} = \text{Energie} \cdot \text{Zeit} = \text{Impuls} \cdot \text{Weglänge}.$$

Wie man sieht, ist das Wirkungsquantum $h = 2\pi\hbar$ „2-dimensional“.

12.2.2 Impulsoperator und das Volumen der Phasenraumzelle

Ausgehend von der Festlegung $(2\pi\hbar)^{3N} = h^{3N}$ für das Volumen der Phasenraumzelle in einem 3-dimensionalen, mikrokanonischen N -Teilchensystem werden wir jetzt auf anderem Wege zeigen, warum bei der Herleitung von $(2\pi\hbar)^{3N}$ nur die Impulsquantenzustände des rein positiven Sektors der Impulsraumkugel zu berücksichtigen

¹⁰Bei der Bestimmung der Anzahl Ω von Quantenzuständen in N - bzw. Mehrteilchensystemen wird die Nichtunterscheidbarkeit der Teilchen durch die korrekte Boltzmann-Abzählung $1/N!$ berücksichtigt. In $\tilde{\Omega}$ ist diese Korrektur nicht erfolgt.

sind. Dabei stützen wir uns auch auf die Argumentation von Lindström, Langkau und Scobel.

Wie im vorangegangenen Abschnitt beginnen wir wieder mit der quantenmechanischen Betrachtung eines Teilchens der Masse m , das sich innerhalb des eindimensionalen, unendlich hohen Potentialtopfs frei bewegt. Jetzt soll uns aber nicht seine kinetische Energie sondern sein Impuls interessieren. Die entsprechende Eigenwertgleichung zum Impulsoperator $\hat{p} = -i\hbar d/dx$ in Ortsdarstellung lautet

$$\hat{p}\Phi(p, x) = -i\hbar \frac{d}{dx} \Phi(p, x) = p\Phi(p, x) \quad (12.85)$$

$$\Leftrightarrow \frac{d}{dx} \Phi(p, x) - i \frac{p}{\hbar} \Phi(p, x) = 0 . \quad (12.86)$$

Mit dem Lösungsansatz $\Phi = A e^{\lambda x}$ gehen wir in die Eigenwertgleichung und erhalten

$$\lambda A e^{\lambda x} - i \frac{p}{\hbar} A e^{\lambda x} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \lambda = i \frac{p}{\hbar} \quad (12.87)$$

und damit die allgemeine Lösung der Impuls-Eigenwertgleichung

$$\Phi(p, x) = A e^{i \frac{p}{\hbar} x} . \quad (12.88)$$

Wenn das Teilchen an der „Wand“ des Potentialtopfs reflektiert wird, kehrt sich seine Impulsrichtung um, d. h. p wechselt das Vorzeichen. Deshalb teilen wir die allgemeine Lösung im Sinne einer Fallunterscheidung auf in einen Teil Φ für die Teilchenbewegung in die eine Richtung und in den dazu entgegengesetzt gerichteten Teil $\tilde{\Phi}$:

$$\Phi = A \cdot e^{i \frac{p}{\hbar} x} , \quad (12.89)$$

$$\tilde{\Phi} = \tilde{A} \cdot e^{i \frac{-p}{\hbar} x} = \tilde{A} \cdot e^{-i \frac{p}{\hbar} x} . \quad (12.90)$$

Die Randbedingungen für die Lösung ergeben sich aus der Forderung nach der Stetigkeit der Eigenfunktionen an den Topfwänden. Am Rand $x = 0$ gilt deshalb

$$\Phi(p, 0) = A \cdot e^{i \frac{p}{\hbar} 0} = \tilde{A} \cdot e^{-i \frac{p}{\hbar} 0} = \tilde{\Phi}(p, 0) , \quad (12.91)$$

woraus

$$\tilde{A} = A \quad (12.92)$$

folgt. Am Rand $x = L$ gilt dann

$$\Phi(p, L) = A \cdot e^{i \frac{p}{\hbar} L} = A \cdot e^{-i \frac{p}{\hbar} L} = \tilde{\Phi}(p, L) \quad (12.93)$$

$$\Leftrightarrow A \cdot e^{i \frac{p}{\hbar} L} - A \cdot e^{-i \frac{p}{\hbar} L} = 2i \sin\left(\frac{p}{\hbar} L\right) = 0 = 2i \sin(n\pi) \quad (12.94)$$

$$\Rightarrow \frac{p_n}{\hbar} L = n\pi \Rightarrow \begin{cases} \text{für } p_n < 0 \Leftrightarrow p_n = n \frac{\pi\hbar}{L}, n = -1, -2, -3, \dots , \\ \text{für } p_n > 0 \Leftrightarrow p_n = n \frac{\pi\hbar}{L}, n = 1, 2, 3, \dots . \end{cases} \quad (12.95)$$

Wir können jetzt p in (12.88) ersetzen und erhalten die spezielle Lösung bzw. die Eigenfunktionen

$$\Phi_n(x) = A e^{in\frac{\pi}{L}x}, \quad n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \dots \quad (12.96)$$

der Impuls-Eigenwertgleichung zum Impulsoperator für die Bewegung eines Teilchens im eindimensionalen, unendlich hohen Potentialtopf. Die zugehörigen Impulseigenwerte sind

$$p_n = n \frac{\pi \hbar}{L}, \quad n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \dots \quad (12.97)$$

Der Abstand zwischen zwei benachbarten Impuls-Eigenwerten auf der p_x -Achse beträgt

$$\Delta p_n = p_{n+1} - p_n = \frac{\pi \hbar}{L} (n+1) - \frac{\pi \hbar}{L} n = \frac{\pi \hbar}{L} \quad (12.98)$$

und ist gleich dem Abstand (12.76) zwischen in Achsenrichtung benachbarten Knotenpunkten des Impulsraumgitters, welches wir im Zusammenhang mit der kinetischen Teilchenenergie (dem Hamilton-Operator) entwickelt hatten.

Wenn wir dem Teilchen, wieder im klassischen Sinn,¹¹ eine *bestimmte* kinetische Energie

$$E = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{1}{2m} \frac{(\pi \hbar)^2}{L^2} n^2 \quad (12.99)$$

zuordnen, besitzen sein Impuls p_n und damit auch seine Impulsquantenzahl n in negativer Richtung der p_x -Achse ein Minimum und in positiver Richtung ein Maximum:

$$p_{n_{min}} = -\sqrt{2mE} = \frac{\pi \hbar}{L} n_{min} \quad \Leftrightarrow \quad n_{min} = \frac{-\sqrt{2mE}}{\pi \hbar} L < 0, \quad (12.100)$$

$$p_{n_{max}} = +\sqrt{2mE} = \frac{\pi \hbar}{L} n_{max} \quad \Leftrightarrow \quad n_{max} = \frac{+\sqrt{2mE}}{\pi \hbar} L > 0. \quad (12.101)$$

Die Anzahl der Impulsquantenzustände bzw. der voneinander unabhängigen Impulseigenfunktionen, die das Teilchen bis zur Energie E besetzen kann, ist

$$|n_{min}| + n_{max} = 2 \cdot n_{max} = 2 \cdot \frac{L\sqrt{2mE}}{\pi \hbar} \quad (12.102)$$

und damit doppelt so groß wie die Anzahl der Energie-Quantenzustände desselben Teilchens unter denselben Bedingungen in Gleichung (12.50). Teilen wir jetzt das dem Teilchen mit der Energie E entsprechende Phasenraumvolumen $V_{PhR} = 2 \cdot L\sqrt{2mE}$ durch die Anzahl der Impuls-Quantenzustände, so resultiert ein Phasenraumvolumen, das nur halb so groß ist wie das im Abschnitt (12.2.1) definierte Volumen der zweidimensionalen Phasenraumzelle:

$$\frac{V_{PhR}}{2 \cdot \frac{L\sqrt{2mE}}{\pi \hbar}} = \frac{2 \cdot L\sqrt{2mE}}{2 \cdot \frac{L\sqrt{2mE}}{\pi \hbar}} = \pi \hbar. \quad (12.103)$$

¹¹Im klassischen Sinn ist die kinetische Energie E des Teilchens gleich der *konstanten* inneren Energie des abgeschlossenen Systems „unendlich hoher Potentialtopf“ unter der Voraussetzung, dass sich das Teilchen innerhalb des Systems frei bewegt, also keine potentielle Energie besitzt.

Das „richtige“ Volumen $2\pi\hbar$ der zweidimensionalen Phasenraumzelle ergibt sich, wenn wir nur die Hälfte der Impulsquantenzahlen, z. B. nur die positiven Quantenzahlen n , oder nur die positiven Impulse p_n berücksichtigen. Unter denselben Bedingungen

$$E = \frac{p_{n_{max}}^2}{2m} \Leftrightarrow p_{n_{max}} = \sqrt{2mE}, \quad n_{max} = \frac{\sqrt{2mE}}{\pi\hbar} L,$$

wie im Abschnitt 12.2.1 muss die Anzahl der zu berücksichtigenden Impulsquantenzustände gleich sein der Anzahl der zu berücksichtigenden Energiequantenzustände, um dasselbe („richtige“) Volumen der Phasenraumzelle zu erhalten. Für die Energiequantenzustände hatten wir aber nur positive Quantenzahlen bzw. nur die Impulse p_n der positiven p_x -Halbachse zugelassen.

Betrachten wir abschließend den Impuls eines Teilchens im *kubischen* Potentialkasten mit der Kantenlänge L . Die Kanten des Kastens sollen parallel zu den Ortskoordinatenachsen x , y und z verlaufen und seine Wände seien für das Teilchen undurchlässig. Das Teilchen bewegt sich also im 6-dimensionalen Phasenraum und besitzt wegen

$$L = n_i \cdot \frac{\lambda_i}{2} \Leftrightarrow \lambda_i = \frac{2L}{n_i}, \quad i \in \{x, y, z\} \quad (12.104)$$

die Impulsquantenzustände

$$\vec{p}_n = (p_{xn}, p_{yn}, p_{zn}) = \left(\frac{\pi\hbar}{L} n_x, \frac{\pi\hbar}{L} n_y, \frac{\pi\hbar}{L} n_z \right) \quad (12.105)$$

$$\vec{p}_n = \frac{\pi\hbar}{L} (n_x, n_y, n_z), \quad n_i = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \dots \quad (12.106)$$

Der Abstand zwischen diesen Quantenzuständen im Impulsraum beträgt in jeder Achsenrichtung

$$\Delta p_{in} = p_{i(n+1)} - p_{in} = \frac{\pi\hbar}{L} (n_i + 1) - \frac{\pi\hbar}{L} n_i = \frac{\pi\hbar}{L}, \quad (12.107)$$

sodass die den Quantenzuständen zugeordneten Punkte im Impulsraum ein primitives *kubisches* Gitter bilden. Wenn wir jetzt dem Teilchen wieder eine bestimmte kinetische Energie

$$E = \frac{\vec{p}_n^2}{2m} = \frac{p_{xn}^2 + p_{yn}^2 + p_{zn}^2}{2m} = \frac{p_{n_{max}}^2}{2m} \quad (12.108)$$

zuordnen, dann liegen alle möglichen Impulsquantenzustände mit $0 < p_n \leq p_{n_{max}}$ in einer Impulsraumkugel mit dem Radius $R = p_{n_{max}} = \sqrt{2mE}$ bzw. in den drei positiven Achsenrichtungen jeweils mit dem Radius

$$R = p_{in_{max}} = \sqrt{2mE} = \frac{\pi\hbar}{L} n_{i_{max}} \quad (12.109)$$

$$\Rightarrow n_{i_{max}} = \frac{\sqrt{2mE}}{\pi\hbar} L. \quad (12.110)$$

Das Volumen dieser Impulsraumkugel beträgt

$$\frac{4\pi}{3} R^3 = \frac{4\pi}{3} (2mE)^{\frac{3}{2}}, \quad (12.111)$$

das Phasenraumvolumen für das Teilchen

$$V_{PhR} = V \cdot \frac{4\pi}{3} (2mE)^{\frac{3}{2}} \quad (12.112)$$

und die Anzahl der Impulsquantenzustände, die das Teilchen besetzen kann, ist

$$\frac{4\pi}{3} n_{i\max}^3 = \frac{4\pi}{3} \frac{(2mE)^{\frac{3}{2}}}{(\pi\hbar)^3} L^3 = \frac{V}{(\pi\hbar)^3} \cdot \frac{4\pi}{3} (2mE)^{\frac{3}{2}}. \quad (12.113)$$

Bei der Berechnung des „richtigen“ Volumens der 6-dimensionalen Phasenraumzelle berücksichtigen wir wieder nur die positiven Impulsquantenzahlen n_i bzw. nur die positiven Halbachsen der Impulskomponenten. Es ist also nur die Anzahl

$$\omega = \frac{1}{8} \cdot \frac{V}{(\pi\hbar)^3} \cdot \frac{4\pi}{3} (2mE)^{\frac{3}{2}} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \frac{4\pi}{3} (2mE)^{\frac{3}{2}} \quad (12.114)$$

der Impulsquantenzustände des rein positiven Oktanten der Impulsraumkugel zu berücksichtigen. Auch wenn wir hier vom Impulsoperator ausgehen und nicht vom Hamilton-Operator, ist durch den Faktor 1/8 das Volumen der 6-dimensionalen Phasenraumzelle für ein Teilchen im 3-dimensionalen Potentialtopf in Übereinstimmung mit (12.82)

$$\frac{V_{PhR}}{\omega} = \frac{V \cdot \frac{4\pi}{3} (2mE)^{\frac{3}{2}}}{\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \frac{4\pi}{3} (2mE)^{\frac{3}{2}}} = (2\pi\hbar)^3. \quad (12.115)$$

Zusammenfassend stellen wir fest:

Das Volumen einer Phasenraumzelle ist definiert durch den Quotienten aus dem Phasenraumvolumen und der Anzahl der Energiequantenzustände (zum Hamilton-Operator) im zugehörigen Impulsraum. Weil die Impulsquantenzustände quadratisch in die Energiequantenzustände eingehen und die Energiequantenzustände somit unabhängig vom Vorzeichen der Impulskomponenten sind, wird z.B. im Fall des 3-dimensionalen Impulsraums jeder Energiequantenzustand von acht Impulsquantenzuständen repräsentiert entsprechend den acht Vorzeichenkombinationen

$$\begin{aligned} & (+ + +), (+ + -), (+ - +), (+ - -), \\ & (- + +), (- + -), (- - +), (- - -) \end{aligned}$$

der drei Komponenten p_x , p_y und p_z . Wenn man bei der Herleitung des Volumens der Phasenraumzelle von den Impulsquantenzuständen ausgeht, sind deshalb nur die positiven Impulsquantenzahlen n_i bzw. nur die Impulse \vec{p}_n des rein positiven Sektors des Impulsraums zu berücksichtigen. Die Anzahl der Impulsquantenzustände des *gesamten* Impulsraums ist folglich mit einem bestimmten Faktor zu versehen, um die Anzahl der Energiequantenzustände zu erhalten. Dieser Faktor beträgt

- im Fall des 1-dimensionalen Impulsraums (1 Teilchen im 1-dimensionalen Potentialtopf)

$$\frac{1}{2},$$

- im Fall des 3-dimensionalen Impulsraums (1 Teilchen im 3-dimensionalen Potentialtopf)

$$\left(\frac{1}{2}\right)^3 = \frac{1}{8}$$

- und im allgemeinen Fall des $3N$ -dimensionalen Impulsraums (N Teilchen im 3-dimensionalen Potentialtopf)

$$\left(\frac{1}{2}\right)^{3N} = \left(\frac{1}{8}\right)^N .$$

Das Volumen der Phasenraumzelle bezieht sich *nicht* auf die Beträge p_n der Impulsquantenzustände \vec{p}_n , auch wenn die p_n unabhängig von den Vorzeichen der Impulskomponenten sind. Im Impulsraums liegen die p_n nämlich auf nur n_{max} entsprechenden p_n -Kugelflächen, die wiederum der Energie $E_n = p_n^2/2m$ entsprechen. Wegen der Entartung der Energieniveaus E_n in mehrdimensionalen Impulsräumen gibt es dort mehr Energiequantenzustände als die n_{max} Kugelflächen. Einfacher gesagt, es gibt nur n_{max} Impulsbeträge (p_n -Kugelflächen), aber wegen der Entartung der Energiequantenzustände $E_n = \vec{p}_n^2/2m = p_n^2/2m$ gibt es mehr als n_{max} Impulsquantenzustände \vec{p}_n .

12.3 Anmerkung zur korrekten Boltzmann-Abzählung $1/N!$

(Siehe auch:

Wolfgang Göpel und Hans-Dieter Wiemhöfer, Statistische Thermodynamik, Hochschul-Taschenbuch, Spektrum-Verlag, Kapitel 3.2, Seite 101.)

1. Unterscheidbare Teilchen (mikrokanonisch):

Die Teilchen seien lokalisiert und deshalb unterscheidbar wie z. B. in einem Festkörper. In diesem Fall gilt *exakt* $\tilde{Z} = z^N$.

Jedem der N Teilchen stehen z Quantenzustände zur Verfügung. Alle z Quantenzustände aller N Teilchen werden miteinander zu verschiedenen Mikrozuständen kombiniert, natürlich auch gleiche Quantenzustände verschiedener Teilchen. Kombinationen gleicher Quantenzustände verschiedener Teilchen zählen aber als verschiedene Mikrozustände, weil die Teilchen unterscheidbar sind.

2. Nicht unterscheidbare Teilchen (mikrokanonisch):

Die Teilchen seien nicht lokalisiert und strukturlos wie z. B. im Modell des idealen Gases. Die Teilchen sollen deshalb nicht unterscheidbar sein.¹²

Die Teilchenkombinationen gleicher Quantenzustände „verschiedener“ Teilchen können jetzt nicht mehr unterschieden werden und liefern jeweils denselben Mikrozustand. Anders gesagt, weil die Teilchen nicht unterscheidbar sind, sieht

¹²Erläuterungen zur grundsätzlichen Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen als ein Postulat der Quantenmechanik findet man z. B. in Wolfgang Nolting, Grundkurs Theoretische Physik 5/2, Quantenmechanik – Methoden und Anwendungen, 6. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2006, Seite 250 bis Seite 253.

jede Besetzung eines Energieniveaus mit einer bestimmten Teilchenzahl gleich aus und es gibt immer nur *eine* Möglichkeit, ein Energieniveau mit einer bestimmten Anzahl von Teilchen zu besetzen. Angenommen unser System aus N nicht unterscheidbaren Teilchen liefert auf diese Weise $Z = \zeta^N$ Mikrozustände r . Dafür schreiben wir:

$$\sum_{r=1}^{\zeta^N} 1 = \underbrace{1 + 1 + \cdots + 1}_{\zeta^N \text{ Summanden}} = \zeta^N = Z, \quad (12.116)$$

wobei jeder Summand 1 für eine Kombination bzw. einen Mikrozustand steht.

Wenn jetzt die gleichen Teilchen plötzlich unterscheidbar würden, lieferte jeder Mikrozustand r aus N Teilchen $N!$ Permutationen bzw. Mikrozustände. Das ergäbe

$$\tilde{Z} = \sum_{r=1}^{\zeta^N} N! = \underbrace{N! + N! + \cdots + N!}_{\zeta^N \text{ Summanden}} = \underbrace{\zeta^N}_Z \cdot N! = N! \cdot Z = z^N \quad (12.117)$$

Mikrozustände aus unterscheidbaren Teilchen. $z^N = \tilde{Z}$ ist dann gleich der unter 1. (siehe oben) ermittelten Zustandssumme für unterscheidbare Teilchen. Die $N!$ Permutationen wären in unserem Beispiel unter 1. räumliche Permutationen, weil die Teilchen wegen ihrer Ortsständigkeit unterscheidbar sind.

Wie wir sehen, erhält man die Zustandssumme von Systemen aus nicht unterscheidbaren Teilchen, indem man die Zustandssumme von Systemen aus unterscheidbaren Teilchen (Gl. 12.117) durch $N!$ dividiert. Es resultiert für nicht unterscheidbare Teilchen die Zustandssumme

$$Z = \frac{1}{N!} \cdot z^N \quad (12.118)$$

mit der sog. *korrekten Boltzmann-Abzählung* $1/N!$.

Wie sich die korrekte Boltzmann-Abzählung $1/N!$ auf die Anzahl der Kombinationsmöglichkeiten von Besetzungen der Energieniveaus in einem System auswirkt, werden wir an zwei einfachen Beispielen veranschaulichen. Wenn wir von einem idealen N -Teilchensystem ausgehen, können wir auf jedes der N Teilchen das Modell des kubischen Potentialtopfs anwenden. In ihm steigt der Entartungsgrad g_i der Energieniveaus ε_i bei zunehmender Systemenergie. Anders gesagt, mit ansteigender Systemenergie E nehmen sowohl Anzahl als auch Anteil der Energieniveaus zu, die von mehreren Teilchen besetzt werden können.¹³ Sind die Teilchen eines Systems ortständig, wie z. B. in einem Festkörper, so sind sie stets unterscheidbar. In einem Gas hingegen sollen die Teilchen bzw. Moleküle nicht unterscheidbar sein. Wir gehen im Folgenden davon aus, dass die Teilchenanzahl in den Energieniveaus nicht beschränkt ist.

Beginnen wir also mit dem einfachsten Beispiel, dem idealen 2-Teilchensystem gemäß $N = 2$, und greifen uns zwei Energieniveaus heraus. Die zwei unterscheidbaren

¹³Nur im Modell des eindimensionalen Potentialtopfs, das auf dreidimensional ausgedehnte Systeme natürlich nicht zutrifft, gibt es keine entarteten Energieniveaus, d. h., alle Niveaus besitzen den Entartungsgrad $g = 1$.

Teilchen a und b des Systems können mit den beiden Energieniveaus 1 (Index 1) und 2 (Index 2) die folgenden Kombinationen bilden:

$$\begin{array}{ccc}
 - - & - - & - b_2 \\
 a_1 - & a_1 - b_1 - & a_1 - - b_2 \\
 - a_2 & - a_2 b_1 - & - a_2 - b_2
 \end{array} \quad (12.119)$$

Bei Unterscheidbarkeit der Teilchen erhalten wir $M = 9$ Kombinationsmöglichkeiten.

Jetzt sollen die Teilchen nicht unterscheidbar sein. Dann gilt für die drei verschiedenen Besetzungen der beiden Energieniveaus

$$\begin{array}{l}
 - - \equiv A , \\
 a_1 - \equiv b_1 - \equiv B , \\
 - a_2 \equiv - b_2 \equiv C .
 \end{array} \quad (12.120)$$

Damit erhält (12.119) die Form

$$\begin{array}{ccc}
 AA & AB & AC \\
 BA & BB & BC \\
 CA & CB & CC
 \end{array} \quad (12.121)$$

Wir ordnen jeden Eintrag für sich alphabetisch und erhalten schließlich

$$\begin{array}{ccc}
 AA & AB & AC \\
 AB & BB & BC \\
 AC & BC & CC
 \end{array} \quad (12.122)$$

Wie man sieht, fallen alle Elemente außerhalb der Hauptdiagonalen paarweise zusammen, sodass wir $\tilde{M} = 6$ Kombinationsmöglichkeiten erhalten, wenn die Teilchen nicht unterscheidbar sind. Dies ist aber gleich der Anzahl der Zweierkombinationen (gemäß $k = 2$) mit Wiederholung aus der Menge der drei Elemente A, B, C (gemäß $n = 3$):

$$\frac{(k + n - 1)!}{k!(n - 1)!} = \frac{(2 + 3 - 1)!}{2! \cdot (3 - 1)!} = \frac{24}{2 \cdot 2} = 6 . \quad (12.123)$$

Bei Multiplikation von M mit der korrekten Boltzmann-Abzählung

$$\frac{1}{N!} = \frac{1}{2!} = \frac{1}{2} = 0,5$$

hätten wir nicht 6 sondern nur 4,5 Kombinationsmöglichkeiten erhalten. $N!$ ist also in diesem Fall um den Faktor $1,3$ zu groß bzw. die korrekte Boltzmann-Abzählung um den Faktor 0,75 zu klein.

Jetzt betrachten wir ein ideales 3-Teilchensystem mit den Teilchen a, b und c gemäß $N = 3$. Wie zuvor greifen wir wieder die beiden Energieniveaus 1 und 2 heraus und bilden schließlich in analoger Weise alle zugänglichen Dreierkombinationen aus den drei Besetzungsvarianten, also aus den drei folgenden Elementen:

$$\begin{array}{l}
 - - \equiv A , \\
 a_1 - \equiv b_1 - \equiv c_1 - \equiv B , \\
 - a_2 \equiv - b_2 \equiv - c_2 \equiv C .
 \end{array} \quad (12.124)$$

Weil die Reihenfolge der Elemente in den Kombinationen keine Rolle spielt, erhalten wir aus den ursprünglich $M = 27$ nur die folgenden $\bar{M} = 10$ Kombinationsmöglichkeiten:

$$\begin{array}{cccccc} AAA & AAB & AAC & ABB & ABC & ACC \\ BBB & & BBC & & & BCC \\ CCC & & & & & \end{array} \quad (12.125)$$

Dies ist gleich der Anzahl der Dreierkombinationen (gemäß $k = 3$) mit Wiederholung aus der Menge der drei Elemente A, B, C (gemäß $n = 3$):

$$\frac{(k+n-1)!}{k!(n-1)!} = \frac{(3+3-1)!}{3!(3-1)!} = \frac{120}{6 \cdot 2} = 10. \quad (12.126)$$

Bei Multiplikation von M mit der korrekten Boltzmann-Abzählung

$$\frac{1}{N!} = \frac{1}{3!} = \frac{1}{6} = 0,1\bar{6}$$

hätten wir aber nicht 10 sondern nur 4,5 Kombinationsmöglichkeiten erhalten. $N!$ ist in diesem Fall sogar um den Faktor $2, \bar{2}$ zu groß bzw. die korrekte Boltzmann-Abzählung sogar um den Faktor $0,45$ zu klein.

Wenn aber die korrekte Boltzmann-Abzählung $1/N!$ zu klein ist, dann ist allgemein auch die Zustandssumme $Z = \frac{1}{N!} \cdot z^N$ für Systeme aus nicht unterscheidbaren Teilchen prinzipiell zu klein. Sie ist nur dann eine gute Näherung, wenn der Entartungsgrad g_i bzw. der Anteil der Mehrfachbesetzungen der Energieniveaus ε_i klein ist im Vergleich zur Gesamtanzahl der Quantenzustände bzw. Energieniveaus des Systems. Das ist insbesondere dann der Fall, wenn die Einteilchenzustandssumme z viel größer ist als die Teilchenzahl N des Systems, also bei $z \gg N$. Dann liegen die Energieniveaus sehr dicht beieinander, sodass man das Energiespektrum wie ein Kontinuum behandeln kann.

Wir stellen fest:

Bei der Anwendung der korrekten Boltzmann-Abzählung $1/N!$ gehen wir davon aus, dass *alle* N Teilchen eines Systems identisch und somit grundsätzlich nicht unterscheidbar sind. Die korrekte Boltzmann-Abzählung $1/N!$ ist kleiner als der Faktor, der nach dem Zusammenfallen ursprünglich unterscheidbarer in nicht unterscheidbare Teilchenkombinationen resultiert. Dennoch ist die korrekte Boltzmann-Abzählung eine gute Näherung für Systeme mit großer Zustandssumme (großem Volumen, hoher Energie, hoher Temperatur) aber kleiner Teilchenzahl N . In der Quantenmechanik gibt es die Boltzmann-Verteilung und somit auch die korrekte Boltzmann-Abzählung nicht, sondern nur entweder die Fermi- oder die Bose-Verteilung. Aber für $E \rightarrow \infty$ oder wenn die mittlere Besetzungszahl $\bar{n} \ll 1$ ist, gehen sowohl die Fermi- als auch die Bose-Verteilung über in die Boltzmann-Verteilung.

12.4 Zustandsdichte des mikrokanonischen 1-Teilchen-Systems

Unter der Zustandsdichte versteht man die Anzahl von Quantenzuständen pro Energieeinheit in einem mikrokanonischen System. Die Zustandsdichte ist ein mikrokanonisches Problem.

Wir gehen aus von (12.12), der mikrokanonischen Zustandssumme ω des idealen Gases bestehend aus einem Teilchen mit der Energie $E = \varepsilon$, und erhalten mit $n_{max} = \frac{L}{\pi\hbar}(2m\varepsilon)^{\frac{1}{2}}$

$$\omega(\varepsilon_{max}) = \left(\frac{1}{2}\right)^3 \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot n_{max}^3 \Rightarrow \quad (12.127)$$

$$= \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot \left[\frac{L}{\pi\hbar}(2m\varepsilon)^{\frac{1}{2}}\right]^3 \quad (12.128)$$

$$\omega(\varepsilon, V) = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot (2m)^{\frac{3}{2}} \cdot \varepsilon^{\frac{3}{2}}. \quad (12.129)$$

Die Zustandsdichte g des mikrokanonischen 1-Teilchen-Systems ist

$$g(\varepsilon) = \frac{d\omega}{d\varepsilon} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 2\pi \cdot (2m)^{\frac{3}{2}} \cdot \varepsilon^{\frac{1}{2}}. \quad (12.130)$$

13 Kanonische Ensembles

13.1 Kanonische Zustandssumme allgemein

(T. Fließbach, Statistische Physik, 4. Aufl., Spektrum, Seite 66 und folgende)
Ergänzungen zu diesem Abschnitt findet man insbesondere im Abschnitt 15.

Die Plausibilisierung der kanonischen Zustandssumme in der allgemeinen Form soll anhand eines Modells erfolgen. Gegeben seien ein kleines System A mit N_A Teilchen und der inneren Energie E_A und ein vergleichsweise sehr viel größeres System B als nahezu unbegrenztes Wärmeenergieservoir mit einer Teilchenanzahl von $N_B \gg N_A$ sowie der inneren Energie $E_B \gg E_A$. A und B sollen so miteinander in Kontakt stehen, dass nur ein Wärmeenergieaustausch aber kein Teilchenaustausch stattfinden kann. Weiterhin sollen sich die Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Es hat sich dann durch den Wärmeenergieaustausch der wahrscheinlichste Zustand eingestellt bzw. die Energie so aufgeteilt, dass die Anzahl der zugänglichen Mikrozustände maximal ist. Unter dem ständig stattfindenden Energieaustausch hat sich also im Gleichgewicht die Energie des kleinen Systems A auf den Mittelwert $E_A = \overline{E_A}$ eingestellt, so dass

$$E_A + E_B = \overline{E_A} + (E - \overline{E_A}) = E(A + B) = \text{const} , \quad E_B = E - E_A . \quad (13.1)$$

$\overline{E_A}$ ist die im thermodynamischen Gleichgewicht in Erscheinung tretende und messbare, also makroskopische Größe im System A .

Die mikrokanonischen Zustandssummen der Systeme sind $\Omega_A(E_A)$ für A , $\Omega_B(E_B) = \Omega_B(E - E_A)$ bzw. $\Omega_B(E - E_A)$ für B und $\Omega(E)$ für das Gesamtsystem $A + B$. Abhängig von der mikroskopischen bzw. statistischen Aufteilung der Gesamtenergie auf die Teilsysteme erhält man im thermodynamischen Gleichgewicht die Wahrscheinlichkeit für die Existenz des Systems A mit der Energie E_A durch

$$P(E_A) = \frac{\Omega_A(E_A) \cdot \Omega_B(E - E_A)}{\Omega(E)} , \quad (13.2)$$

wobei $\Omega_A(E_A) \cdot \Omega_B(E - E_A)$ die Anzahl der Mikrozustände des Gesamtsystems bei einer *Energieaufteilung* gemäß $E_A + E_B = E$ im thermodynamischen Gleichgewicht ist. Es gilt immer $\Omega_A(E_A) \cdot \Omega_B(E - E_A) < \Omega(E)$, weil $\Omega(E)$ die Summe der Mikrozustände des Gesamtsystems über *alle möglichen Energieverteilungen* auf A und B ist.

Mit der Konstanten $1/\Omega(E) = C$ schreiben wir für die Gleichung (13.2)

$$P(E_A) = C \cdot \Omega_A(E_A) \cdot \Omega_B(E - E_A) \Rightarrow \quad (13.3)$$

$$\ln P(E_A) = \ln C + \ln \Omega_A(E_A) + \ln \underbrace{\Omega_B(E - E_A)}_{E_B} \quad (13.4)$$

und setzen die Ableitung nach E_A für das thermodynamische Gleichgewicht gleich

Null:

$$\frac{\partial}{\partial E_A} \ln P(E_A) = \underbrace{\frac{\partial \ln \Omega_A(E_A)}{\partial E_A}}_{\beta_A} + \underbrace{\frac{\partial \ln \Omega_B(E_B)}{\partial E_B}}_{\beta_B} \cdot \underbrace{\frac{\partial (E - E_A)}{\partial E_A}}_{=-1} \quad (13.5)$$

$$= \beta_A - \beta_B \stackrel{!}{=} 0. \quad (13.6)$$

Mit der Temperatur T kann man β als $\frac{1}{k_B \cdot T}$ identifizieren.¹ Damit erhalten wir aus Gleichung (13.6)

$$\beta_A = \beta_B = \beta \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{k_B T_A} = \frac{1}{k_B T_B} = \frac{1}{k_B T} \quad \Rightarrow \quad T_A = T_B = T. \quad (13.7)$$

Wir stellen fest:

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Temperatur in den Teilsystemen gleich.

Weil wir jetzt die Wahrscheinlichkeit P_r eines Mikrozustands bzw. statistisch möglichen Zustands r von A berechnen werden, benennen wir E_A wie allgemein üblich in E_r um. Die Gleichung (13.2) schreiben wir dann in der Form

$$P(E_r) = \frac{\Omega_A(E_r) \cdot \Omega_B(E - E_r)}{\Omega(E)}. \quad (13.8)$$

Der Index r kennzeichnet die verschiedenen möglichen Mikrozustände r von A im Gleichgewicht. Wie man in den Abbildungen 15.1 und 15.2 erkennt, hat die Wahrscheinlichkeitsfunktion $P(E_A)$ im Punkt des Mittelwerts $E_A = \overline{E_A} = \overline{E_r}$ ihr Maximum.

Weil im thermodynamischen Gleichgewicht alle (statistisch möglichen) Mikrozustände des Gesamtsystems $A + B$ die gleiche Wahrscheinlichkeit besitzen, erhält man die Wahrscheinlichkeit P_r für *einen* Mikrozustand bei der Energieaufteilung E_r in A und $E - E_r$ in B aus Gleichung (13.8) wie folgt:

$$P_r = \frac{P(E_r)}{\Omega_A(E_r)} = \frac{\Omega_B(E - E_r)}{\Omega(E)}. \quad (13.9)$$

Wir erhalten also die Wahrscheinlichkeit *eines* Mikrozustands r mit der Energie E_r in A , indem wir die Wahrscheinlichkeit $P(E_r)$ für diese Energieaufteilung im Gesamtsystem durch die Anzahl der für diese Energie E_r in A zugänglichen Mikrozustände teilen.

In Analogie zur Darstellung im Kapitel 2 führen wir jetzt die Taylor-Entwicklung von $\ln \Omega_B(E - E_r) = \ln \Omega_B(E_B)$ nach E_r an der Stelle $E_r = 0$ bzw. $E_B = E$ bis zur

¹Boltzmann-Konstante $k_B = 1,380\,658 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

ersten Ordnung durch:

$$\begin{aligned}
& \ln \Omega_B(E - E_r) \\
& \approx \ln \Omega_B(E) + \left[\frac{\partial}{\partial E_r} \ln \Omega_B(E - E_r) \right]_{E_r=0} \cdot E_r \\
& \approx \ln \Omega_B(E) + \left[\frac{\partial \ln \Omega_B(E_B)}{\partial E_B} \cdot \frac{d(E - E_r)}{dE_r} \right]_{E_B=E} \cdot E_r \\
& \approx \ln \Omega_B(E) + \left[\frac{\partial \ln \Omega_B(E_B)}{\partial E_B} \cdot (-1) \right]_E \cdot E_r \\
& \approx \ln \Omega_B(E) - \left[\frac{\partial \ln \Omega_B(E_B)}{\partial E_B} \right]_E \cdot E_r . \tag{13.10}
\end{aligned}$$

Weil B im Vergleich zu A ein nahezu unbegrenztes Energiereservoir ist, führen Energieänderungen im kleinen System A nicht zu nennenswerten Temperaturänderungen in B . Deshalb dürfen wir, ohne einen wesentlichen Fehler zu begehen, in Gleichung (13.10) den Term $\left. \frac{\partial \ln \Omega_B(E_B)}{\partial E_B} \right|_E$ wie in Gleichung (13.5) durch β ersetzen, auch wenn in Gleichung (13.5) die Ableitung nicht an der Stelle $E_B = E$ genommen wurde. Somit erhalten wir aus Gleichung (13.10)

$$\ln \Omega_B(E - E_r) = \ln \Omega_B(E) - \beta \cdot E_r \quad \Rightarrow \tag{13.11}$$

$$\Omega_B(E - E_r) = \Omega_B(E) \cdot e^{-\beta \cdot E_r} . \tag{13.12}$$

Dieses Ergebnis in die Gleichung (13.9) eingesetzt liefert

$$P_r = \frac{\Omega_B(E) \cdot e^{-\beta \cdot E_r}}{\Omega(E)} . \tag{13.13}$$

Wegen des ständigen Wärmeaustausches im kanonischen System sind makroskopisch nicht feststellbare mikroskopische Fluktuationen der Energieaufteilung zwischen den Systemen um den Gleichgewichtszustand möglich. Je größer dabei die Abweichung der Mikrozustände im System A vom Gleichgewicht ist, desto kleiner ist die Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens. Für kanonische Systeme lassen wir deshalb bei statistischer Betrachtung im System A alle Energien $0 \leq E_r \leq E$ zu.

Unter Berücksichtigung aller möglichen Energieaufteilungen des Gesamtsystems gilt

$$\sum_{E_r=0}^E P(E_r) = 1 . \tag{13.14}$$

Mit

$$P(E_r) = \Omega_A(E_r) \cdot P_r = \left. \sum_{r=1}^{\Omega_A(E_r)} P_r \right|_{E_r} , \tag{13.15}$$

resultierend aus Gleichung (13.9), muss wie in Gleichung (13.14) für die Summe der Wahrscheinlichkeiten *aller* möglichen Mikrozustände r im kleinen System A gelten:

$$\sum_{E_r=0}^E \left(\left. \sum_{r=1}^{\Omega_A(E_r)} P_r \right|_{E_r} \right) = \sum_r P_r \Big|_{E_r=0}^E = 1 = \sum_r \underbrace{\frac{\Omega_B(E)}{\Omega(E)}}_{\frac{1}{Z_k}} \cdot e^{-\beta \cdot E_r} . \tag{13.16}$$

Weil man allgemein das System B als nahezu unbegrenztes Wärmeenergieservoir mit $E_B \rightarrow \infty$ ansieht, lassen wir auch E_r gegen Unendlich gehen und verwenden als obere Grenze $E_r = E \rightarrow \infty$.

Der Koeffizient $1/Z_k$ hängt nicht von r ab. Wir erhalten somit schließlich

$$\sum_r P_r = \frac{\sum_r e^{-\beta \cdot E_r}}{Z_k} = 1 \quad \Rightarrow \quad (13.17)$$

$$P_r = \frac{e^{-\beta \cdot E_r}}{Z_k} \quad \text{Zustandswahrscheinlichkeit,} \quad (13.18)$$

$$Z_k = \sum_r e^{-\beta \cdot E_r} \quad \text{kanonische Zustandssumme,} \quad (13.19)$$

wobei wir über die Energien E_r aller Mikrozustände r in A von $E_r = 0$ bis $E_r \rightarrow \infty$ summieren.

13.2 Was ist der Boltzmann-Faktor $e^{-\frac{E_r}{k_B \cdot T}}$?

Der Boltzmann-Faktor ist ein Postulat und lässt sich nicht herleiten sondern nur plausibilisieren.

Die Herleitung der kanonischen Zustandssumme im Abschnitt 13.1 stützt sich auf das folgende Modell:

Ein kleines System A steht so in Kontakt mit einem sehr großen System B , dass nur ein Wärmeenergieaustausch und kein Teilchenaustausch stattfinden kann. A und B sollen sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, so dass im Gesamtsystem $A + B$ überall die gleiche Temperatur T herrscht.

Wie schon im Abschnitt 13.1 hergeleitet, erhält man die statistische Wahrscheinlichkeit P_r für die Existenz *eines* Mikrozustands r mit der Energie E_r im kleinen System A wie folgt:

$$P_r = \frac{\Omega_B(E - E_r)}{\Omega(E)} = \frac{\Omega_B(E) \cdot e^{-\beta E_r}}{\Omega(E)} = \frac{1}{Z_k} \cdot e^{-\beta \cdot E_r} \propto e^{-\beta \cdot E_r}. \quad (13.20)$$

Darin sind

- $\Omega(E)$ \dots mikrokanonische Zustandssumme im Gesamtsystem,
- $\Omega_B(E - E_r)$ \dots mikrokanonische Zustandssumme im großen Teilsystem,
- $\Omega_B(E)$ \dots mikrokanonische Zustandssumme im großen Teilsystem
für den Grenzfall $E_r = 0$

und E ist die gegen unendlich gehende Energie des Gesamtsystems $A + B$.

Bei jedem Mikrozustand r von A mit der Energie E_r hat $B(E - E_r)$ $\Omega_B(E - E_r) = \Omega_B(E) \cdot e^{-\beta E_r}$ Verteilungsmöglichkeiten. Es wird demzufolge $\Omega_B(E)$ durch den Boltzmann-Faktor $e^{-\beta E_r}$ so gewichtet, dass $\Omega_B(E) \cdot e^{-\beta E_r} / \Omega(E)$ gleich $\Omega_B(E - E_r) / \Omega(E)$ und damit gleich der Wahrscheinlichkeit des betrachteten Mikrozustands r von A ist.

Die kanonische Zustandssumme $Z_k = \Omega(E) / \Omega_B(E)$ ist für ein gegebenes Gesamtsystem mit der Energie E und (im thermodynamischen Gleichgewicht) der Temperatur T eine feste Größe. $1/Z_k$ ist also nicht vom kleinen System A und folglich auch

nicht von E_r abhängig. Wie bereits in der Gleichung (13.20) gezeigt, gilt deshalb

$$P_r \propto e^{-\beta E_r}, \quad 0 < e^{-\beta E_r} \leq 1 \quad (13.21)$$

mit dem Proportionalitätsfaktor

$$\frac{1}{Z_k} = \frac{\Omega_B(E)}{\Omega(E)}, \quad 0 < \frac{1}{Z_k} \leq 1. \quad (13.22)$$

Wir stellen fest:

Der Boltzmann-Faktor $e^{-\frac{E_r}{k_B T}}$ ist die relative Wahrscheinlichkeit (das Gewicht) für das Auftreten eines Mikrozustands r im kanonischen System A mit der Energie E_r . Er gilt für das thermodynamische Gleichgewicht und demzufolge für die im Gesamtsystem einheitliche und damit für A fest vorgegebene Temperatur T .

Wir werden später noch sehen, dass analog dazu gilt:

Befinden sich N Teilchen mit $N \gg 1$ bei einer Temperatur T im thermodynamischen Gleichgewicht, so ist die Wahrscheinlichkeit $P(E)$, ein Teilchen in einem Zustand der Energie E anzutreffen, proportional zum Boltzmann-Faktor.

13.3 Kanonische Zustandssumme des idealen Gases

Wir betrachten ein ideales Gas aus N (nicht miteinander wechselwirkenden) Teilchen im vorgegebenen Volumen V und bei der Temperatur T (im thermodynamischen Gleichgewicht). Weil kein Teilchenaustausch stattfindet, ist das chemische Potential $\mu = 0$. Es werden Energieaustausch und damit die Fluktuation der Teilchenenergie von $\varepsilon_{\vec{p}} = 0$ bis $\varepsilon_{\vec{p}} \rightarrow \infty$ bzw. die Fluktuation der Systemenergie von $\varepsilon_{E_r} = 0$ bis $\varepsilon_{E_r} \rightarrow \infty$ zugelassen.

Weil zwischen den Teilchen keine Wechselwirkung stattfindet, sich die Teilchen also nicht „sehen“, steht jedem Teilchen uneingeschränkt das ganze Volumen V zur Verfügung. Da alle N Teilchen voneinander unabhängig sind, besteht unser N -Teilchen-System demzufolge aus N 1-Teilchen-Systemen im Volumen V .

Die Idee zur Bildung der kanonischen Zustandssumme ist prinzipiell die gleiche wie zur Bildung der mikrokanonischen Zustandssumme. Auch kanonisch erhält man zunächst alle Verteilungsmöglichkeiten r , indem man alle zugänglichen Impulsniveaus aller $3N$ Impulskomponenten der N Teilchen miteinander kombiniert, also das Impulsraumvolumen bildet. Allerdings laufen dabei wegen des (kanonischen) Energieaustauschs die Niveaus der $3N$ Impulskomponenten von $p \rightarrow -\infty$ bis $p \rightarrow +\infty$. Die Integration zur Bildung des Impulsraumvolumens erfolgt also über den ganzen Impulsraum, d. h. von $-\infty$ bis $+\infty$. Dies ist aber kein Problem, weil das Integral wegen der Boltzmann-Wichtung jedes Energieniveaus endlich wird bzw. konvergiert.

Beim Übergang von der „symbolischen“ diskreten Schreibweise $Z_k = \sum_r e^{-\beta E_r}$ mit den verschiedenen E_r zum Integral wird im Integranden $e^{-\beta E_r}$ nur noch E geschrieben, weil im Volumenintegral des Impulsraums *jede* Impulskomponente bis zur zugehörigen oberen Integrationsgrenze $E = \infty$ integriert wird und damit wie bei der mikrokanonischen Zustandssumme alle verschiedenen Energien E_r der Verteilungsmöglichkeiten r erfasst werden. Mit der kanonischen Zustandssumme z_k für das 1-Teilchen-System gilt also:

$$Z_k = \sum_r e^{-\beta E_r} = \frac{1}{N!} \cdot \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dp_1 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} dp_{3N} e^{-\beta E} \quad (13.23)$$

$$= \frac{1}{N!} \cdot \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} d^3 p_1 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} d^3 p_N e^{-\beta \sum_{\nu=1}^N \vec{p}_\nu^2 / 2m} \quad (13.24)$$

$$= \frac{1}{N!} \cdot \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \cdot \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} d^3 p_1 e^{-\beta \vec{p}_1^2 / 2m} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} d^3 p_N e^{-\beta \vec{p}_N^2 / 2m}}_{\text{keine Wechselwirkung} \Rightarrow \text{alle Integrale sind gleich}} \quad (13.25)$$

$$= \frac{1}{N!} \cdot \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \cdot \left[\int_{-\infty}^{+\infty} d^3 p e^{-\beta \vec{p}^2 / 2m} \right]^N \quad (13.26)$$

$$= \frac{1}{N!} \cdot \left[\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} d^3 p e^{-\beta \vec{p}^2 / 2m} \right]^N = \frac{1}{N!} \cdot z_k^N \quad (13.27)$$

weiter in Kugelkoordinaten:

$$= \frac{1}{N!} \cdot \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} (4\pi)^N \cdot \left[\int_0^\infty dp p^2 e^{-\frac{\beta}{2m} p^2} \right]^N \quad (13.28)$$

$$\text{mit } \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-ax^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}} :$$

$$= \frac{1}{N!} \cdot \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} (4\pi)^N \cdot \left[\frac{1}{4} \sqrt{\frac{(2m)^3 \cdot \pi}{\beta^3}} \right]^N \quad (13.29)$$

$$= \frac{1}{N!} \cdot \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \left[(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} \right]^N = \frac{1}{N!} V^N \left[\left(\frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{2\pi\hbar} \right)^3 \right]^N \quad (13.30)$$

und mit der thermischen Wellenlänge $\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$:

$$Z_k(T, V, N) = \sum_r e^{-\beta E_r} = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\lambda^{3N}} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N = \frac{1}{N!} z_k^N \quad (13.31)$$

13.4 Der Übergang von der diskreten Schreibweise zum Integral, Ensemblewahrscheinlichkeit

(Vergleiche mit Torsten Fließbach, Statistische Physik, Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV, 4. Aufl., Spektrum, Seite 201 bis Seite 203.)

Es ist im Folgenden darauf zu achten, dass der Koordinatenindex i von 1 bis $3N$ läuft, der Teilchenindex ν aber nur von 1 bis N . Um Verwechslungen zu vermeiden, wird hier deshalb die Notation $d\vec{x} \equiv d^3x$ bzw. $d^N\vec{x} \equiv d^{3N}x$ verwendet.

Zur Vereinfachung betrachten wir zunächst ein 1-Teilchen-System. Man kann sich nämlich das System eines idealen Gases wegen der fehlenden Wechselwirkung zwischen seinen Teilchen aus 1-Teilchen-Systemen zusammengesetzt vorstellen. Die 1-Teilchen-Energie bezeichnen wir mit

$$\varepsilon_{\vec{p}} = \vec{p}^2/2m = p_x^2/2m + p_y^2/2m + p_z^2/2m.$$

Jedes aus *einer* Impulskomponente resultierende und zugängliche Energieniveau mit dem Laufindex n entspricht einer Verteilungsmöglichkeit bzw. einem Mikrozustand r .

Wir vereinfachen weiter, indem wir nur eine Impulskomponente verwenden und die beiden anderen unterdrücken. Im Volumen $V = L^3$ gelte also allein für die Impulskomponente $p_x = p$ mit $r = n \in \mathbb{N}$, $n \neq 0$:

$$\begin{aligned} L &= n \cdot \frac{\lambda_n}{2}, & k_n &= \frac{2\pi}{\lambda_n} = \frac{p_n}{\hbar} & \Leftrightarrow & \lambda_n = \frac{2\pi\hbar}{p_n} & \Rightarrow \\ L &= n \cdot \frac{2\pi\hbar}{2p_n} & & \Leftrightarrow & & & \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n = \frac{L}{\pi\hbar} p_n &\Rightarrow \Delta n = n - (n-1) = 1 = \frac{L}{\pi\hbar} \Delta p_n \quad \text{mit} \\ \Delta p_n &= p_n - p_{n-1}, \\ \Rightarrow dn &= \frac{L}{\pi\hbar} dp, \quad \int_{n-1}^n dn = 1 = \int_{p_{n-1}}^{p_n} \frac{L}{\pi\hbar} dp \end{aligned} \quad (13.32)$$

Auf diese Beziehungen werden wir in den folgenden beiden Abschnitten zurückgreifen.

Mikrokanonische Zustandssumme:

Allgemein gilt für die mikrokanonische Zustandssumme eines N -Teilchensystems

$$\Omega = \sum_r 1 = \frac{1}{N!} \cdot \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \cdot \underbrace{\int dx_1 \cdots \int dx_{3N}}_{\text{Ortsraumvolumen } V^N} \cdot \underbrace{\int dp_1 \cdots \int dp_{3N}}_{\text{Impulsraumvolumen}} \quad (13.33)$$

$$= \frac{1}{N!} \cdot \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \cdot \underbrace{\int dp_1 \cdots \int dp_{3N}}_{\text{Impulsraumvolumen}} \quad (13.34)$$

Für die mikrokanonische Zustandssumme des auf eine Impulskomponente reduzierten 1-Teilchen-Systems gilt
in *diskreter Darstellung*:

$$\omega = \sum_r 1 = \sum_{n=1}^{n_{max}} \frac{L}{\pi\hbar} \cdot \Delta p_n = \sum_{n=1}^{n_{max}} \Delta n = \sum_r 1, \quad (13.35)$$

in *Integraldarstellung*:

$$\omega = \frac{L}{2\pi\hbar} \int_{-p_{max}}^{+p_{max}} dp = \frac{1}{2} \int_{-p_{max}}^{+p_{max}} \frac{L}{\pi\hbar} dp = \int_0^{p_{max}} \frac{L}{\pi\hbar} dp \quad (13.36)$$

$$= \int_0^{n_{max}} dn = \sum_{n=1}^{n_{max}} \Delta n = \sum_r 1. \quad (13.37)$$

Dabei ist der Faktor 1/2 bei der Integration über den gesamten Impulsraum, also von $-p_{max}$ bis $+p_{max}$, zu beachten. Außerdem ist $n = 1$ der kleinste Laufindex unter der Summe, denn

$$\int_0^1 dn = 1 = \sum_{n=1}^1 \Delta n = 1 - (1 - 1). \quad (13.38)$$

Kanonische Zustandssumme:

Allgemein gilt für die kanonische Zustandssumme eines N -Teilchensystems

$$\begin{aligned} Z_k &= \sum_r e^{-\beta E_r} = \sum_r e^{-\beta \sum_{\nu=1}^N \vec{p}_{\nu,r}^2 / (2m)} \\ &= \frac{1}{N!} \cdot \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{p}_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{p}_N \cdot e^{-\beta \sum_{\nu=1}^N \vec{p}_{\nu}^2 / (2m)}. \end{aligned} \quad (13.39)$$

Für die kanonische Zustandssumme des auf eine Impulskomponente reduzierten 1-Teilchen-Systems gilt

in *diskreter Darstellung*:

$$z_k = \sum_r e^{-\beta \varepsilon_r}, \quad (13.40)$$

in *Integraldarstellung*:

$$\begin{aligned} z_k &= \frac{L}{2\pi\hbar} \int_{-p_{max}}^{+p_{max}} dp \cdot e^{-\beta p^2 / (2m)} = \int_0^{p_{max}} \frac{L}{\pi\hbar} dp \cdot e^{-\beta p^2 / (2m)} \\ &= \lim_{\Delta p_n \rightarrow 0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{L}{\pi\hbar} \Delta p_n \cdot e^{-\beta p_n^2 / (2m)} = \sum_{n=1}^{\infty} \Delta n \cdot e^{-\beta p_n^2 / (2m)} \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta p_n^2 / (2m)} = \sum_r e^{-\beta p_r^2 / (2m)} = \sum_r e^{-\beta \varepsilon_r}. \end{aligned} \quad (13.41)$$

Synopsis, Ableitung der Ensemblewahrscheinlichkeit:

Zusammenfassend wird jetzt der Übergang von der diskreten zur Integralschreibweise für *klassische* Systeme an einigen anwendungsrelevanten Beispielen gezeigt. Schließlich werden wir die Wahrscheinlichkeit und die Wahrscheinlichkeitsdichte von klassischen Ensembles (Systemen) als Funktion des Teilchenimpulses aus der Wahrscheinlichkeit P_r der Mikrozustände r ableiten.

Wir beginnen mit Betrachtung von klassischen N -Teilchen-Systemen, die dem $6N$ -dimensionalen Phasenraum entsprechen.

- Allgemein und *ohne* korrekte Boltzmann-Abzählung gilt für den $6N$ -dimensionalen Phasenraum

$$\sum_r (\dots) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int dx_1 \cdots \int dx_{3N} \cdot \int dp_1 \cdots \int dp_{3N} (\dots), \quad (13.42)$$

$$\sum_r (\dots) = \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int dp_1 \cdots \int dp_{3N} (\dots). \quad (13.43)$$

- Für die mikrokanonische Zustandssumme eines idealen Gases aus N Teilchen gilt mit der korrekten Boltzmann-Abzählung $1/N!$

$$\Omega = \sum_r 1 = \frac{1}{N!} \cdot \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \cdot \underbrace{\int dp_1 \cdots \int dp_{3N}}_{V_{3N}(p_{max})}, \quad (13.44)$$

$V_{3N}(p_{max})$ ist das $3N$ -dimensionale

Impulsraumkugelvolumen für $p_{max} = \sqrt{2mE}$,

$$\Omega = \frac{1}{N!} \cdot \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \cdot \left(\frac{2\pi e}{3N}\right)^{\frac{3N}{2}} \cdot (\sqrt{2mE})^{3N}. \quad (13.45)$$

- Für die kanonische Zustandssumme eines idealen Gases aus N Teilchen gilt mit der korrekten Boltzmann-Abzählung $1/N!$

$$Z_k = \sum_r e^{-\beta E_r} = \frac{1}{N!} \cdot \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{p}_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{p}_N \cdot e^{-\beta \sum_{\nu=1}^N \vec{p}_\nu^2 / (2m)} \quad (13.46)$$

$$= \frac{1}{N!} \cdot \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \cdot (4\pi)^N \cdot \left[\int_0^{\infty} dp \, p^2 e^{-\beta p^2 / (2m)} \right]^N \quad (13.47)$$

$$Z_k = \frac{1}{N!} \cdot \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N = \frac{1}{N!} \cdot z_k^N \quad (13.48)$$

mit der thermischen Wellenlänge

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}}. \quad (13.49)$$

- Für die Wahrscheinlichkeit P_r eines Mikrozustands r in einem kanonischen Ensemble hatten wir

$$P_r = \frac{1}{Z_k} e^{-\beta E_r} = \frac{1}{Z_k} e^{-\beta \sum_{\nu=1}^N \vec{p}_\nu^2 / (2m)} \quad (13.50)$$

hergeleitet.

- Der thermodynamische Gleichgewichtswert oder Mittelwert einer Funktion Φ ist damit und mit der korrekten Boltzmann-Abzählung

$$\bar{\Phi} = \sum_r \Phi_r \cdot P_r \quad (13.51)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{x}_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{x}_N \\ &\quad \cdot \int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{p}_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{p}_N \Phi \cdot \frac{1}{Z_k} e^{-\beta \sum_{\nu=1}^N \vec{p}_\nu^2 / (2m)}. \end{aligned} \quad (13.52)$$

- Für das *ideale* Gas als kanonisches Ensemble ist demzufolge der Mittelwert von Φ , wenn Φ nicht von den Ortskoordinaten x_i bzw. den Orten \vec{x}_ν abhängt,

$$\bar{\Phi} = \sum_r \Phi_r \cdot P_r \quad (13.53)$$

$$= \frac{1}{N!} \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{p}_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{p}_N \Phi \cdot \frac{1}{Z_k} e^{-\beta \sum_{\nu=1}^N \vec{p}_\nu^2 / (2m)} \quad (13.54)$$

$$= \frac{1}{N!} \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \cdot \frac{(4\pi)^N}{Z_k} \cdot \left[\int_0^{\infty} dp \, p^2 \cdot \Phi(\vec{p}) \cdot e^{-\beta p^2 / (2m)} \right]^N. \quad (13.55)$$

- Aus (13.52) zusammen mit (13.51) können wir ableiten, dass

$$\frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{1}{Z_k} e^{-\beta \sum_{\nu=1}^N \vec{p}_\nu^2 / (2m)} \quad (13.56)$$

die Wahrscheinlichkeitsdichte und folglich

$$\frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{1}{Z_k} e^{-\beta \sum_{\nu=1}^N \vec{p}_\nu^2 / (2m)} \cdot d^{3N}x \cdot d^{3N}p \quad (13.57)$$

die Wahrscheinlichkeit² dafür ist, dass wir das kanonische Ensemble in den Ortsbereichen von x_i bis $x_i + dx_i$ und in den Impulsbereichen von p_i bis $p_i + dp_i$ vorfinden.

²Tatsächlich handelt es sich hierbei um ein Wahrscheinlichkeitsdifferential.

Jetzt betrachten wir 1-Teilchen-Systeme entsprechend $N = 1$, denn es ist oft hilfreich, *ideale* N -Teilchen-Systeme (mit $N > 1$) auf 1-Teilchen-Systeme zurückzuführen. In 1-Teilchen-Systemen ist die korrekte Boltzmann-Abzählung nicht relevant und folgerichtig wird sie in ihnen zum Faktor $N! = 1! = 1$. Um 1-Teilchen-Systeme von N -Teilchen-Systemen bezüglich der Notation besser unterscheiden zu können, werden wir bei 1-Teilchensystemen für einige Größen kleine anstatt großer Buchstaben verwenden.

- Die Mikrozustände r für ein 1-Teilchen-System, d. h. für ein einzelnes Teilchen, sind definiert durch $r := (x_1, x_2, x_3, p_1, p_2, p_3)$. Für die kanonische Zustandssumme eines (idealen) 1-Teilchen-Systems gilt im 6-dimensionalen Phasenraum (ohne korrekte Boltzmann-Abzählung!)

$$z_k = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3x \int d^3p e^{-\beta\vec{p}^2/(2m)} \quad (13.58)$$

$$= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 4\pi \int_0^\infty dp p^2 e^{-\beta p^2/(2m)} \quad (13.59)$$

$$z_k = \frac{V}{\lambda^3}. \quad (13.60)$$

- Analog zu (13.51) und (13.52) ist der kanonische Mittelwert einer Funktion φ

$$\bar{\varphi} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3x \int d^3p \varphi \cdot \frac{1}{z_k} e^{-\beta\vec{p}^2/(2m)} \quad (13.61)$$

und wenn φ nicht vom Ort abhängt

$$\bar{\varphi} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \frac{4\pi}{z_k} \cdot \int d^3p \varphi(\vec{p}) e^{-\beta\vec{p}^2/(2m)}. \quad (13.62)$$

- An (13.61) erkennen wir, dass

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{z_k} e^{-\beta\vec{p}^2/(2m)} \quad (13.63)$$

die Wahrscheinlichkeitsdichte und folglich

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{z_k} e^{-\beta\vec{p}^2/(2m)} \cdot d^3x \cdot d^3p = \widetilde{dw} \quad (13.64)$$

die Wahrscheinlichkeit dafür ist, das 1-Teilchen-System bzw. das Teilchen in den Ortsbereichen von x_i bis $x_i + dx_i$ und in den Impulsbereichen von p_i bis $p_i + dp_i$ vorfinden.

- Wenn wir davon ausgehen, dass sich das Teilchen im Volumen $\int d^3x \stackrel{!}{=} V$ befindet, die Wahrscheinlichkeit also nur noch vom Impuls abhängig sein soll, dann erhält (13.64) die Gestalt

$$dw = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{z_k} e^{-\beta\vec{p}^2/(2m)} \cdot d^3p. \quad (13.65)$$

Mit der kanonischen 1-Teilchen-Zustandssumme $z_k = V/\lambda^3$, die wir aus der kanonischen Zustandssumme Z_k des idealen Gases abgeleitet hatten, resultiert schließlich

$$dw = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\lambda^3}{V} e^{-\beta\vec{p}^2/(2m)} \cdot d^3p, \quad (13.66)$$

$$\boxed{dw = \frac{1}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} \cdot e^{-\beta\vec{p}^2/(2m)} \cdot d^3p} \quad (13.67)$$

13.5 Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung im kanonischen idealen Gas

Ein *ideales* Gas aus N Teilchen im thermodynamischen Gleichgewicht besitzt eine bestimmte Temperatur T . Diese ergibt sich aus der mittleren kinetischen Energie $\overline{E_{kin}} = m\overline{v^2}/2$ der Teilchen. Das aber bedeutet, dass die Beträge der Teilchengeschwindigkeiten auf eine bestimmte Weise verteilt sind. Angenommen wir kennen die Verteilungsfunktion $N(v)$. Dann ist $dN(v)/dv$ die Verteilungsdichtefunktion für die N Teilchen auf die zugehörigen Geschwindigkeiten und die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung bzw. die Wahrscheinlichkeitsdichte der Teilchengeschwindigkeit ist

$$f(v) = \frac{1}{N} \frac{dN(v)}{dv} = \frac{dw(v)}{dv} \quad (13.68)$$

mit der Normierung $\int_{v=0}^{\infty} \frac{1}{N} \frac{dN(v)}{dv} dv = \int_{v=0}^{\infty} dw(v) = 1$. Das Integral

$$\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv = \frac{1}{N} \int_{v_1}^{v_2} \frac{dN(v)}{dv} dv \quad (13.69)$$

liefert dann die Ein-Teilchen-Wahrscheinlichkeit dafür, dieses im Geschwindigkeitsintervall von v_1 bis v_2 anzutreffen. Diese Wahrscheinlichkeit ist für jedes der N Teilchen gleich, weil es sich um ein ideales Gas handelt. $N \cdot f(v) dv = F(v) dv$ ist dann die Anzahl der Teilchen im Geschwindigkeitsintervall dv um v .

Wie im Abschnitt 13.4 gezeigt wird, gilt für die Wahrscheinlichkeit des Vorkommens eines kanonischen idealen Gases aus N Teilchen in den Impulsbereichen von p_i bis $p_i + dp_i$

$$\frac{1}{Z_k} \cdot \frac{1}{N!} \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} e^{-\beta E(\vec{p})} d^{3N}p. \quad (13.70)$$

Dabei haben wir durch $\int d^{3N}x \stackrel{!}{=} V^N$ herbeigeführt, dass die Wahrscheinlichkeit nicht von den Ortskoordinaten abhängt. Weil aber im idealen Gas die Geschwindigkeitsverteilung für alle Teilchen gleichermaßen gilt, dürfen wir uns vereinfachend auf die ortsunabhängige Ensemblewahrscheinlichkeit (13.67) des 1-Teilchen-Systems beschränken:

$$dw = \frac{1}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} \cdot e^{-\beta\vec{p}^2/(2m)} \cdot d^3p. \quad (13.71)$$

Mit $\beta = 1/k_B T$, in Kugelkoordinaten mit $d^3p = 4\pi p^2 dp = 4\pi p^2 m dv$ und mit $|\vec{p}| = p = mv \Rightarrow dp = m dv$ resultiert daraus die Ensemblewahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von v :

$$dw = \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{1}{k_B T} \frac{m^2 v^2}{2m}} 4\pi m^2 v^2 m dv . \quad (13.72)$$

Damit erhalten wir schließlich die *Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung*

$$f(v, T) = \frac{dw}{dv} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{m}{k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (13.73)$$

$$\Rightarrow f(v) \propto v^2 \cdot e^{-\beta \cdot mv^2/2} . \quad (13.74)$$

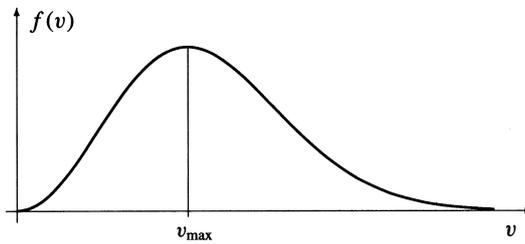


Abb. 13.1 Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung. Man erkennt den bei $v = 0$ beginnenden quadratischen Anstieg der Verteilungsdichtefunktion $f(v)$ und dann ihren exponentiellen Abfall. Abbildung aus Torsten Fließbach, Statistische Physik, Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, 4. Auflage 2007, Seite 205.

Die Teilchenzahl dN pro zugehörigem Geschwindigkeitsdifferential bzw. pro Geschwindigkeit in einem idealen Gas aus N Teilchen ist damit

$$N \frac{dw}{dv} = \frac{dN}{dv} = N \cdot \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{m}{k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} . \quad (13.75)$$

13.6 Zweiatomiges ideales Gas (Hantelmodell mit Federkopplung) als kanonisches System – Gleichverteilungssatz

In diesem Modell, dem Hantelmodell mit Federkopplung, bestehen die N Moleküle des idealen Gases jeweils aus zwei nahezu punktförmigen, „federelastisch“ gekoppelten Atomen mit den Massen m_1 und m_2 im Abstand $R = R_0 + \xi$. Dabei ist R_0 der klassische Gleichgewichtsabstand. Die Molekülmasse sei

$$M = m_1 + m_2 \quad (13.76)$$

und die reduzierte Masse eines Moleküls

$$m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} . \quad (13.77)$$

Das Hantelmodell mit Federkopplung besitzt sieben Freiheitsgrade: drei Freiheitsgrade der Translation (in jede der drei Raumrichtungen einer), zwei Freiheitsgrade der Rotation (kein Freiheitsgrad um die Hantelachse, weil die Atome Punktmassen sind), zwei Freiheitsgrade der Vibration (je einer bezüglich potentieller und kinetischer Energie für Schwingungen längs der Hantelachse). Bei der Berechnung der Zustandssumme ist hier folgendes zu berücksichtigen:

„Immer, wenn die Anregungen der einzelnen Moleküle voneinander unabhängig sind, ist die Zustandssumme das Produkt der einzelnen Zustandssummen.“³

Auch die Bewegungsformen Translation, Rotation und Vibration sind hier voneinander unabhängig, so dass für die Zustandssumme des zweiatomigen idealen Gases mit Federkopplung gilt:

$$Z = Z_{trans} \cdot Z_{rot} \cdot Z_{vib} = \frac{1}{N!} (z_{trans})^N \cdot (z_{rot})^N \cdot (z_{vib})^N, \quad (13.78)$$

$$\ln Z = \ln Z_{trans} + N \ln z_{rot} + N \ln z_{vib}. \quad (13.79)$$

Wir betrachten zunächst nacheinander jede Bewegungsform für sich:

Translation

Der Einteilchen-Hamilton-Operator der Translation ist

$$\hat{h}_{trans} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2. \quad (13.80)$$

Die Lösungen (Eigenfunktionen) der Schrödinger-Gleichung für freie Moleküle im kubischen Volumen $L^3 = V$ sind

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}) &= \sin(\vec{k} \cdot \vec{r}) = \sin(k_x x + k_y y + k_z z) \\ &= \sin\left(\frac{\pi n_x}{L} x + \frac{\pi n_y}{L} y + \frac{\pi n_z}{L} z\right). \end{aligned} \quad (13.81)$$

Die Energieeigenwerte sind

$$\varepsilon_{trans} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2M} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ML^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (13.82)$$

Für die Zustandssumme erhalten wir mit (13.31)

$$Z_{trans} = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\lambda^{3N}} \quad \text{mit} \quad \lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi M k_B T}} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi M}} \beta^{\frac{1}{2}}, \quad (13.83)$$

$$\ln Z_{trans} = N \ln V - \ln(N!) - 3N \ln \lambda. \quad (13.84)$$

Daraus resultieren als *thermische Zustandsgleichung* der Druck

$$\begin{aligned} p_{trans} = p &= k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_{trans}, \\ p &= \frac{N k_B T}{V}, \end{aligned} \quad (13.85)$$

³Zitiert aus: Torsten Fließbach, Statistische Physik, Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV, Spektrum Akademischer Verlag, 4. Auflage, 2007, Seite 231.

als *kalorische Zustandsgleichung* die Energie

$$\begin{aligned}
 E_{trans} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{trans} = -(-3N) \frac{\sqrt{2\pi M}}{2\pi\hbar} \beta^{-\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{2} \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi M}} \beta^{-\frac{1}{2}} \\
 E_{trans} &= E_{trans}(N, T) = \frac{3}{2} N \beta^{-\frac{1}{2}} = \frac{3}{2} N k_B T
 \end{aligned} \tag{13.86}$$

und schließlich die spezifische Wärme(kapazität)

$$c_{trans} = \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial T} E_{trans} = \frac{3}{2} k_B . \tag{13.87}$$

Weil E_{trans} nicht von V und p abhängig ist, gilt $c_{trans} = c_{trans,v} = c_{trans,p}$. Wie wir noch sehen werden, trifft dies auch für c_{rot} und c_{vib} zu.

Rotation

Aus der Quantenmechanik wissen wir, dass die Rotationszustände eines Moleküls durch die (Drehimpuls-)Quantenzahlen l und m festgelegt sind, wobei $\sum_m = \sum_{m=-l}^{m=+l} = 2l + 1$ die Anzahl der Zustände m ist. Die Quantenzahl l hingegen läuft von Null bis Unendlich gemäß $l = 0, 1, 2, 3, \dots$. Der Einteilchen-Hamilton-Operator der Rotation ist

$$\hat{h}_{rot} = \frac{\hat{l}^2}{2\Theta} = -\frac{\hbar^2}{2\Theta} \Delta_{\vartheta, \varphi} \tag{13.88}$$

mit dem Trägheitsmoment $\Theta = \Theta_{Hantel} = m_r \cdot R_0^2$. Die Eigenfunktionen sind die Kugelflächenfunktionen

$$Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) = f(l, m) \cdot P_l^m(\cos \vartheta) \cdot e^{im\varphi} \tag{13.89}$$

mit den zugeordneten Legendre-Polynomen $P_l^m(\cos \vartheta)$. Die Energieeigenwerte ergeben sich schließlich aus dem Drehimpulsquadrat $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$ bzw. aus der kinetischen Energie $E_{kin} = L^2/(2\Theta)$ und sind

$$\varepsilon_{rot,l} = \frac{\hbar^2}{2\Theta} l(l+1) . \tag{13.90}$$

Die Einteilchen-Zustandssumme der Rotation ist damit

$$z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\beta \cdot \varepsilon_{rot,l}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\Theta k_B T}} \tag{13.91}$$

Wir setzen $\frac{\hbar^2}{\Theta k_B} = T_{rot}$ und erhalten die Zustandssumme der Rotation

$$Z_{rot} = [z_{rot}]^N = \left[\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{1}{2} \cdot l(l+1) \cdot \frac{T_{rot}}{T}} \right]^N \tag{13.92}$$

$$= \left[1 + 3e^{-\frac{T_{rot}}{T}} + 5e^{-3\frac{T_{rot}}{T}} + \dots \right]^N . \tag{13.93}$$

Zur weiteren Auswertung führen wir eine Fallunterscheidung bezüglich T und entsprechende Näherungen durch:

Im Fall $T \ll T_{rot}$ liefern nur die ersten zwei Summanden des Klammerausdrucks einen nennenswerten Beitrag und wir erhalten

$$\ln Z_{rot} \approx N \cdot \ln \left(1 + 3e^{-\frac{T_{rot}}{T}} \right) = N \cdot \ln \left(1 + 3e^{-\beta \cdot k_B T_{rot}} \right) . \quad (13.94)$$

Die Energie ist damit

$$E_{rot}(T, N) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{rot} \approx \frac{N}{1 + 3e^{-\frac{T_{rot}}{T}}} \cdot 3k_B T_{rot} \cdot e^{-\frac{T_{rot}}{T}} ,$$

$$E_{rot}(T, N) \approx 3 \cdot N k_B T_{rot} \cdot e^{-\frac{T_{rot}}{T}} , \quad (13.95)$$

$$E_{rot} \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad T \rightarrow 0 \quad (13.96)$$

und die spezifische Wärme

$$c_{rot}(T) = \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial T} E_{rot} \approx 3 \cdot k_B \frac{T_{rot}}{T^2} \cdot e^{-\frac{T_{rot}}{T}} , \quad (13.97)$$

$$c_{rot} \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad T \rightarrow 0 . \quad (13.98)$$

Im Fall $T \gg T_{rot}$ sei auf die Herleitung im Kapitel 27 des Lehrbuchs zur Theoretischen Physik IV von Torsten Fließbach verwiesen. Wir finden dort als Ergebnis:

$$Z_{rot} = [z_{rot}]^N = \left[\frac{1}{3} + \frac{2T}{T_{rot}} + \frac{T_{rot}}{30T} + \mathcal{O} \left(\frac{T_{rot}^2}{T^2} \right) \right]^N , \quad (13.99)$$

$$\ln Z_{rot} \approx N \cdot \ln \left(\frac{2T}{T_{rot}} \right) + N \left(\frac{T_{rot}}{6T} + \frac{T_{rot}^2}{60T^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{T_{rot}}{6T} \right)^2 \right) . \quad (13.100)$$

Die Energie ist damit

$$E_{rot}(T, N) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{rot} = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{rot}$$

$$\approx N k_B T \left(1 - \frac{T_{rot}}{6T} - \frac{T_{rot}^2}{180T^2} \right) , \quad (13.101)$$

$$E_{rot} \rightarrow N k_B T \quad \text{für} \quad T \rightarrow \infty \quad (13.102)$$

und die spezifische Wärme

$$c_{rot}(T) = \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial T} E_{rot} \approx k_B \left(1 + \frac{T_{rot}^2}{180T^2} \right) , \quad (13.103)$$

$$c_{rot} \rightarrow k_B \quad \text{für} \quad T \rightarrow \infty . \quad (13.104)$$

Der Energie-Rotationsanteil an der Gesamtenergie und somit auch die spezifische Wärme des Rotationsanteils sind unabhängig vom Volumen V und vom Druck p .

Vibration

Im Hantelmodell vibrieren die beiden Atome immer entgegengesetzt zueinander längs des Hantelgriffs. Zur Auswertung verwenden wir deshalb das Modell des eindimensionalen harmonischen Oszillators. Der Einteilchen-Hamilton-Operator der vibrierenden Hantel ist dann

$$\hat{h}_{vib} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_r} \frac{d^2}{d\xi^2}}_{\varepsilon_{kin}} + \underbrace{\frac{1}{2}m_r\omega^2\xi^2}_{\varepsilon_{pot}} \quad (13.105)$$

mit der Auslenkung ξ von der Ruhe- bzw. Gleichgewichtslage der beiden Atomen der Masse m_1 bzw. m_2 , der reduzierten Masse $m_r = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$ und der Vibrationskreisfrequenz ω . Die Eigenfunktionen sind

$$a_n \cdot H_n(\xi) \cdot e^{-\alpha\xi^2} \quad (13.106)$$

mit den Hermiteschen Polynomen H_n . Die Energieeigenwerte

$$\varepsilon_{vib} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (13.107)$$

liefern die kanonische Einteilchenzustandssumme

$$z_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})} = e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}, \quad (13.108)$$

weil $\sum_{n=0}^{\infty} q^n = \frac{1}{1-q}$ für $0 < q < 1$. Schließlich erhalten wir die kanonische Zustandssumme bezüglich der Vibration:

$$Z_{vib} = \left(\frac{e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right)^N, \quad (13.109)$$

$$\ln Z_{vib} = -N \left[\ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) + \beta\frac{\hbar\omega}{2} \right]. \quad (13.110)$$

Aus (13.110) und durch Vergleich mit (13.107) erhalten wir die mittlere Energie der Vibration wie folgt:

$$E_{vib} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_{vib} \quad (13.111)$$

$$= N \left[\frac{\hbar\omega \cdot e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} + \frac{\hbar\omega}{2} \right] = N\hbar\omega \left[\frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} + \frac{1}{2} \right] \quad (13.112)$$

$$E_{vib} = N\hbar\omega \left[\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{1}{2} \right] = N\hbar\omega \left[\bar{n} + \frac{1}{2} \right]. \quad (13.113)$$

Zur Bestimmung des Energie-Vibrationsanteils an der Gesamtenergie des Systems mit der Temperatur T verwenden wir die Definition

$$\hbar\omega := k_B T_{vib} \quad \Leftrightarrow \quad T_{vib} = \frac{\hbar\omega}{k_B}, \quad (13.114)$$

so dass

$$E_{vib}(T, N) = N\hbar\omega \left[\frac{1}{e^{\frac{T_{vib}}{T}} - 1} + \frac{1}{2} \right]. \quad (13.115)$$

Die spezifische Wärme des Vibrationsanteils am Gesamtsystem ist damit

$$c_{vib}(T) = \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial T} E_{vib} = \hbar\omega \cdot \frac{T_{vib}}{T^2} \cdot \frac{e^{\frac{T_{vib}}{T}}}{\left(e^{\frac{T_{vib}}{T}} - 1\right)^2} \quad (13.116)$$

$$c_{vib}(T) = k_B \frac{T_{vib}^2}{T^2} \frac{e^{\frac{T_{vib}}{T}}}{\left(e^{\frac{T_{vib}}{T}} - 1\right)^2}. \quad (13.117)$$

Wir sehen, dass auch der Energie-Vibrationsanteil und somit auch die spezifische Wärme des Vibrationsanteils unabhängig sind vom Volumen V und vom Druck p .

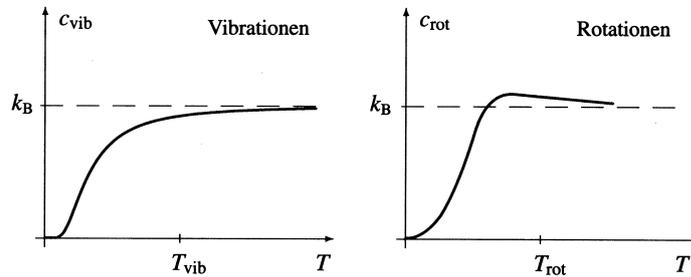


Abb. 13.2 Temperaturabhängigkeit des Vibrations- und Rotationsanteils der spezifischen Wärme eines zweiatomigen Gases. Im Allgemeinen ist T_{vib} deutlich größer als T_{rot} . Im klassischen Grenzfall gilt $c_{vib} = k_B$ und $c_{rot} = k_B$.

Abbildung und Legende aus Torsten Fließbach, Statistische Physik, Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, 4. Auflage 2007, Seite 232.

13.6.1 Gleichverteilungssatz

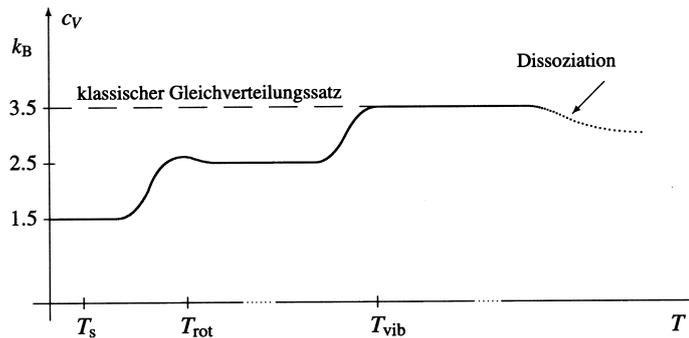


Abb. 13.3 Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme c_v eines zweiatomigen idealen Gases. Reale Gase kondensieren (bei gegebenem Druck) unterhalb einer bestimmten Temperatur T_s zu einer Flüssigkeit; dies begrenzt die Anwendbarkeit des Modells für tiefe Temperaturen. Bei hinreichend hohen Temperaturen dissoziieren die Moleküle zu Atomen, die dann wieder als ideales Gas behandelt werden könnten. Die Skizze ist sehr schematisch: Für Wasserstoffgas (H_2 -Moleküle) sind die relevanten Temperaturen $T_s \approx 20$ K, $T_{rot} \approx 85.4$ K, $T_{vib} \approx 6140$ K. Abbildung und Legende aus Torsten Fließbach, Statistische Physik, Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, 4. Auflage 2007, Seite 234.

Variablen (Freiheitsgrade), die in den Hamilton-Operator quadratisch eingehen, liefern jeweils die Energie $\frac{1}{2}k_B T$.

Beispiele:

p_i für Translation	$\Rightarrow \frac{p_i^2}{2m},$	3 Variablen für Hantel.
\vec{L} für Rotation	$\Rightarrow \frac{\vec{L}^2}{2\Theta} = \frac{p_\vartheta^2 + p_\varphi^2}{2\Theta},$	2 Variablen für Hantel.
$\dot{\xi}$ für Vibration	$\Rightarrow E_{kin} = \frac{1}{2}\mu \dot{\xi}^2,$	1 Variable für Hantel.
ξ für Vibration	$\Rightarrow E_{pot} = \frac{1}{2}\mu\omega^2 \xi^2,$	1 Variable für Hantel.
q_i im harmonischen Oszillator	$\Rightarrow \frac{1}{2}m\omega^2 q_i^2.$	

Für das Modell des zweiatomigen idealen Gases (Hantelmodell) liefern alle sieben Freiheitsgrade jedes Teilchens jeweils die mittlere Energie $\frac{1}{2}k_B T$, so dass für das Gesamtsystem aus N Teilchen gilt:

$$E_{ges} = U = \frac{7}{2}Nk_B T \quad \Leftrightarrow \quad c = \frac{1}{N} \frac{\partial E(T)}{\partial T} = \frac{7}{2}k_B. \quad (13.118)$$

14 Großkanonische Ensembles

Beim kanonischen Ensemble sind die vorgegebenen äußeren Parameter V , T und die Teilchenzahl N , beim großkanonischen Ensemble hingegen V , T und das chemische Potential μ . Für die Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustandes r gilt also

$$P_r = \begin{cases} P_r(V, E, N) & \text{mikrokanonisch} \\ P_r(V, T, N) & \text{kanonisch} \\ P_r(V, T, \mu) & \text{großkanonisch} \end{cases} \quad (14.1)$$

Das chemischen Potential erhalten wir mit $k_B T = 1/\beta$ wie folgt:

$$E = TS - pV + \mu N \quad \Rightarrow \quad \mu = \frac{\partial E}{\partial N} \quad (14.2)$$

bzw.

$$E = TS - pV + \mu N \quad \Leftrightarrow \quad -T \cdot S = E - pV + \mu N = -T \cdot k_B \ln \Omega, \quad (14.3)$$

$$\frac{\partial}{\partial N} (E - pV + \mu N) = -k_B T \frac{\partial}{\partial N} \ln \Omega(V, E, N), \quad (14.4)$$

$$\mu = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega(V, E, N)}{\partial N}. \quad (14.5)$$

Das chemische Potential ist also die Änderung der inneren Energie E pro Teilchenanzahländerung eines Systems. Anders gesagt, μ ist die Energie, die benötigt wird, um einem System ein Teilchen hinzuzufügen.

14.1 Großkanonische Zustandssumme allgemein

(T. Fließbach, Statistische Physik, 4. Aufl., Spektrum, Seite 190 und folgende)

Die Plausibilisierung der großkanonischen Zustandssumme Z_{gk} in der allgemeinen Form soll analog zur Plausibilisierung der kanonischen Zustandssumme (Abschn. 13.1) wieder anhand eines Modells erfolgen. Gegeben seien ein kleines System A und ein vergleichsweise sehr viel größeres System B als nahezu unbegrenztes Wärmeenergie- und Teilchenreservoir. A und B sollen so miteinander in Kontakt stehen, dass sowohl ein Wärmeenergie- als auch ein Teilchenaustausch stattfinden können. Im thermodynamischen Gleichgewicht besitzt die Aufteilung von Energie und Teilchenzahl zwischen A und B ihren wahrscheinlichsten Zustand und die Anzahl der zugänglichen Mikrozustände ist maximal.

Die mikrokanonischen Zustandssummen der Systeme sind jetzt nicht nur von der Energie sondern auch von der Teilchenzahl abhängig, so dass wir

$$\Omega_A(E_A, N_A) = \Omega_A(E_r, N_r) \text{ für } A,$$

$\Omega_B(E_B, N_B) = \Omega_B(E - E_A, N - N_A)$ bzw. $\Omega_B(E - E_r, N - N_r)$ für B

und

$\Omega(E, N)$ für das Gesamtsystem $A + B$

im Mikrozustand r erhalten. Analog zu (13.9) ist damit die Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustands r im großkanonischen Ensemble

$$P_r = \frac{P(E_r, N_r)}{\Omega_A(E_r)} = \frac{\Omega_B(E - E_r, N - N_r)}{\Omega(E, N)}, \quad E_r \ll E, N_r \ll N. \quad (14.6)$$

Jetzt führen analog zu (13.10) wir die Taylor-Entwicklung von $\ln \Omega_B(E - E_r, N - N_r) = \ln \Omega_B(E_B, N_B)$ nach E_r und N_r jeweils an der Stelle $E_r = 0$ bzw. $E_B = E$ und $N_r = 0$ bzw. $N_B = N$ bis zur ersten Ordnung durch:

$$\begin{aligned} \ln \Omega_B(E - E_r, N - N_r) \\ \approx \ln \Omega_B(E, N) - \left[\frac{\partial \ln \Omega_B}{\partial E_B} \right]_E \cdot E_r - \left[\frac{\partial \ln \Omega_B}{\partial N_B} \right]_N \cdot N_r \end{aligned} \quad (14.7)$$

Weil nach Voraussetzung das System A gegenüber dem System B vernachlässigbar klein ist, verwenden wir dabei jetzt die Näherungen

$$\left[\frac{\partial \ln \Omega_B(E_B, N_B)}{\partial E_B} \right]_E = \frac{\partial \ln \Omega_B(E, N)}{\partial E}, \quad (14.8)$$

$$\left[\frac{\partial \ln \Omega_B(E_B, N_B)}{\partial N_B} \right]_E = \frac{\partial \ln \Omega_B(E, N)}{\partial N} \quad (14.9)$$

und erhalten

$$\begin{aligned} \ln \Omega_B(E - E_r, N - N_r) \\ \approx \ln \Omega_B(E, N) - \frac{\partial \ln \Omega_B}{\partial E} \cdot E_r - \frac{\partial \ln \Omega_B}{\partial N} \cdot N_r. \end{aligned} \quad (14.10)$$

Mit

$$\frac{\partial \ln \Omega_B}{\partial E} = \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (14.11)$$

gemäß (13.5) und mit

$$\frac{\partial \ln \Omega_B}{\partial N} = -\beta \mu \quad (14.12)$$

gemäß (14.5) resultiert schließlich aus (14.10)

$$\ln \Omega_B(E - E_r, N - N_r) \approx \ln \Omega_B(E, N) - \beta \cdot E_r + \beta \mu \cdot N_r, \quad (14.13)$$

$$\Omega_B(E - E_r, N - N_r) = \Omega_B(E, N) \cdot e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}. \quad (14.14)$$

Indem wir das System A vernachlässigten, konnten wir näherungsweise das System B als das Gesamtsystem mit der Energie E und der Teilchenzahl N ansehen, das im thermodynamischen Gleichgewicht entsprechend (13.5) die mittlere Temperatur

T und mit (14.12) das chemische Potenzial μ für das Gesamtsystem und somit auch für das System A liefert. Wir setzen (14.14) in (14.6) ein und erhalten analog zum kanonischen Ensemble die allgemeine Darstellung für die Wahrscheinlichkeit jedes Mikrozustandes im großkanonischen Ensemble:

$$P_r = \frac{\Omega_B(E) \cdot e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}}{\Omega(E)}. \quad (14.15)$$

Unter Berücksichtigung aller möglichen Energieaufteilungen des Gesamtsystems gilt

$$\sum_r P_r = 1 = \sum_r \underbrace{\frac{\Omega_B(E)}{\Omega(E)}}_{\frac{1}{Z_{gk}}} \cdot e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}. \quad (14.16)$$

Der Koeffizient $1/Z_{gk}$ hängt nicht von r ab. In der allgemeinen Form erhalten wir somit schließlich

$$\sum_r P_r = \frac{\sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}}{Z_{gk}} = 1 \quad \Rightarrow \quad (14.17)$$

$$P_r = \frac{e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}}{Z_{gk}} \quad \text{Zustandswahrscheinlichkeit,} \quad (14.18)$$

$$Z_{gk} = \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} \quad \text{großkanonische Zustandssumme.} \quad (14.19)$$

14.2 Großkanonische Zustandssumme des idealen klassischen Gases

Weil wir im System A gemäß (14.19) unabhängig voneinander über alle Energien bzw. Energieniveaus E_r und über alle Teilchenzahlen N_r summieren, schreiben wir diese Doppelsumme für das ideale klassische Gas vollständig aus:

$$Z_{gk} = \sum_r \sum_{N_r=0}^{\infty} e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} = \sum_r \left(\sum_{N_r=0}^{\infty} e^{\beta \mu N_r} \right) e^{-\beta E_r} \quad (14.20)$$

$$= \sum_{N_r=0}^{\infty} \left(\sum_r e^{-\beta E_r} \right) e^{\beta \mu N_r} \quad (14.21)$$

$$= \sum_{N_r=0}^{\infty} \underbrace{\left(\sum_r e^{-\beta \sum_{\nu=1}^{N_r} \varepsilon_{r,\nu}} \right)}_{Z_k(N_r)} e^{\beta \mu N_r} \quad (14.22)$$

$$= Z_k(N=0) e^{\beta \mu \cdot 0} + Z_k(N=1) e^{\beta \mu \cdot 1} + Z_k(N=2) e^{\beta \mu \cdot 2} + \dots \quad (14.23)$$

ν ist der Teilchen-Laufindex über die Teilchenenergien $\varepsilon_{r,\nu}$ der N_r Teilchen jedes Mikrozustands r des Systems A . Jetzt setzen wir die kanonische Zustandssumme $Z_k = V^N / (N! \lambda^{3N})$ des idealen klassischen Gases ein und erhalten mit der Entwicklung $\sum_{N=0}^{\infty} x^N / N! = e^x$ die großkanonische Zustandssumme des idealen klassischen

Gases

$$Z_{gk} = \sum_{N=0}^{\infty} Z_k(N) e^{\beta\mu N} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\lambda^{3N}} e^{\beta\mu N} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{\lambda^3} e^{\beta\mu} \right]^N, \quad (14.24)$$

$$Z_{gk}(T, V, \mu) = e^{\frac{V}{\lambda^3} e^{\beta\mu}}, \quad (14.25)$$

$$\ln Z_{gk}(T, V, \mu) = \frac{V}{\lambda^3} e^{\beta\mu}. \quad (14.26)$$

Darin ist $\lambda = 2\pi\hbar/\sqrt{2\pi mk_B T}$ die thermische Wellenlänge und für N_r haben wir vereinfachend N geschrieben.

Zusammenfassende Erläuterungen

- ❶ Für jede Teilchenzahl N_r des Systems A ergibt sich die zugehörige kanonische Zustandssumme

$$Z_k(N_r) = \sum_r e^{-\beta E_r} = \sum_r e^{-\beta \sum_{\nu=1}^{N_r} \varepsilon_{r,\nu}}. \quad (14.27)$$

Mit dem zugehörigen Faktor $e^{\beta\mu N_r}$ erhalten wir daraus

$$Z_k(N_r) \cdot e^{\beta\mu N_r} = e^{\beta\mu N_r} \cdot \sum_r (e^{-\beta\varepsilon_{r,1}} \cdot e^{-\beta\varepsilon_{r,2}} \cdot e^{-\beta\varepsilon_{r,3}} \cdot \dots \cdot e^{-\beta\varepsilon_{r,N_r}}). \quad (14.28)$$

- ❷ Die Summe aller $Z_k(N_r) \cdot e^{\beta\mu N_r}$ ist die großkanonische Zustandssumme

$$Z_{gk}(T, V, \mu) = \sum_{N_r=0}^{\infty} Z_k(N_r) \cdot e^{\beta\mu N_r} \quad (14.29)$$

des idealen klassischen Gases.

- ❸ Bei gegebenem Volumen V und dem resultierenden Energiespektrum $\{\varepsilon_{\vec{p}}\}$ und unter der Voraussetzung $\sum_{N_r=0}^{\infty}$ ist Z_{gk} die Summe aller möglichen Produkte aus den Boltzmann-Faktoren $e^{-\beta \cdot n_{\vec{p}}(\varepsilon_{\vec{p}} - \mu)} = e^{-\beta\varepsilon_{\vec{p}} \cdot n_{\vec{p}}} \cdot e^{\beta\mu \cdot n_{\vec{p}}}$, die sich durch die Verteilung von N_r Teilchen auf alle zur Verfügung stehenden Energieniveaus $\varepsilon_{\vec{p}}$ ergeben. Dabei stehen für jedes N_r aus der Menge $N_r = 0$ bis $N_r \rightarrow \infty$ immer alle Energieniveaus von $\varepsilon_{\vec{p}} = 0$ bis $\varepsilon_{\vec{p}} \rightarrow \infty$ zur Verfügung. $n_{\vec{p}}$ ist die Anzahl der Teilchen auf dem zugehörigen Energieniveau $\varepsilon_{\vec{p}}$. Diese Überlegung werden wir noch bei der Herleitung der großkanonischen Zustandssumme des idealen Quantengases benötigen.

14.3 Großkanonische Zustandssumme des idealen Quantengases

In $Z_{gk} = \sum_{N_r=0}^{\infty} Z_k(N_r) \cdot e^{\beta\mu N_r}$ ist $Z_k(N_r)$ beim idealen Quantengas die Summe aller Boltzmann-gewichteten Mikrozustände r , die den N_r Teilchen unter Berücksichtigung

der Besetzungszahlen $n_{\vec{p}}$ der einzelnen, diskreten Energieniveaus $\varepsilon_{\vec{p}}$ zugänglich sind. Es gilt also

$$Z_k(N_r) = \sum_r e^{-\beta \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p},r} \varepsilon_{\vec{p}}} . \quad (14.30)$$

Mit der Bedingung

$$\sum_{\vec{p}} n_{\vec{p},r} = N_r \quad (14.31)$$

und unter Berücksichtigung des Sachverhalts, dass μ für alle Teilchen gleich ist, können wir dann für die großkanonische Zustandssumme des idealen Quantengases schreiben:

$$Z_{gk} = \sum_{N_r=0}^{\infty} \left[\sum_r e^{-\beta \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p},r} \varepsilon_{\vec{p}}} \cdot e^{\beta \mu N_r} \right] \quad (14.32)$$

$$= \sum_{N_r=0}^{\infty} \left[\sum_r e^{-\beta \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p},r} (\varepsilon_{\vec{p}} - \mu)} \right] \quad (14.33)$$

$$= \sum_{N_r=0}^{\infty} \left[\sum_r \prod_{\vec{p}} e^{-\beta n_{\vec{p},r} (\varepsilon_{\vec{p}} - \mu)} \right] . \quad (14.34)$$

$\sum_r e^{-\beta \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p},r} (\varepsilon_{\vec{p}} - \mu)}$ ist hier also eine Summe aus Produkten von Boltzmann-Faktoren jeweils für eine *bestimmte Teilchenzahl* N_r , was eine Teilchenzahlbeschränkung unter dem Produktzeichen bedeutet.

Das Summenzeichen $\sum_{N_r=0}^{\infty}$ führt insgesamt zur Aufhebung der Teilchenzahlbeschränkung bei vorgegebener Anzahl von Energieniveaus $\varepsilon_{\vec{p}}$ und bei vorgegebenen Besetzungszahlen $n_{\vec{p},r}$ in den entsprechenden Mikrozuständen r . Diese Aufhebung der Teilchenzahlbeschränkung für die großkanonische Zustandssumme können wir vereinfachend bereits im Produkt $\prod_{\vec{p}} e^{-\beta n_{\vec{p},r} (\varepsilon_{\vec{p}} - \mu)}$ mit Hilfe der Besetzungszahlen $n_{\vec{p},r}$ vornehmen. Aus (14.34) wird dann

$$Z_{gk} = \sum_r \left[\prod_{\vec{p}} e^{-\beta n_{\vec{p},r} (\varepsilon_{\vec{p}} - \mu)} \right] , \quad (14.35)$$

also eine *Summe aus Produkten*, wobei jedes Produkt eine der zugänglichen Kombinationsmöglichkeiten bezüglich $n_{\vec{p}}$ und $\varepsilon_{\vec{p}}$ aus Boltzmann-Faktoren $e^{-\beta n_{\vec{p},r} (\varepsilon_{\vec{p}} - \mu)}$ ohne Teilchenzahlbeschränkung darstellt. Dieser Übergang wird in den Veranschaulichungen 1 und 3 deutlich.

Diese Summe der einzelnen, boltzmanngewichteten Mikrozustände r , also die Summe der Produkte aus den e -Funktionen

$$e^{-\beta n_{\vec{p}_1,r} (\varepsilon_{\vec{p}_1} - \mu)} \cdot e^{-\beta n_{\vec{p}_2,r} (\varepsilon_{\vec{p}_2} - \mu)} \cdot e^{-\beta n_{\vec{p}_3,r} (\varepsilon_{\vec{p}_3} - \mu)} \cdot \dots ,$$

liefert ohne Teilchenzahlbeschränkung ein zweites Mal vereinfachend ein *Produkt aus Summen* bezüglich jedes einzelnen Energieniveaus $\varepsilon_{\vec{p}}$, wie ebenfalls in den Veranschaulichungen 1 und 3 zur Herleitung der großkanonischen Zustandssumme gezeigt wird. Abschließend wird in der Veranschaulichung 3 demonstriert, dass dieser Übergang von der Summe aus Produkten zu einem Produkt aus Summen bei gegebener Teilchenzahlbeschränkung in den einzelnen Mikrozuständen r nicht möglich ist.

Ohne Teilchenzahlbeschränkung in den einzelnen Mikrozuständen r ist jetzt die großkanonische Zustandssumme einfach

$$Z_{gk} = \prod_{\vec{p}} \left[\sum_{n_{\vec{p}}} e^{-\beta n_{\vec{p}}(\varepsilon_{\vec{p}} - \mu)} \right]. \quad (14.36)$$

Quantenzustände sind bestimmt durch ihre Quantenzahlen, die auch den Energiezustand berücksichtigen. Nennen wir die Quantenzahlen in diesem Zusammenhang allgemein σ . Wenn in einem quantenmechanischen System eine Anzahl $g \in \mathbb{N} \geq 2$ von Quantenzuständen zum selben Energieniveau existiert, dann ist dieses Energieniveau g -fach entartet. Z. B. können sich in einem Elektronensystem gemäß dem Pauli-Prinzip niemals zwei (oder mehrere) Elektronen im gleichen Quantenzustand befinden. Nehmen wir den Elektronenspin als Observable. Der Elektronenspin kann in den beiden Zuständen Spin up mit der Spinquantenzahl $\sigma = s_z = +\frac{1}{2} = \uparrow$ oder Spin-down mit der Spinquantenzahl $\sigma = s_z = -\frac{1}{2} = \downarrow$ beobachtet werden. Demzufolge können in einem Elektronensystem höchstens zwei Elektronen die gleiche Energie besitzen, das eine Elektron im Zustand Spin up und das andere dann zwangsläufig im Zustand Spin down. Die Energieniveaus der Elektronen sind also (im Spin) 2-fach entartet, oder kurz gesagt, der Entartungsgrad für Elektronen ist $g = 2$.

Wenn der Entartungsgrad g für alle Teilchen und *alle Energieniveaus gleichermaßen* gilt, finden wir für die großkanonische Zustandssumme des idealen Quantengases abschließend

$$Z_{gk} = \sum_r e^{-\beta \sum_{\vec{p}, g} n_{\vec{p}, g, r}(\varepsilon_{\vec{p}} - \mu)} = \prod_{\vec{p}} \left[\sum_{n_{\vec{p}}} e^{-\beta n_{\vec{p}}(\varepsilon_{\vec{p}} - \mu)} \right]^g. \quad (14.37)$$

Warum der Entartungsgrad g in (14.37) im Exponenten steht, wird in der Veranschaulichung 2 deutlich. Um unter Berücksichtigung des Entartungsgrades alle zugänglichen Mikrozustände bzw. Kombinationsmöglichkeiten zu erhalten, kann man sich nämlich überlegen, dass die aus der g -fachen Entartung resultierenden g Anzahlen von Mikrozuständen für jedes Energieniveau $\varepsilon_{\vec{p}}$ miteinander kombiniert bzw. miteinander multipliziert werden müssen.

14.4 Mittlere Besetzungszahl $\bar{n}_{\vec{p}}$ der Energieniveaus $\varepsilon_{\vec{p}}$

Mit (14.18) ist der Mittelwert einer Größe A in einem großkanonischen Ensemble allgemein

$$\bar{A} = \sum_r A \cdot P_r = \sum_r A \cdot \frac{e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}}{Z_{gk}} = \frac{1}{Z_{gk}} \sum_r A \cdot e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}, \quad (14.38)$$

$$\bar{A} = \frac{\sum_r A \cdot e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}}{\sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}}. \quad (14.39)$$

Allgemein haben verschiedene Energieniveaus in einem idealen Quantengas auch verschiedene maximale Besetzungszahlen. Dies berücksichtigend und ausgehend von

(14.39) bestimmen wir jetzt die mittlere Besetzungszahl $\bar{n}_{\vec{p}_i}^\sigma$ für ein bestimmtes Energieniveau $\varepsilon_{\vec{p}_i}$ und für einen bestimmten Quantenzustand bzw. für eine bestimmte Quantenzahl σ (z. B. für $\sigma = s_z = +\frac{1}{2} = \uparrow$) in einem idealen Quantengas:

$$\bar{n}_{\vec{p}_i}^\sigma = \sum_r n_{\vec{p}_i, r}^\sigma \cdot P_r = \frac{1}{Z_{gk}} \sum_r n_{\vec{p}_i, r}^\sigma \cdot e^{-\beta \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}, r} (\varepsilon_{\vec{p}} - \mu)} = \quad (14.40)$$

$$= \frac{\sum_{n_{\vec{p}_i}^\sigma} n_{\vec{p}_i}^\sigma e^{-\beta n_{\vec{p}_i}^\sigma (\varepsilon_{\vec{p}_i} - \mu)} \cdot \left[\sum_{n_{\vec{p}_i}} e^{-\beta n_{\vec{p}_i} (\varepsilon_{\vec{p}_i} - \mu)} \right]^{g-1} \cdot \prod_{\vec{p} \neq \vec{p}_i} \left[\sum_{n_{\vec{p}} \neq n_{\vec{p}_i}} e^{-\beta n_{\vec{p}} (\varepsilon_{\vec{p}} - \mu)} \right]^g}{\prod_{\vec{p}} \left[\sum_{n_{\vec{p}}} e^{-\beta n_{\vec{p}} (\varepsilon_{\vec{p}} - \mu)} \right]^g} \quad (14.41)$$

$$= \frac{\sum_{n_{\vec{p}_i}^\sigma} n_{\vec{p}_i}^\sigma e^{-\beta n_{\vec{p}_i}^\sigma (\varepsilon_{\vec{p}_i} - \mu)} \cdot \left[\sum_{n_{\vec{p}_i}} e^{-\beta n_{\vec{p}_i} (\varepsilon_{\vec{p}_i} - \mu)} \right]^{g-1} \cdot \prod_{\vec{p} \neq \vec{p}_i} \left[\sum_{n_{\vec{p}} \neq n_{\vec{p}_i}} e^{-\beta n_{\vec{p}} (\varepsilon_{\vec{p}} - \mu)} \right]^g}{\sum_{n_{\vec{p}_i}^\sigma} e^{-\beta n_{\vec{p}_i}^\sigma (\varepsilon_{\vec{p}_i} - \mu)} \cdot \left[\sum_{n_{\vec{p}_i}} e^{-\beta n_{\vec{p}_i} (\varepsilon_{\vec{p}_i} - \mu)} \right]^{g-1} \cdot \prod_{\vec{p} \neq \vec{p}_i} \left[\sum_{n_{\vec{p}} \neq n_{\vec{p}_i}} e^{-\beta n_{\vec{p}} (\varepsilon_{\vec{p}} - \mu)} \right]^g} \quad (14.42)$$

$$\bar{n}_{\vec{p}_i}^\sigma = \frac{\sum_{n_{\vec{p}_i}^\sigma} n_{\vec{p}_i}^\sigma \cdot e^{-\beta n_{\vec{p}_i}^\sigma (\varepsilon_{\vec{p}_i} - \mu)}}{\sum_{n_{\vec{p}_i}^\sigma} e^{-\beta n_{\vec{p}_i}^\sigma (\varepsilon_{\vec{p}_i} - \mu)}} \quad (14.43)$$

(14.43), also die Berechnung der mittleren Besetzungszahl *eines* Quantenzustandes auf einem bestimmten Energieniveau für den Fall, dass verschiedene Energieniveaus verschiedene maximale Besetzungszahlen besitzen, wird in der Veranschaulichung 4 gezeigt. Allerdings haben in Fermionen- und Bosonensystemen alle Quantenzustände (und damit auch die Energieniveaus) die gleiche maximale Besetzungszahl, nämlich im Fermionensystem 1 gemäß $n_{\vec{p}} = 0, 1$ und im Bosonensystem ∞ gemäß $n_{\vec{p}} = 0, 1, 2, 3, \dots \rightarrow \infty$. Deshalb vereinfacht sich (14.43) zu

$$\bar{n}_{\vec{p}} = \frac{\sum_{n_{\vec{p}}} n_{\vec{p}} \cdot e^{-\beta n_{\vec{p}} (\varepsilon_{\vec{p}} - \mu)}}{\sum_{n_{\vec{p}}} e^{-\beta n_{\vec{p}} (\varepsilon_{\vec{p}} - \mu)}}, \quad (14.44)$$

also zur Formel für die mittlere Besetzungszahl *eines* Quantenzustands auf dem Energieniveau $\varepsilon_{\vec{p}}$ eines idealen Quantengases. Wie wir sehen, bezieht sich diese Formel

ausschließlich auf *einen* Quantenzustand auf dem Energieniveau $\varepsilon_{\bar{p}}$ und

$$P_{n_{\bar{p}}} = \frac{e^{-\beta n_{\bar{p}}(\varepsilon_{\bar{p}} - \mu)}}{\sum_{n_{\bar{p}}} e^{-\beta n_{\bar{p}}(\varepsilon_{\bar{p}} - \mu)}} \quad (14.45)$$

ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der Besetzungszahl $n_{\bar{p}}$ eines Quantenzustands, weil

$$\bar{n}_{\bar{p}} = \sum_{n_{\bar{p}}} n_{\bar{p}} \cdot P_{n_{\bar{p}}} . \quad (14.46)$$

14.5 Veranschaulichungen

Wegen des Kontakts mit einem Wärme- und Teilchenreservoir werden für die einzelnen Mikrozustände r die Einschränkungen $\sum_i n_i \varepsilon_i = E$ und $\sum_i n_i = N$ fallengelassen. Durch die Boltzmann-Wichtung kann man aber trotzdem die ε_i und die n_i ggf. gegen unendlich gehen lassen, ohne dass die betreffenden Terme divergieren.

Zur Vereinfachung werden in den folgenden Veranschaulichungen die Größen $-\beta$ und μ vernachlässigt.

14.5.1 Veranschaulichung 1: großkanonische Zustandssumme Z_{gk}

Wir betrachten ein Quantensystem, dessen Teilchen die zwei zur Verfügung stehenden Energieniveaus ε_1 und ε_2 wie folgt besetzen können:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 \text{ mit Besetzungszahl } n_1 &= 0, 1, 2 \\ \varepsilon_2 \text{ mit Besetzungszahl } n_2 &= 1, 2 . \end{aligned}$$

Es resultieren 6 Kombinationsmöglichkeiten als mikrokanonische Zustandssumme:

$$\Omega = \sum_r 1 = 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 = 6 .$$

Diese 6 Mikrozustände r des Ensembles müssen jetzt jeweils mit den zugehörigen Energien der mehr oder weniger besetzten Quantenzustände gemäß

$$Z_{gk} = \sum_r e^{-\beta \sum_{\bar{p}} n_{\bar{p},r}(\varepsilon_{\bar{p}} - \mu)} \Rightarrow Z_{gk} = \sum_r e^{\sum_i n_{i,r} \cdot \varepsilon_i} = \sum_r e^{E_r}$$

boltzmannngewichtet werden:

$$\begin{aligned} & \sum_r e^{E_r} \\ &= e^{0\varepsilon_1 + 1\varepsilon_2} + e^{0\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} + e^{1\varepsilon_1 + 1\varepsilon_2} + e^{1\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} + e^{2\varepsilon_1 + 1\varepsilon_2} + e^{2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \\ &= e^{0\varepsilon_1} e^{1\varepsilon_2} + e^{0\varepsilon_1} e^{2\varepsilon_2} + e^{1\varepsilon_1} e^{1\varepsilon_2} + e^{1\varepsilon_1} e^{2\varepsilon_2} + e^{2\varepsilon_1} e^{1\varepsilon_2} + e^{2\varepsilon_1} e^{2\varepsilon_2} \\ & \text{Ausklammern liefert:} \\ &= e^{0\varepsilon_1} (e^{1\varepsilon_2} + e^{2\varepsilon_2}) + e^{1\varepsilon_1} (e^{1\varepsilon_2} + e^{2\varepsilon_2}) + e^{2\varepsilon_1} (e^{1\varepsilon_2} + e^{2\varepsilon_2}) \\ &= (e^{0 \cdot \varepsilon_1} + e^{1 \cdot \varepsilon_1} + e^{2 \cdot \varepsilon_1}) \cdot (e^{1 \cdot \varepsilon_2} + e^{2 \cdot \varepsilon_2}) \\ &= \prod_i \sum_{n_i} e^{n_i \varepsilon_i} . \quad \square \end{aligned}$$

14.5.2 Veranschaulichung 2: Z_{gk} bei Entartungsgrad $g = 2$

In der Veranschaulichung 2 verwenden wir das gleiche Quantensystem wie in der Veranschaulichung 1, allerdings mit dem Unterschied, dass jedes Teilchen jeweils einen von zwei verschiedenen Quantenzuständen annehmen kann, z. B. einen der verschiedenen Spinzustände Spin-up, Spin-down oder eine von zwei verschiedenen Polarisierungen (Helizitäten). Die Quantenzustände seien unabhängig voneinander und die Teilchenenergien seien unabhängig von den Quantenzuständen. Jedes Energieniveau kann also mit Teilchen besetzt werden, die sich unabhängig voneinander entweder in dem einen oder in dem anderen Quantenzustand befinden, was den Entartungsgrad $g = 2$ bedeutet.

Die Besetzungszahlen für den einen Quantenzustand bezeichnen wir mit $n_{\vec{p}}$ und die des anderen mit $\tilde{n}_{\vec{p}}$. Die Unterscheidung erfolgt also durch die Tilde. Werden jetzt die 6 Mikrozustände r für den einen Quantenzustand mit den 6 Mikrozuständen r für den anderen Quantenzustand kombiniert, so ergeben sich

$$\Omega = 6 \cdot 6 = 6^2 = 6^g = 36$$

Mikrozustände bzw. Verteilungsmöglichkeiten r als mikrokanonische Zustandssumme. Durch Boltzmann-Wichtung dieser 36 Mikrozustände r erhalten wir analog zur Veranschaulichung 1 die großkanonische Zustandssumme für den Entartungsgrad $g = 2$:

$$\begin{aligned} & \sum_r e^{E_r} \\ &= \left(e^{0\varepsilon_1+1\varepsilon_2} + e^{0\varepsilon_1+2\varepsilon_2} + e^{1\varepsilon_1+1\varepsilon_2} + e^{1\varepsilon_1+2\varepsilon_2} + e^{2\varepsilon_1+1\varepsilon_2} + e^{2\varepsilon_1+2\varepsilon_2} \right) \\ & \quad \cdot \left(e^{\tilde{0}\varepsilon_1} e^{\tilde{1}\varepsilon_2} + e^{\tilde{0}\varepsilon_1} e^{\tilde{2}\varepsilon_2} + e^{\tilde{1}\varepsilon_1} e^{\tilde{1}\varepsilon_2} + e^{\tilde{1}\varepsilon_1} e^{\tilde{2}\varepsilon_2} + e^{\tilde{2}\varepsilon_1} e^{\tilde{1}\varepsilon_2} + e^{\tilde{2}\varepsilon_1} e^{\tilde{2}\varepsilon_2} \right) \\ & \text{Ausklammern in jedem der beiden Faktoren liefert schließlich:} \\ &= \left(e^{0\cdot\varepsilon_1} + e^{1\cdot\varepsilon_1} + e^{2\cdot\varepsilon_1} \right) \cdot \left(e^{1\cdot\varepsilon_2} + e^{2\cdot\varepsilon_2} \right) \\ & \quad \cdot \left(e^{\tilde{0}\cdot\varepsilon_1} + e^{\tilde{1}\cdot\varepsilon_1} + e^{\tilde{2}\cdot\varepsilon_1} \right) \cdot \left(e^{\tilde{1}\cdot\varepsilon_2} + e^{\tilde{2}\cdot\varepsilon_2} \right) \\ &= \left[\left(e^{0\cdot\varepsilon_1} + e^{1\cdot\varepsilon_1} + e^{2\cdot\varepsilon_1} \right) \cdot \left(e^{1\cdot\varepsilon_2} + e^{2\cdot\varepsilon_2} \right) \right]^2 = \left[\prod_i \sum_{n_i} e^{n_i \varepsilon_i} \right]^2 \\ &= \left[\left(e^{0\cdot\varepsilon_1} + e^{1\cdot\varepsilon_1} + e^{2\cdot\varepsilon_1} \right) \cdot \left(e^{\tilde{0}\cdot\varepsilon_1} + e^{\tilde{1}\cdot\varepsilon_1} + e^{\tilde{2}\cdot\varepsilon_1} \right) \right] \\ & \quad \cdot \left[\left(e^{1\cdot\varepsilon_2} + e^{2\cdot\varepsilon_2} \right) \cdot \left(e^{\tilde{1}\cdot\varepsilon_2} + e^{\tilde{2}\cdot\varepsilon_2} \right) \right] \\ &= \prod_i \left[\sum_{n_i} e^{n_i \varepsilon_i} \right]^2 = \prod_i \left[\sum_{n_i} e^{n_i \varepsilon_i} \right]^g. \quad \square \end{aligned}$$

14.5.3 Veranschaulichung 3: großkanonische Zustandssumme ohne und mit Teilchenzahlbeschränkung

Jetzt betrachten wir ein Quantensystem, dessen Teilchen die drei zur Verfügung stehenden Energieniveaus ε_1 , ε_2 und ε_3 wie folgt besetzen können:

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 \text{ mit Besetzungszahl } n_1 &= 2, 3 \\ \varepsilon_2 \text{ mit Besetzungszahl } n_2 &= 1, 2, 3 \\ \varepsilon_3 \text{ mit Besetzungszahl } n_3 &= 0, 1.\end{aligned}$$

Es resultieren 12 Kombinationsmöglichkeiten bzw. Mikrozustände als mikrokanonische Zustandssumme. *Ohne Beschränkung* auf eine feste Teilchenzahl $N = \sum_i n_i$ erhalten wir daraus die großkanonische Zustandssumme wie folgt:

$$\begin{aligned}& \sum_r e^{E_r} \\ &= e^{2\varepsilon_1} e^{1\varepsilon_2} e^{0\varepsilon_3} + e^{2\varepsilon_1} e^{2\varepsilon_2} e^{0\varepsilon_3} + e^{2\varepsilon_1} e^{3\varepsilon_2} e^{0\varepsilon_3} \\ & \quad + e^{2\varepsilon_1} e^{1\varepsilon_2} e^{1\varepsilon_3} + e^{2\varepsilon_1} e^{2\varepsilon_2} e^{1\varepsilon_3} + e^{2\varepsilon_1} e^{3\varepsilon_2} e^{1\varepsilon_3} \\ & \quad + e^{3\varepsilon_1} e^{1\varepsilon_2} e^{0\varepsilon_3} + e^{3\varepsilon_1} e^{2\varepsilon_2} e^{0\varepsilon_3} + e^{3\varepsilon_1} e^{3\varepsilon_2} e^{0\varepsilon_3} \\ & \quad + e^{3\varepsilon_1} e^{1\varepsilon_2} e^{1\varepsilon_3} + e^{3\varepsilon_1} e^{2\varepsilon_2} e^{1\varepsilon_3} + e^{3\varepsilon_1} e^{3\varepsilon_2} e^{1\varepsilon_3} \\ &= e^{2\varepsilon_1} (e^{1\varepsilon_2} e^{0\varepsilon_3} + e^{2\varepsilon_2} e^{0\varepsilon_3} + e^{3\varepsilon_2} e^{0\varepsilon_3} + e^{1\varepsilon_2} e^{1\varepsilon_3} + e^{2\varepsilon_2} e^{1\varepsilon_3} + e^{3\varepsilon_2} e^{1\varepsilon_3}) \\ & \quad + e^{3\varepsilon_1} (e^{1\varepsilon_2} e^{0\varepsilon_3} + e^{2\varepsilon_2} e^{0\varepsilon_3} + e^{3\varepsilon_2} e^{0\varepsilon_3} + e^{1\varepsilon_2} e^{1\varepsilon_3} + e^{2\varepsilon_2} e^{1\varepsilon_3} + e^{3\varepsilon_2} e^{1\varepsilon_3}) \\ &= (e^{2\varepsilon_1} + e^{3\varepsilon_1}) \left[e^{0\varepsilon_3} (e^{1\varepsilon_2} + e^{2\varepsilon_2} + e^{3\varepsilon_2}) + e^{1\varepsilon_3} (e^{1\varepsilon_2} + e^{2\varepsilon_2} + e^{3\varepsilon_2}) \right] \\ &= (e^{2\varepsilon_1} + e^{3\varepsilon_1}) \cdot (e^{1\varepsilon_2} + e^{2\varepsilon_2} + e^{3\varepsilon_2}) \cdot (e^{0\varepsilon_3} + e^{\varepsilon_3}) = \prod_i \left[\sum_{n_i} e^{n_i \varepsilon_i} \right] \\ &= \prod_i \sum_{n_i} e^{n_i \varepsilon_i}. \quad \square\end{aligned}$$

Mit Beschränkung auf beispielsweise die feste Teilchenzahl $N = 5$ sind von den oben aufgeführten 12 Mikrozuständen nur noch 4 Mikrozustände realisierbar, die die folgende Zustandssumme ergeben:

$$\begin{aligned}& e^{2\varepsilon_1} e^{3\varepsilon_2} e^{0\varepsilon_3} + e^{2\varepsilon_1} e^{2\varepsilon_2} e^{1\varepsilon_3} + e^{3\varepsilon_1} e^{2\varepsilon_2} e^{0\varepsilon_3} + e^{3\varepsilon_1} e^{1\varepsilon_2} e^{1\varepsilon_3} \\ &= e^{2\varepsilon_1} \underbrace{(e^{3\varepsilon_2} e^{0\varepsilon_3} + e^{2\varepsilon_2} e^{1\varepsilon_3})}_A + e^{3\varepsilon_1} \underbrace{(e^{2\varepsilon_2} e^{0\varepsilon_3} + e^{1\varepsilon_2} e^{1\varepsilon_3})}_B.\end{aligned}$$

Weil $A \neq B$, ist ein weiteres Ausklammern nicht möglich und somit $\sum_r e^{E_r} \neq \prod_i \sum_{n_i} e^{n_i \varepsilon_i}$. Wie wir sehen, gilt (14.37) nur ohne Teilchenzahlbeschränkung.

14.5.4 Veranschaulichung 4: mittlere Besetzungszahl $\bar{n}_{\vec{p}}$

Mit der Veranschaulichung 4 verifizieren wir (14.43). Dafür verwenden wir wieder das nicht entartete Quantensystem der Veranschaulichung 1. Der Entartungsgrad ist somit $g = 1$, so dass λ in (14.40) nicht auftritt. Die mittlere Besetzungszahl \bar{n}_1 für das Energieniveau ε_1 mit den Besetzungszahlen $n_1 = 0, 1, 2$ erhalten wir mit der großkanonischen Zustandssumme der Veranschaulichung 1

$$Z_{gk} = e^{0\varepsilon_1+1\varepsilon_2} + e^{0\varepsilon_1+2\varepsilon_2} + e^{1\varepsilon_1+1\varepsilon_2} + e^{1\varepsilon_1+2\varepsilon_2} + e^{2\varepsilon_1+1\varepsilon_2} + e^{2\varepsilon_1+2\varepsilon_2}$$

wie folgt:

$$\begin{aligned} \bar{n}_{\vec{p}_i} &= \sum_r n_{\vec{p}_i,r} \cdot P_r = \frac{1}{Z_{gk}} \sum_r n_{\vec{p}_i,r} \cdot e^{-\beta \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p},r} (\varepsilon_{\vec{p}} - \mu)} \Rightarrow \\ \bar{n}_1 &= \sum_r n_{1,r} \cdot P_r = \frac{\sum_r n_{1,r} \cdot e^{\sum_i n_{i,r} \cdot \varepsilon_i}}{\sum_r e^{\sum_i n_{i,r} \cdot \varepsilon_i}} = \end{aligned}$$

$$\frac{0 \cdot e^{0\varepsilon_1+1\varepsilon_2} + 0 \cdot e^{0\varepsilon_1+2\varepsilon_2} + 1 \cdot e^{1\varepsilon_1+1\varepsilon_2} + 1 \cdot e^{1\varepsilon_1+2\varepsilon_2} + 2 \cdot e^{2\varepsilon_1+1\varepsilon_2} + 2 \cdot e^{2\varepsilon_1+2\varepsilon_2}}{e^{0\varepsilon_1+1\varepsilon_2} + e^{0\varepsilon_1+2\varepsilon_2} + e^{1\varepsilon_1+1\varepsilon_2} + e^{1\varepsilon_1+2\varepsilon_2} + e^{2\varepsilon_1+1\varepsilon_2} + e^{2\varepsilon_1+2\varepsilon_2}}$$

$$\frac{0 \cdot e^{0\varepsilon_1} e^{1\varepsilon_2} + 0 \cdot e^{0\varepsilon_1} e^{2\varepsilon_2} + 1 \cdot e^{1\varepsilon_1} e^{1\varepsilon_2} + 1 \cdot e^{1\varepsilon_1} e^{2\varepsilon_2} + 2 \cdot e^{2\varepsilon_1} e^{1\varepsilon_2} + 2 \cdot e^{2\varepsilon_1} e^{2\varepsilon_2}}{(e^{0 \cdot \varepsilon_1} + e^{1 \cdot \varepsilon_1} + e^{2 \cdot \varepsilon_1}) \cdot (e^{1 \cdot \varepsilon_2} + e^{2 \cdot \varepsilon_2})}$$

$$\bar{n}_1 = \frac{(0 \cdot e^{0 \cdot \varepsilon_1} + 1 \cdot e^{1 \cdot \varepsilon_1} + 2 \cdot e^{2 \cdot \varepsilon_1}) \cdot (e^{1 \cdot \varepsilon_2} + e^{2 \cdot \varepsilon_2})}{(e^{0 \cdot \varepsilon_1} + e^{1 \cdot \varepsilon_1} + e^{2 \cdot \varepsilon_1}) \cdot (e^{1 \cdot \varepsilon_2} + e^{2 \cdot \varepsilon_2})}$$

$$= \frac{0 \cdot e^{0 \cdot \varepsilon_1} + 1 \cdot e^{1 \cdot \varepsilon_1} + 2 \cdot e^{2 \cdot \varepsilon_1}}{(e^{0 \cdot \varepsilon_1} + e^{1 \cdot \varepsilon_1} + e^{2 \cdot \varepsilon_1})}$$

$$\bar{n}_1 = \frac{\sum_{n_1} n_1 \cdot e^{n_1 \varepsilon_1}}{\sum_{n_1} e^{n_1 \varepsilon_1}} . \quad \square$$

14.6 Fermionensystem

- ❶ Fermionen besitzen die Spin-Quantenzustände

$$\sigma = s_z = \begin{cases} +\frac{1}{2} =: \uparrow \text{ (Spin-up)} \\ -\frac{1}{2} =: \downarrow \text{ (Spin-down)} \end{cases} . \quad (14.47)$$

- ❷ Das Pauli-Prinzip besagt, dass sich in einem Fermionensystem niemals zwei Fermionen im gleichen Quantenzustand befinden dürfen. Somit ist die Besetzungszahl eines Quantenzustands von Fermionen

$$n_{\vec{p}}^{s_z} = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases} . \quad (14.48)$$

- ❸ Die Teilchen- bzw. Fermionenenergie hänge nicht vom Spin s_z ab.

- ❹ Deshalb ist gemäß (14.37) in einem Fermionensystem die Zustandssumme

$$Z_{gk} = \prod_{\vec{p}} \left[e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}}^{\uparrow} - \mu) \cdot 0} + e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}}^{\uparrow} - \mu) \cdot 1} \right] \cdot \left[e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}}^{\downarrow} - \mu) \cdot 0} + e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}}^{\downarrow} - \mu) \cdot 1} \right] , \quad (14.49)$$

$$Z_{gk} = \prod_{\vec{p}} \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}} - \mu)} \right]^2 . \quad (14.50)$$

- ❺ Die mittlere Besetzungszahl $\overline{n_{\vec{p}}^{s_z}}$ eines Quantenzustands mit der Energie $\varepsilon_{\vec{p}}^{s_z} = \varepsilon_{\vec{p}}$ heißt auch *Fermi-Dirac-Verteilung* oder kurz *Fermi-Verteilung* (Abb. 16.1). Für einen bestimmten Quantenzustand s_z ist gemäß (14.43) bzw. (14.44) die Fermi-Dirac-Verteilung

$$\frac{\prod_{\vec{p}} n_{\vec{p}_i}^{s_z} \cdot \left[e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}}^{\uparrow} - \mu) \cdot 0} + e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}}^{\uparrow} - \mu) \cdot 1} \right] \cdot \left[e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}}^{\downarrow} - \mu) \cdot 0} + e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}}^{\downarrow} - \mu) \cdot 1} \right]}{\prod_{\vec{p}} \left[e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}}^{\uparrow} - \mu) \cdot 0} + e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}}^{\uparrow} - \mu) \cdot 1} \right] \cdot \left[e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}}^{\downarrow} - \mu) \cdot 0} + e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}}^{\downarrow} - \mu) \cdot 1} \right]} = \quad (14.51)$$

$$\overline{n_{\vec{p}_i}^{s_z}} = \frac{0 \cdot e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}_i}^{s_z} - \mu) \cdot 0} + 1 \cdot e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}_i}^{s_z} - \mu) \cdot 1}}{e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}_i}^{s_z} - \mu) \cdot 0} + e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}_i}^{s_z} - \mu) \cdot 1}} = \frac{e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}_i}^{s_z} - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}_i}^{s_z} - \mu)}} . \quad (14.52)$$

Nach Ausklammern des Zählers aus dem Nenner und Kürzen erhalten wir abschließend die Fermi-Dirac-Verteilung für Fermionen mit dem Spin $s_z = +\frac{1}{2}$ oder $s_z = -\frac{1}{2}$ in Abhängigkeit vom Energieniveau $\varepsilon_{\vec{p}}$ und von β bzw. der Temperatur:

$$\overline{n_{\vec{p}}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\vec{p}} - \mu)} + 1} . \quad (14.53)$$

- ❻ Das großkanonische Potential für das Fermionensystem ist

$$J(T, V, \mu) = -k_B T \cdot \ln Z_{gk} = -k_B T \cdot 2 \sum_{\vec{p}} \ln \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}} - \mu)} \right] \quad (14.54)$$

$$= E - TS - \mu N = -pV . \quad (14.55)$$

Veranschaulichung der großkanonischen Zustandssumme eines idealen Fermionengases:

Die Teilchenzahl ist nicht beschränkt, d. h., die Teilchenzahl liegt von vornherein nicht fest. Das System biete die Möglichkeit zur Besetzung von zwei Energieniveaus $\varepsilon_{\vec{p}}$, also mit den Indizes $\vec{p} = 1, 2$. Energie und Spin seien voneinander unabhängig. $-\beta$ und μ im Exponenten der Boltzmann-Faktoren werden zur Vereinfachung nicht angeschrieben. Die Besetzung der zwei Energieniveaus mit Fermionen (unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips) ermöglicht $4 \cdot 4 = 16$ Mikrozustände (Verteilungsmöglichkeiten) r für das System, wie auch aus Abbildung 14.1 hervorgeht.

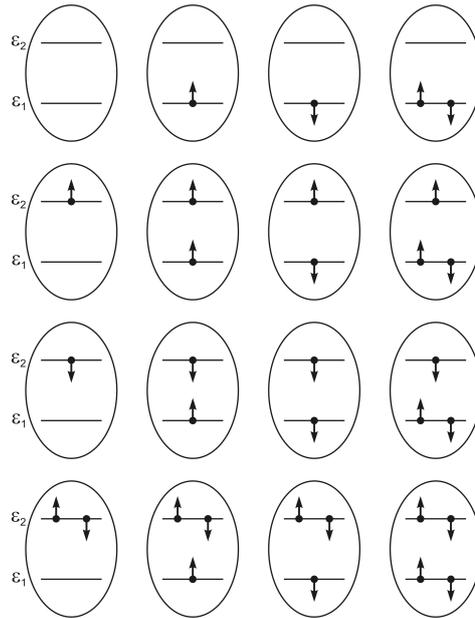


Abb. 14.1 Fermionensystem mit den zwei zugänglichen Energieniveaus ε_1 und ε_2 . Nach oben gerichtete Pfeilspitzen symbolisieren den Spin-up und nach unten gerichtete den Spin-down der Fermionen.

Die mikrokanonische Zustandssumme ist also $\Omega = 16$.

Die großkanonische Zustandssumme erhalten wir wie folgt:

$$\begin{aligned}
 Z_{gk} &= \sum_r e^{E_r} & (14.56) \\
 &= e^{0\varepsilon_1+0\varepsilon_2} + e^{1\varepsilon_1+0\varepsilon_2} + e^{1\varepsilon_1+0\varepsilon_2} + e^{1\varepsilon_1+1\varepsilon_1} \\
 &\quad + e^{0\varepsilon_1+1\varepsilon_2} + e^{1\varepsilon_1+1\varepsilon_2} + e^{1\varepsilon_1+1\varepsilon_2} + e^{1\varepsilon_1+1\varepsilon_1+1\varepsilon_2} \\
 &\quad + e^{0\varepsilon_1+1\varepsilon_2} + e^{1\varepsilon_1+1\varepsilon_2} + e^{1\varepsilon_1+1\varepsilon_2} + e^{1\varepsilon_1+1\varepsilon_1+1\varepsilon_2} \\
 &\quad + e^{0\varepsilon_1+1\varepsilon_2+1\varepsilon_2} + e^{1\varepsilon_1+1\varepsilon_2+1\varepsilon_2} + e^{1\varepsilon_1+1\varepsilon_2+1\varepsilon_2} + e^{1\varepsilon_1+1\varepsilon_1+1\varepsilon_2+1\varepsilon_2} & (14.57) \\
 &= e^0 + e^{\varepsilon_1} + e^{\varepsilon_1} + e^{\varepsilon_1+\varepsilon_1} \\
 &\quad + e^{\varepsilon_2} + e^{\varepsilon_1+\varepsilon_2} + e^{\varepsilon_1+\varepsilon_2} + e^{2\varepsilon_1+\varepsilon_2} \\
 &\quad + e^{\varepsilon_2} + e^{\varepsilon_1+\varepsilon_2} + e^{\varepsilon_1+\varepsilon_2} + e^{2\varepsilon_1+\varepsilon_2} \\
 &\quad + e^{2\varepsilon_2} + e^{\varepsilon_1+2\varepsilon_2} + e^{\varepsilon_1+2\varepsilon_2} + e^{2\varepsilon_1+2\varepsilon_2} & (14.58)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Z_{gk} &= \sum_r e^{E_r} \\
&= e^0 + e^{\varepsilon_1} + e^{\varepsilon_1} + e^{2\varepsilon_1} \\
&\quad + e^{\varepsilon_2} + e^{\varepsilon_1} \cdot e^{\varepsilon_2} + e^{\varepsilon_1} \cdot e^{\varepsilon_2} + e^{2\varepsilon_1} \cdot e^{\varepsilon_2} \\
&\quad + e^{\varepsilon_2} + e^{\varepsilon_1} \cdot e^{\varepsilon_2} + e^{\varepsilon_1} \cdot e^{\varepsilon_2} + e^{2\varepsilon_1} \cdot e^{\varepsilon_2} \\
&\quad + e^{2\varepsilon_2} + e^{\varepsilon_1} \cdot e^{2\varepsilon_2} + e^{\varepsilon_1} \cdot e^{2\varepsilon_2} + e^{2\varepsilon_1} \cdot e^{2\varepsilon_2} \\
&= 1 + 2e^{\varepsilon_1} + e^{2\varepsilon_1} \\
&\quad + 2e^{\varepsilon_2} + e^{2\varepsilon_2} + 4e^{\varepsilon_1} \cdot e^{\varepsilon_2} + 2e^{2\varepsilon_1} \cdot e^{\varepsilon_2} + 2e^{\varepsilon_1} \cdot e^{2\varepsilon_2} + e^{2\varepsilon_1} \cdot e^{2\varepsilon_2} .
\end{aligned} \tag{14.59}$$

Mit Hilfe der Polynomdivision klammern wir $1 + 2e^{\varepsilon_1} + e^{2\varepsilon_1}$ aus der Summe (14.59) aus und erhalten schließlich

$$\begin{aligned}
Z_{gk} &= \sum_r e^{E_r} \\
&= (1 + 2e^{\varepsilon_1} + e^{2\varepsilon_1}) \cdot (1 + 2e^{\varepsilon_2} + e^{2\varepsilon_2}) = (1 + e^{\varepsilon_1})^2 \cdot (1 + e^{\varepsilon_2})^2 \\
&= \prod_{\vec{p}} (1 + e^{\varepsilon_{\vec{p}}})^2 . \quad \square
\end{aligned} \tag{14.60}$$

14.7 Bosonensystem

- ❶ Für Systeme aus Bosonen mit $s_z = 0$ bzw. dem Entartungsgrad $g = 1$ und mit den Besetzungszahlen $n_{\vec{p}} = 0, 1, 2, 3, \dots$, d. h. ohne Teilchenzahlbeschränkung, gilt

$$Z_{gk} = \prod_{\vec{p}} \sum_{n_{\vec{p}}=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}}-\mu)n_{\vec{p}}} . \quad (14.61)$$

Wegen $0 < e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}}-\mu)} = q < 1$ können wir die Schreibweise für die geometrische Reihe

$$\sum_{n_{\vec{p}}=0}^{\infty} q^{n_{\vec{p}}} = \frac{1}{1-q} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}}-\mu)}} \quad (14.62)$$

auf (14.61) anwenden und erhalten einen deutlich vereinfachten Ausdruck für die großkanonische Zustandssumme des Bosonensystems:

$$Z_{gk} = \prod_{\vec{p}} \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}}-\mu)}} . \quad (14.63)$$

- ❷ Für Bosonen mit dem Spin $s = 1$ und den daraus resultierenden drei Spinquantenzahlen $s_z = -1, 0$ und 1 , also mit dem Entartungsgrad $g = 3$, ist folglich die großkanonische Zustandssumme

$$Z_{gk} = \prod_{\vec{p}} \left[\frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}}-\mu)}} \right]^3 . \quad (14.64)$$

- ❸ Durch Einsetzen der Besetzungszahlen $n_{\vec{p}_i}$ für einen Quantenzustand auf dem Energieniveau $\varepsilon_{\vec{p}_i}$ erhalten wir die mittlere Besetzungszahl bzw. die *Bose-Einstein-Verteilung* $\bar{n}_{\vec{p}_i}$ dieses Quantenzustands gemäß (14.41) wie folgt:

$$\bar{n}_{\vec{p}_i} = \frac{\sum_r n_{\vec{p}_i} e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}}{Z_{gk}} = \frac{\sum_r n_{\vec{p}_i} e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}}{\prod_{\vec{p}} \left[\sum_{n_{\vec{p}}=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}}-\mu)n_{\vec{p}}} \right]^g} \quad (14.65)$$

$$= \frac{\dots \cdot \sum_{n_{\vec{p}_i}=0}^{\infty} n_{\vec{p}_i} e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}_i}-\mu)n_{\vec{p}_i}} \cdot \dots}{\dots \cdot \sum_{n_{\vec{p}_i}=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}_i}-\mu)n_{\vec{p}_i}} \cdot \dots} \quad (14.66)$$

$$= \frac{\dots \cdot \sum_{n_{\vec{p}_i}=0}^{\infty} n_{\vec{p}_i} e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}_i}-\mu)n_{\vec{p}_i}} \cdot \dots}{\dots \cdot \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}_i}-\mu)}} \cdot \dots} . \quad (14.67)$$

Sowohl im Zähler als auch im Nenner von (14.66) steht (jeweils) ein Produkt aus Summen. Jede dieser Summen ist ein Faktor. Diejenigen Faktoren, die im Zähler und Nenner gleich sind und sich deshalb wegekürzen, wurden durch Punkte symbolisiert. Wie im Nenner, so vereinfachen wir jetzt auch den Ausdruck im Zähler von (14.67) durch Anwendung der Formel für die geometrische Reihe:

$$\sum_{n_{\vec{p}_i}=0}^{\infty} n_{\vec{p}_i} e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}_i}-\mu)n_{\vec{p}_i}} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \underbrace{\sum_{n_{\vec{p}_i}=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}_i}-\mu)n_{\vec{p}_i}}}_{(14.68)} \quad (14.68)$$

$$= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}_i}-\mu)}} \quad (14.69)$$

$$= \frac{e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}_i}-\mu)}}{\left[1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}_i}-\mu)}\right]^2} \quad (14.70)$$

Einsetzen von (14.70) in den Zähler von (14.67) liefert

$$\overline{n_{\vec{p}_i}} = \frac{\cdots \cdot \frac{e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}_i}-\mu)}}{\left[1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}_i}-\mu)}\right]^2} \cdot \cdots}{\cdots \cdot \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}_i}-\mu)}} \cdot \cdots} \quad (14.71)$$

und nach Wegkürzen auch der durch Punkte symbolisierten (im Zähler und Nenner gleichen) Faktoren

$$\overline{n_{\vec{p}_i}} = \frac{e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}_i}-\mu)}}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}_i}-\mu)}} \cdot \quad (14.72)$$

Nach Ausklammern des Zählers aus dem Nenner und Kürzen erhalten wir abschließend die Bose-Einstein-Verteilung für Bosonen in Abhängigkeit vom Energieniveau $\varepsilon_{\vec{p}}$ und von β bzw. der Temperatur:

$$\overline{n_{\vec{p}}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\vec{p}}-\mu)} - 1} \cdot \quad (14.73)$$

④ Das großkanonische Potential für das Bosonensystem ist

$$J(T, V, \mu) = -k_B T \cdot \ln Z_{gk} \quad (14.74)$$

$$= -k_B T \cdot g \cdot \sum_{\vec{p}} \ln \left[\frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}}-\mu)}} \right] \quad (14.75)$$

$$J(T, V, \mu) = k_B T \cdot g \cdot \sum_{\vec{p}} \ln [1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}}-\mu)}] \quad (14.76)$$

$$= E - TS - \mu N = -pV \cdot \quad (14.77)$$

15 Thermodynamisches Gleichgewicht, Entropie und Temperatur

(Nach Torsten Fließbach, Statistische Physik, Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV, 4. Aufl., Spektrum, Seite 66 und folgende.)

Wir verwenden in diesem Abschnitt das gleiche Modell wie für die Herleitung der allgemeinen Form der kanonischen Zustandssumme (Abschn. 13.1). Dort wurde folgendes festgestellt:

- Im thermodynamischen Gleichgewicht besitzen alle $\Omega(E)$ Mikrozustände des Gesamtsystems die gleiche Wahrscheinlichkeit

$$P_r = \frac{1}{\Omega_E} \quad \Rightarrow \quad \sum_r P_r = 1 . \quad (15.1)$$

- Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Wahrscheinlichkeit P für eine bestimmte Energieaufteilung $E = E_A + E_B$

$$P(E_A) = \frac{\Omega_A(E_A) \cdot \Omega_B(E - E_A)}{\Omega_E} = \frac{\Omega_A(E_A) \cdot \Omega_B(E_B)}{\Omega_E} . \quad (15.2)$$

- Das Produkt

$$\Omega_A(E_A) \cdot \Omega_B(E_B) \quad (15.3)$$

ist die Anzahl der Mikrozustände des Gesamtsystems mit vorgegebener Energieaufteilung in E_A und E_B .

Für die mikrokanonische Zustandssumme gilt

$$\Omega(E) = \tilde{c}^N \cdot \frac{V^N}{N} \cdot \frac{E^{\frac{1}{2} \cdot 3N}}{N} = c \cdot E^{\gamma f} \quad (15.4)$$

mit $f = 3N$ Freiheitsgraden und $\gamma = 1/2$. Aus Gleichung (15.2) folgt mit Gleichung (15.4)

$$\ln P(E_A) = \ln \Omega_A(E_A) + \ln \Omega_B(E - E_A) - \underbrace{\ln \Omega(E)}_{\ln C} \quad (15.5)$$

$$\text{mit } \ln \Omega(E) = \ln (c \cdot E^{\gamma f}) = \ln c + \gamma f \cdot \ln E \quad \Rightarrow$$

$$= \ln c_A + \gamma f_A \cdot \ln E_A + \ln c_B + \gamma f_B \cdot \ln(E - E_A) - \ln C \quad (15.6)$$

$$\text{mit } \ln c_A + \ln c_B - \ln C = \text{const} \quad \Rightarrow$$

$$\ln P(E_A) = \gamma f_A \cdot \ln E_A + \gamma f_B \cdot \ln(E - E_A) + \text{const} . \quad (15.7)$$

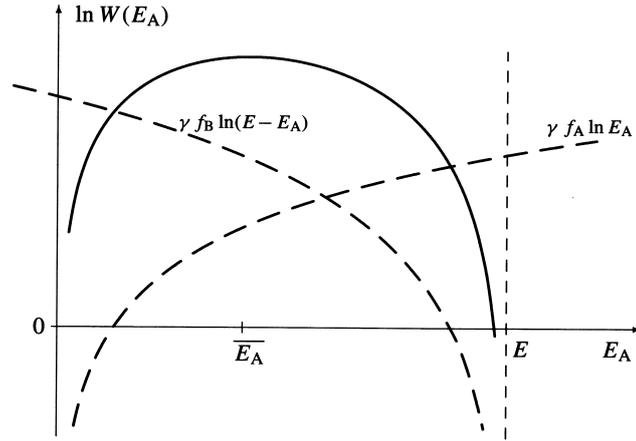


Abb. 15.1 Die Funktion $\ln W(E_A) = \ln P(E_A)$ hat im Definitionsbereich $0 < E_A < E$ genau ein Maximum. In der Umgebung des Maximums kann sie durch eine Taylor-Reihe angenähert werden.

Abbildung und Legende aus Torsten Fließbach, Statistische Physik, Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, 4. Auflage 2007, Seite 68.

Für das Maximum der Wahrscheinlichkeit $P(E_A)$ am Punkt \bar{E}_A gilt

$$\left. \frac{d}{d E_A} \ln P(E_A) \right|_{\bar{E}_A} \stackrel{!}{=} 0 = \frac{\gamma f_A}{\bar{E}_A} - \frac{\gamma f_B}{E - \bar{E}_A}. \quad (15.8)$$

Daraus folgt mit der Anzahl der Freiheitsgrade f die wichtige Beziehung

$$\frac{\bar{E}_A}{f_A} = \frac{E - \bar{E}_A}{f_B} = \frac{\bar{E}_B}{f_B}. \quad (15.9)$$

Sie zeigt, dass die Energie pro Freiheitsgrad in den Teilsystemen gleich ist. Die zweite Ableitung von $P(E_A)$ an der Stelle \bar{E}_A ist

$$\left. \frac{d^2}{d E_A^2} \ln P(E_A) \right|_{\bar{E}_A} = -\frac{\gamma f_A}{\bar{E}_A^2} - \frac{\gamma f_B}{(E - \bar{E}_A)^2} = -\left(\frac{\gamma f_A}{\bar{E}_A^2} + \frac{\gamma f_B}{\bar{E}_B^2} \right). \quad (15.10)$$

Mit den Gleichungen (15.8) und (15.10) führen wir jetzt die Taylor-Entwicklung von $P(E_A)$ an der Stelle \bar{E}_A , also im Maximum von $P(E_A)$ bis zur zweiten Ordnung durch:

$$\begin{aligned} \ln P(E_A) &\approx \ln P(\bar{E}_A) + \underbrace{\left. \frac{d \ln P(E_A)}{d E_A} \right|_{\bar{E}_A}}_{=0} (E - \bar{E}_A) \\ &\quad + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 \ln P(E_A)}{d E_A^2} \right|_{\bar{E}_A} (E - \bar{E}_A)^2 \end{aligned} \quad (15.11)$$

$$\approx \ln P(\bar{E}_A) - \frac{1}{2} \underbrace{\left[\frac{\gamma f_A}{\bar{E}_A^2} + \frac{\gamma f_B}{\bar{E}_B^2} \right]}_{=: \frac{1}{\Delta E_A^2}} (E - \bar{E}_A)^2 \quad (15.12)$$

$$\ln P(E_A) \approx \ln P(\bar{E}_A) - \frac{(E - \bar{E}_A)^2}{2 \cdot \Delta E_A^2}. \quad (15.13)$$

Mit der verwendeten Definition

$$\frac{1}{\Delta E_A^2} := \frac{\gamma f_A}{E_A^2} + \frac{\gamma f_B}{E_B^2} \quad (15.14)$$

erhalten wir aus Gleichung (15.13) die Gauß-Verteilung von $P(E_A)$ mit der Symmetrie um das Maximum an der Stelle \overline{E}_A , dem Mittelwert von E_A :

$$P(E_A) = P(\overline{E}_A) \cdot e^{-\frac{(E-\overline{E}_A)^2}{2 \cdot \Delta E_A^2}}. \quad (15.15)$$

Die Breite der Gauß-Verteilung ist

$$\Delta E_A = \frac{1}{\sqrt{\frac{\gamma f_A}{E_A^2} + \frac{\gamma f_B}{E_B^2}}} < \frac{1}{\sqrt{\frac{\gamma f_A}{E_A^2}}} = \frac{\overline{E}_A}{\sqrt{\gamma f_A}}. \quad (15.16)$$

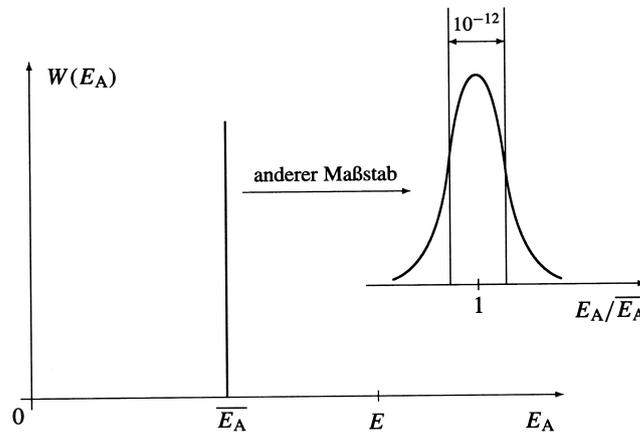


Abb. 15.2 Die Gauß-Funktion $W(E_A) = P(E_A)$ ist so schmal, dass sie als Strich erscheint. Der vergrößert gezeichnete Ausschnitt (in anderem Maßstab) illustriert, dass die Breite tatsächlich viel kleiner als die gezeigte Strichstärke ist.

Abbildung und Legende aus Torsten Fließbach, Statistische Physik, Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, 4. Auflage 2007, Seite 69.

Für große Anzahlen von Freiheitsgraden $f_A = 3N$, z. B. $f_A = 10^{24}$, wird die relative Breite der Verteilung mit

$$\frac{\Delta E_A}{E_A} < \frac{1}{\sqrt{\gamma f_A}} \approx 10^{-12} \quad (15.17)$$

sehr scharf. Das aber bedeutet, dass sich fast alle der

$$\Omega(E_A) \cdot \Omega(E_B) = P(E_A) \cdot \Omega(E)$$

Mikrozustände in einem sehr schmalen Bereich um das Maximum bei $E_A = \overline{E}_A$ verteilen. Mit anderen Worten, das thermodynamische Gleichgewicht wird entsprechend der Gleichung (15.3) bestimmt durch

$$\Omega_A(E_A) \cdot \Omega_B(E - E_A) = \text{maximal} \quad \Rightarrow \quad (15.18)$$

$$\ln(\Omega_A \Omega_B) = \ln \Omega_A(E_A) + \ln \Omega_B(E - E_A) = \text{maximal} \quad (15.19)$$

$$\text{für } E_A = \overline{E_A}. \quad (15.20)$$

Wir definieren jetzt für ein System im Gleichgewicht die Entropie S durch

$$S = S(E, V, N) := k_B \cdot \ln \Omega(E, V, N) \quad (15.21)$$

und die absolute Temperatur T durch

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T(E, V, N)} := \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E}. \quad (15.22)$$

Ω ist hier die mikrokanonische Zustandssumme des betrachteten Systems bzw. Teilsystems. Die Anwendung dieser Definition auf Gleichung (15.19) (kanonisches System, d. h. mit Wärmeenergieaustausch) liefert für die Entropie im thermodynamischen Gleichgewicht

$$\begin{aligned} k_B \cdot \ln(\Omega_A \Omega_B) &= k_B \cdot \ln \Omega_A(E_A) + k_B \cdot \ln \Omega_B(E - E_A) = \\ &= S(E_A) = S_A(E_A, N, V) + S_B(E - E_A, N, V) = \text{maximal}. \end{aligned} \quad (15.23)$$

Wir erkennen an $S(E_A) = k_B \ln \Omega = k_B \ln(\Omega_A \cdot \Omega_B) = S_A + S_B$, dass die Entropie in zwei Teilsystemen mit $\Omega_A \cdot \Omega_B = \Omega$ additiv ist.

Weil die Entropie im thermodynamischen Gleichgewicht maximal ist, gilt mit $E - E_A = E_B$

$$\frac{\partial S(E_A)}{\partial E_A} = \frac{\partial S_A(E_A)}{\partial E_A} + \frac{\partial S_B(E - E_A)}{\partial E_A} \quad (15.24)$$

$$= \frac{\partial S_A(E_A)}{\partial E_A} + \frac{\partial S_B(E_B)}{\partial E_B} \cdot \underbrace{\frac{d(E - E_A)}{dE_A}}_{=-1} \quad (15.25)$$

$$\frac{\partial S(E_A)}{\partial E_A} = \frac{\partial S_A(E_A)}{\partial E_A} - \frac{\partial S_B(E_B)}{\partial E_B} \stackrel{!}{=} 0. \quad (15.26)$$

Aus Gleichung (15.26) resultiert schließlich gemäß der Gleichung (15.22)

$$\frac{\partial S_A(E_A)}{\partial E_A} = \frac{\partial S_B(E_B)}{\partial E_B} = \frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_B} = \frac{1}{T} \Rightarrow T_A = T_B = T. \quad (15.27)$$

Wie man sieht, ist die Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht in den Teilsystemen gleich.

Abschließend zeigen wir, wie die Temperatur die Energie pro Freiheitsgrad angibt. Aus der Definition der Temperatur durch die Gleichung (15.22) erhalten wir

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E}(k_B \cdot \ln \Omega) \Leftrightarrow \frac{1}{k_B T} = \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega \quad (15.28)$$

und aus Gleichung (15.4)

$$\Omega(E) = c \cdot E^{\gamma f} \Leftrightarrow \ln \Omega(E) = \ln c + \gamma f \cdot \ln E. \quad (15.29)$$

Einsetzen von Gleichung (15.29) in die Gleichung (15.28) ergibt schließlich

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(E) = \frac{\partial}{\partial E} (\ln c + \gamma f \cdot \ln E) = \frac{\gamma f}{E} \Leftrightarrow \quad (15.30)$$

$$k_B T = \frac{E}{\gamma f} = \frac{E}{\frac{3N}{2}} = \frac{2}{3} \frac{E}{N}. \quad (15.31)$$

Für ein System im thermodynamischen Gleichgewicht gelten u. a. die folgenden zehn Feststellungen:

- ❶ Grundlegendes Postulat der statistischen Physik:
Alle zugänglichen Mikrozustände r in einem abgeschlossenen System im Gleichgewicht besitzen die gleiche Wahrscheinlichkeit $P_r = 1/\Omega$.
- ❷ Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Energie bzw. der Energieniveaus des kleinen Teilsystems A ergibt eine sehr schmale, symmetrisch zum Mittelwert $\overline{E_r}$ bzw. zum Maximalwert $P(\overline{E_r})$ gelegene Gaußkurve. Fast alle (statistisch möglichen) Mikrozustände von A liegen also beim Mittelwert $\overline{E_r}$, so dass makroskopisch nur die Energie $\overline{E_r}$ erscheint.
- ❸ Die Energie teilt sich durch den Wärmetausch so auf, dass die Anzahl der möglichen Mikrozustände maximal ist.
- ❹ Die Gleichgewichtsbedingung beim Wärmetausch ist
$$\overline{E_A}/f_A = \overline{E_B}/f_B.$$
Die Energie pro Freiheitsgrad in den Teilsystemen ist folglich gleich.
- ❺ 0. Hauptsatz der Thermodynamik:
Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Temperatur in den Teilsystemen gleich.
- ❻ Die Temperatur gibt die Energie pro Freiheitsgrad an gemäß
$$k_B T = \frac{2}{3} \cdot E/N.$$
- ❼ $T = 0$ heißt der absolute Temperatur-Nullpunkt.
- ❽ Die Entropie $S(E, N, V) = k_B \cdot \ln \Omega$ ist ein Maß für die Unordnung eines Systems. Sie ist deshalb im thermodynamischen Gleichgewicht maximal.
- ❾ Die Entropie ist bezüglich der Teilsysteme (eines Gesamtsystems) additiv.
- ❿ 3. Hauptsatz der Thermodynamik (Nernstsches Theorem):
Entropie $S \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$.

Teil III

Quantengase und spezielle Systeme

16 Ideales Fermi(onen)-Gas großkanonisch

Im idealen Fermi-Gas „lebt“ jedes Fermion, z. B. Elektron oder Nukleon, im 3-dimensionalen Ortsraum *und* im 3-dimensionalen Impulsraum, also im 6-dimensionalen Phasenraum.

16.1 Fermionenzahl N im Volumen V

Das Zustandsanzahl-Integral der zugänglichen Mikrozustände (Kombinationsmöglichkeiten bezüglich der drei quantisierten Impulskomponenten) für ein Teilchen bzw. für jedes Teilchen ist gleich dem Volumen des positiven Oktanten der 3-dimensionalen Impulsraumkugel mit dem Radius $p = \sqrt{2m\varepsilon}$.

Bezüglich der Anzahl der Mikrozustände in einem mikrokanonischen Ensemble entnehmen wir aus (12.27) für ein Teilchen (Einteilchensystem)¹ im dreidimensionalen Orts- und im dreidimensionalen Impulsraum, also für $N = 1$

$$\left(\frac{1}{2} \cdot dn\right)^3 = \frac{1}{8} d^3n = \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{L}{\pi\hbar} dp\right)^3 = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} d^3p. \quad (16.1)$$

Bei der Bildung des Zustandsanzahl-Integral der Mikrozustände für ein Teilchen als großkanonisches Einteilchensensemble, müssen wir berücksichtigen, dass die Energie nicht beschränkt ist. Wir lassen deshalb im Integral die obere Integrationsgrenze gegen unendlich gehen und erhalten mit

$$p = \sqrt{2m\varepsilon} \Rightarrow \frac{dp}{d\varepsilon} = \frac{m}{\sqrt{2m\varepsilon}} = \frac{m}{p} \quad (16.2)$$

das gesuchte Zustandsanzahl-Integral in Kugelkoordinaten, also gemäß $d^3p = 4\pi p^2 dp$,

¹Es werden hier auch Mikrozustände mit Energien kleiner als die Systemenergie berücksichtigt, auch wenn die Systemenergie (innere Energie) im mikrokanonischen Ensemble konstant ist. Dieses Vorgehen wird aber nicht zu nennenswerten Fehlern führen, weil wir von Einteilchensystemen, die in der statistischen Realität kaum eine Rolle spielen und nur als Modell zu verstehen sind, zu Systemen mit sehr großer Teilchenzahl übergehen werden.

wie folgt (vgl. Kap. 8):

$$\frac{1}{8} \int_{-\infty}^{+\infty} d^3n \dots = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} d^3p \dots \quad (16.3)$$

$$= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\infty} 4\pi p^2 dp \dots \quad (16.4)$$

$$= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\infty} 4\pi p^2 \frac{m}{p} d\varepsilon \dots \quad (16.5)$$

$$= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\infty} 4\pi m \sqrt{2m\varepsilon} d\varepsilon \dots \quad (16.6)$$

$$\frac{1}{8} \int_{-\infty}^{+\infty} d^3n \dots = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\infty} 4\pi \sqrt{2m^3} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \dots \quad (16.7)$$

Dies gilt für alle N Teilchen bzw. Fermionen im Volumen V . Aber jeder sich aus (16.7) ergebende Mikrozustand kann nach dem Pauli-Prinzip nur höchstens von einem Fermion mit dem Spin $s_z = \frac{1}{2} =: \uparrow$ und einem Fermion mit dem Spin $s_z = -\frac{1}{2} =: \downarrow$ besetzt werden und das jeweils mit der relativen Wahrscheinlichkeit bzw. mit der mittleren Besetzungszahl

$$\overline{n_{\vec{p}}} = \overline{n_{\varepsilon}} = \overline{n(\varepsilon)} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} . \quad (16.8)$$

Das bedeutet, dass wir hier nur die 3-dimensionale Impulsraumkugel im 3-dimensionalen Ortsraum verwenden dürfen und dass folglich (gleichsam im Einteilchensystem) die korrekte Boltzmann-Abzählung keine Rolle spielt bzw. gleich eins ist.² Mit der Masse m eines Fermions ist folglich die Anzahl der Fermionen in einem Volumen V

$$N = 2 \cdot \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\infty} 4\pi \sqrt{2m^3} \sqrt{\varepsilon} \cdot \overline{n(\varepsilon)} \cdot d\varepsilon \quad (16.9)$$

$$= \frac{\sqrt{2m^3}}{\pi^2 \hbar^3} \cdot V \int_0^{\infty} \overline{n(\varepsilon)} \cdot \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \quad (16.10)$$

$$N(V, T, \mu) = \frac{\sqrt{2m^3}}{\pi^2 \hbar^3} \cdot V \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon . \quad (16.11)$$

Weil die mittlere Besetzungszahl immer jeweils nur für einen Quantenzustand gilt, wird durch den Faktor 2 in (16.9) berücksichtigt, dass mikrokanonisch jeder „Einteilchenmikrozustand“ mit zwei Fermionen unterschiedlichen Quantenzustands (Spins) besetzt werden kann, also den Entartungsgrad $g = 2$ besitzt.

²Es bleibt zu klären, wie sich die Tatsache, dass mehrere Kombinationen aus 3 Impulskomponenten dieselbe Energie ergeben (auf einer Impulsraumkugeloberfläche liegen), mit dem Pauli-Prinzip verträgt. Denn auch bei der Herleitung der mittleren Besetzungszahl sind wir nur von den Energieniveaus und nicht von den Kombinationen der Impulskomponenten ausgegangen.

16.2 Zustandsdichte D

Die *Zustandsdichte* $D(\varepsilon)$ ist die Anzahl der Einteilchenquantenzustände pro Energieintervall und resultiert aus (16.7) und (16.10). Unter Berücksichtigung des Entartungsgrades $g = 2$ für Fermionen durch den Faktor 2 liefert dann das Integral

$$2 \cdot \frac{1}{8} \int_0^\infty d^3n \dots = 2 \cdot \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty 4\pi \sqrt{2m^3} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \dots \quad (16.12)$$

$$= \frac{\sqrt{2m^3}}{\pi^2\hbar^3} \cdot V \int_0^\infty \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \dots \quad (16.13)$$

formal die Anzahl der Quantenzustände, die von den N Fermionen gemäß ihrer mittleren Besetzungszahl $\overline{n(\varepsilon)}$ besetzt werden. Die Anzahl der Quantenzustände, die von nur einem Fermion besetzt werden, ist somit formal

$$\frac{1}{N} \cdot 2 \cdot \frac{1}{8} \int_0^\infty d^3n \dots = \frac{1}{N} \cdot \frac{\sqrt{2m^3}}{\pi^2\hbar^3} \cdot V \int_0^\infty \varepsilon^{\frac{1}{2}} \cdot d\varepsilon \dots \quad (16.14)$$

$$= \int_0^\infty \frac{V}{N} \frac{\sqrt{2m^3}}{\pi^2\hbar^3} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \cdot d\varepsilon \dots \quad (16.15)$$

$$= \int_0^\infty D(\varepsilon) \cdot d\varepsilon \dots, \quad (16.16)$$

denn

$$\frac{N}{N} = \int_0^\infty \overline{n(\varepsilon)} \cdot \underbrace{\frac{V}{N} \frac{\sqrt{2m^3}}{\pi^2\hbar^3} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \cdot d\varepsilon}_{D(\varepsilon)} = \int_0^\infty \overline{n(\varepsilon)} \cdot D(\varepsilon) \cdot d\varepsilon = 1. \quad (16.17)$$

$\overline{n(\varepsilon)} \cdot D(\varepsilon)$, also mittlere Teilchenzahl pro Einteilchenquantenzustand mal Anzahl der Einteilchenquantenzustände pro Energieintervall, ist gleich der mittleren Teilchenzahl pro Einteilchenenergieintervall und das Integral darüber nach der Einteilchenenergie liefert folglich das eine Teilchen, also die Teilchenzahl 1.

Die (Einteilchen-)Zustandsdichte im idealen Fermi-Gas

$$D(\varepsilon) = \frac{V}{N} \frac{\sqrt{2m^3}}{\pi^2\hbar^3} \varepsilon^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{N} \frac{8\pi V (2m^3)^{\frac{1}{2}}}{h^3} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \quad (16.18)$$

ist unabhängig von der Temperatur T .

16.3 Mittlere Einteilchenenergie $\bar{\varepsilon}$ und Gesamtenergie E

Aus der Gesamtenergie E des idealen Fermi-Gases erhalten wir unter Verwendung von (16.17) die mittlere Einteilchenenergie mit

$$\bar{\varepsilon} = \frac{E}{N} = \int_0^{\infty} \overline{n(\varepsilon)} \cdot D(\varepsilon) \cdot \varepsilon \cdot d\varepsilon \quad (16.19)$$

$$= \int_0^{\infty} \overline{n(\varepsilon)} \cdot \frac{V}{N} \frac{\sqrt{2m^3}}{\pi^2 \hbar^3} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \cdot \varepsilon \cdot d\varepsilon \quad (16.20)$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} \overline{n(\varepsilon)} \cdot V \frac{\sqrt{2m^3}}{\pi^2 \hbar^3} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \cdot \varepsilon \cdot d\varepsilon . \quad (16.21)$$

Damit ist die Gesamtenergie des idealen Fermi-Gases aus N Teilchen

$$E = N \cdot \bar{\varepsilon} = N \int_0^{\infty} \overline{n(\varepsilon)} \cdot D(\varepsilon) \cdot \varepsilon \cdot d\varepsilon \quad (16.22)$$

$$E = \int_0^{\infty} \overline{n(\varepsilon)} \cdot V \frac{\sqrt{2m^3}}{\pi^2 \hbar^3} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \cdot \varepsilon \cdot d\varepsilon . \quad (16.23)$$

16.4 Die Fermi-Energie ε_F

- ❶ Die *Fermi-Energie* ε_F ist die obere Grenzenergie der Fermionen in einem System bei $T = 0$ (Abb. 16.1). Wir werden sehen, dass die Fermi-Energie ε_F der Wert des chemischen Potentials μ bei $T = 0$ ist.
- ❷ Bei $T = 0$ besitzt ein Fermionensystem keine thermische Energie, so dass alle Quantenzustände von null aufwärts bis zur Fermi-Energie, also im Energiebereich $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_F$, (vollständig und lückenlos) besetzt und alle Quantenzustände im Energiebereich $\varepsilon > \varepsilon_F$ komplett unbesetzt sind.
- ❸ Demzufolge ist bei $T = 0$ im Energiebereich $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_F$ die mittlere Besetzungszahl $\overline{n(\varepsilon)} = 1$ und im Energiebereich $\varepsilon > \varepsilon_F$ ist die mittlere Besetzungszahl dann $\overline{n(\varepsilon)} = 0$. Wir sehen, dass die Funktion $\bar{n} = \overline{n(\varepsilon)}$ bei $T = 0$ eine Stufenfunktion bzw. Thetafunktion ist. Bei $\varepsilon = \varepsilon_F$ besitzt sie die sog. Fermi-Kante (Abb. 16.1).

$$\left. \begin{aligned} \lim_{\substack{T \rightarrow 0 \\ \varepsilon > \mu}} \overline{n(\varepsilon)} &= \lim_{\substack{T \rightarrow 0 \\ \varepsilon > \mu}} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1} = 0 \\ \lim_{\substack{T \rightarrow 0 \\ \varepsilon < \mu}} \overline{n(\varepsilon)} &= \lim_{\substack{T \rightarrow 0 \\ \varepsilon < \mu}} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1} = 1 \end{aligned} \right\} \xrightarrow{T=0} \overline{n(\varepsilon)} = \begin{cases} 0 & \text{für } \begin{cases} \varepsilon > \varepsilon_F \\ \varepsilon > \mu \end{cases} \\ 1 & \text{für } \begin{cases} \varepsilon \leq \varepsilon_F \\ \varepsilon < \mu \end{cases} \end{cases} \quad (16.24)$$

Aus (16.24) entnehmen wir außerdem, dass das chemische Potential für $T \rightarrow 0$ gegen die Fermi-Energie ε_F geht.

④ Für $T > 0$ gilt an der Stelle $\varepsilon = \mu$

$$\overline{n(\varepsilon)} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1} = \frac{1}{1 + 1} = \frac{1}{2}. \quad (16.25)$$

Zunächst bestimmen wir die Gesamtfermionenzahl N in einem idealen Fermi-Gas. Dies ist sehr einfach, wenn wir mit (16.4) und $\overline{n(\varepsilon)} = \overline{n_{\vec{p}}}$ für (16.9)

$$N = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty 4\pi p^2 \cdot \overline{n_{\vec{p}}} \cdot dp \quad (16.26)$$

schreiben und dann unter der Bedingung $T = 0$ entsprechend $\overline{n_{\vec{p}}} = 1$ in den Grenzen von $\varepsilon = 0$ bzw. $p = 0$ bis $\varepsilon = \varepsilon_F$ bzw. $p = p_F$ integrieren. Dabei verwenden wir $\varepsilon_F = p_F^2/(2m) \Leftrightarrow p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F}$:

$$N = 2 \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{p_F} 4\pi p^2 \cdot \overline{n_{\vec{p}}} \cdot dp = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \int_0^{p_F} p^2 dp \quad (16.27)$$

$$= \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4\pi}{3} \cdot p_F^3 \quad (16.28)$$

$$= \frac{V}{3\pi^2\hbar^3} \cdot (2m\varepsilon_F)^{\frac{3}{2}} \quad (16.29)$$

$$\Leftrightarrow N^{\frac{2}{3}} = \left(\frac{V}{3\pi^2\hbar^3} \right)^{\frac{2}{3}} 2m\varepsilon_F. \quad (16.30)$$

Durch Äquivalenzumformung erhalten wir daraus schließlich die Fermi-Energie

$$\varepsilon_F = \varepsilon_F(N, V) = (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \propto \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} = \varrho_N^{\frac{2}{3}}. \quad (16.31)$$

V/N bezeichnen wir hier als Teilchendichte ϱ_N .

Wenn für die Temperatur eines idealen Fermi-Gases $k_B T = k_B T_F = \varepsilon_F$ gilt, dann hat dieses Gas die sog. *Fermi-Temperatur*

$$T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B}. \quad (16.32)$$

Die Fermi-Temperaturen z. B. der Metalle liegen ungefähr zwischen 10^4 K und 10^5 K. Sie sind also sehr hoch im Vergleich zu unserer Umgebungstemperatur von ca. $3 \cdot 10^2$ K.

16.5 Berechnung des chemischen Potentials μ und der Energie E eines idealen Fermionengases

(In Anlehnung an Thorsten Fließbach, Statistische Physik, Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV, 4. Auflage, Elsevier - Spektrum Akademischer Verlag, München - Heidelberg, 2007, Seite 276 und folgende. Siehe auch „Sommerfeld-Entwicklung“ in Nolting, W., Grundkurs Theoretische Physik 6, Statistische Physik, Springer-Lehrbuch, 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2005, Seite 190 bis Seite 192.)

In diesem Abschnitt werden wir gelegentlich die folgende Abkürzung verwenden:

$$\frac{\sqrt{2m^3}}{\pi^2 \hbar^3} = C . \quad (16.33)$$

Wir betrachten zunächst (16.17) und (16.19) allgemein für verhältnismäßig niedrige Temperaturen entsprechend

$$k_B T \ll \varepsilon_F \approx k_B 10^5 \text{ K} , \quad (16.34)$$

wie sie in Festkörpern üblicherweise herrschen. Dabei schreiben wir sowohl für die Funktion $D(\varepsilon)$ als auch für die Funktion $\varepsilon \cdot D(\varepsilon)$ verallgemeinernd $f(\varepsilon)$ und erhalten so das Integral

$$\int_0^\infty d\varepsilon \overline{n(\varepsilon)} f(\varepsilon) . \quad (16.35)$$

Die Fermi-Verteilung bei $T = 0$ bezeichnen wir als die Thetafunktion

$$\overline{n(\varepsilon, T = 0)} = \Theta(\mu - \varepsilon) = \begin{cases} 1 & \text{für } \varepsilon \leq \mu , \\ 0 & \text{für } \varepsilon > \mu . \end{cases} \quad (16.36)$$

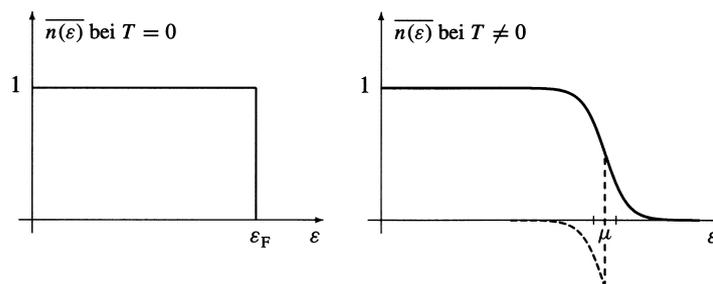


Abb. 16.1 Die Fermi-Dirac-Verteilung (mittlere Besetzungszahl) links bei $T = 0$ und rechts bei $T \neq 0$. Die Funktion $\eta(x) = \overline{n(\varepsilon)} - \Theta(\mu - \varepsilon)$ ist gestrichelt dargestellt, wobei ihr nach rechts abfallender Ast mit der Funktion $\overline{n(\varepsilon)}$ zusammenfällt.

Abbildung aus Torsten Fließbach, Statistische Physik, Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, 4. Auflage 2007, Seite 279.

Bei Temperaturen $T > 0$ stellen wir eine „Aufweichung“ der Fermi-Verteilungsfunktion an der Fermi-Kante in einem schmalen Energiebereich von nur etwa $4k_B T$ um μ fest

(Abb. 16.1). Wir können (16.35) mithilfe der Thetafunktion (16.36), die ihre Stufe bei $\varepsilon = \mu$ besitzt, zerteilen und erhalten *exakt*

$$\int_0^{\infty} d\varepsilon \overline{n(\varepsilon)} f(\varepsilon) = \underbrace{\int_0^{\mu} d\varepsilon f(\varepsilon) - \int_0^{\infty} d\varepsilon \cdot \Theta(\mu - \varepsilon) \cdot f(\varepsilon)}_{=0} + \int_0^{\infty} d\varepsilon \overline{n(\varepsilon)} f(\varepsilon), \quad (16.37)$$

$$\int_0^{\infty} d\varepsilon \overline{n(\varepsilon)} f(\varepsilon) = \underbrace{\int_0^{\mu} d\varepsilon f(\varepsilon)}_A + \underbrace{\int_0^{\infty} d\varepsilon \left(\overline{n(\varepsilon)} - \Theta(\mu - \varepsilon) \right) f(\varepsilon)}_B, \quad (16.38)$$

was sich in der Folge als hilfreich erweisen wird. Dabei werden wir wegen der relativ niedrigen Systemtemperatur gemäß $k_B T \ll \varepsilon_F$ *näherungsweise* das Integral *A* bei $T = 0$, d. h. für die mittlere Besetzungszahl $\overline{n(\varepsilon)} = 1$ betrachten. Demzufolge ist dann das Integral *B* *näherungsweise* der Korrekturterm für $T \neq 0$.

Die Differenz zwischen den Fermi-Verteilungsfunktionen $\overline{n(\varepsilon)}$ und $\Theta(\mu - \varepsilon)$ ergibt mit der Substitution

$$\begin{aligned} \beta(\varepsilon - \mu) = x &\Rightarrow \Theta(\mu - \varepsilon) = \Theta(-x), \\ &\Rightarrow \varepsilon - \mu = \frac{x}{\beta}, \\ &\Rightarrow \varepsilon = 0 \Leftrightarrow x = -\beta\mu, \\ &\Rightarrow d\varepsilon = \frac{1}{\beta} dx \end{aligned} \quad (16.39)$$

die ungerade Funktion

$$\eta(x) = \overline{n(\varepsilon)} - \Theta(\mu - \varepsilon) = \frac{1}{e^x + 1} - \Theta(-x), \quad (16.40)$$

die wir zur Auswertung des Integrals *B* von (16.38) verwenden werden. Zuvor entwickeln wir aber $f(\varepsilon)$ bis zur ersten Ordnung um $\varepsilon = \mu$, weil hier insbesondere Funktionen wie $\varepsilon^{\frac{1}{2}}$ und $\varepsilon^{\frac{3}{2}}$ nur schwach veränderlich sind:

$$f(\varepsilon) \approx f(\mu) + f'(\mu) \cdot (\varepsilon - \mu) = f(\mu) + f'(\mu) \cdot \frac{x}{\beta} \approx f(x). \quad (16.41)$$

Jetzt führen wir im Integral *B* von (16.38) die Substitution durch, wobei wir aber trotz der entwicklungsbedingten Näherung von f das Gleichheitszeichen verwenden und außerdem für die untere Integrationsgrenze $-\infty$ setzen, weil $\beta\mu \gg 1$:

$$\int_0^{\infty} d\varepsilon \left(\overline{n(\varepsilon)} - \Theta(\mu - \varepsilon) \right) f(\varepsilon) \quad (16.42)$$

$$= \int_{-\beta\mu}^{\infty} \frac{1}{\beta} dx \cdot \eta(x) \cdot \left(f(\mu) + f'(\mu) \cdot \frac{x}{\beta} \right) \quad (16.43)$$

$$= \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\beta} dx \cdot \eta(x) \cdot f(\mu)}_{=0, \text{ weil } \eta(x) \text{ ungerade}} + \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\beta} dx \cdot \eta(x) \cdot f'(\mu) \cdot \frac{x}{\beta}}_{\neq 0, \text{ weil } x \cdot \eta(x) \text{ gerade}}, \quad (16.44)$$

Vom Integral (16.42) verbleibt also nur

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\beta} dx \cdot \eta(x) \cdot f'(\mu) \cdot \frac{x}{\beta} \quad (16.45)$$

$$= 2 \cdot \frac{f'(\mu)}{\beta^2} \int_0^{\infty} dx \cdot x \cdot \eta(x) \quad (16.46)$$

$$= 2 \cdot \frac{f'(\mu)}{\beta^2} \int_0^{\infty} dx \cdot x \cdot \left(\overline{n(x)} - \Theta(-x) \right) . \quad (16.47)$$

Mit $\varepsilon - \mu = \frac{1}{\beta} x$ gilt aber für die Stufenfunktion

$$\Theta(\mu - \varepsilon) = \Theta(-x) = \begin{cases} 1 & \text{für } \varepsilon \leq \mu \text{ bzw. für } x \leq 0, \\ 0 & \text{für } \varepsilon > \mu \text{ bzw. für } x > 0, \end{cases} \quad (16.48)$$

sodass $\Theta(-x)$ im Integranden von (16.47) für den Integrationsbereich von $x = 0$ bis ∞ verschwindet. (16.47) ist jetzt mit Hilfe einer Integraltabelle einfach zu lösen:

$$2 \cdot \frac{f'(\mu)}{\beta^2} \int_0^{\infty} dx \cdot x \cdot \overline{n(x)} = 2 \cdot \frac{f'(\mu)}{\beta^2} \underbrace{\int_0^{\infty} dx \cdot x \cdot \frac{1}{e^x + 1}}_{= \pi^2/12} = \frac{f'(\mu)}{\beta^2} \frac{\pi^2}{6} . \quad (16.49)$$

Damit können wir abschließend für (16.38) schreiben:

$$\int_0^{\infty} d\varepsilon \overline{n(\varepsilon)} f(\varepsilon) = \underbrace{\int_0^{\mu} d\varepsilon f(\varepsilon)}_{\text{für } T=0} + \underbrace{\frac{\pi^2}{6\beta^2} f'(\mu)}_{\text{für } T \neq 0} \quad \text{für } k_B T \ll \varepsilon_F . \quad (16.50)$$

16.5.1 Berechnung von μ

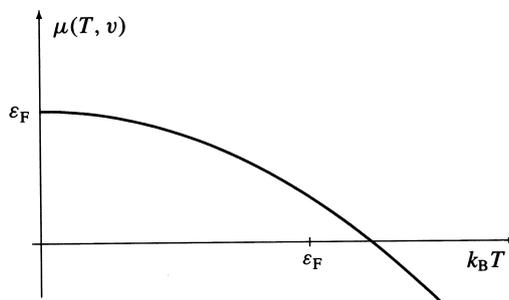


Abb. 16.2 Der Verlauf des chemischen Potentials μ des idealen Fermi-Gases in Abhängigkeit von der Energie $k_B T$ bzw. von der Temperatur T .

Abbildung aus Torsten Fließbach, Statistische Physik, Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, 4. Auflage 2007, Seite 282.

Ausgehend von (16.17) und (16.18) schreiben wir für (16.50)

$$\int_0^{\infty} d\varepsilon \overline{n(\varepsilon)} D(\varepsilon) = \int_0^{\mu} d\varepsilon D(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6\beta^2} D'(\mu) = 1. \quad (16.51)$$

Aus der rechten Seite von (16.51) erhalten wir

$$1 = \underbrace{\int_0^{\mu} d\varepsilon D(\varepsilon)}_{T=0 \Rightarrow \overline{n(\varepsilon)}=1} + \frac{\pi^2}{6\beta^2} D'(\mu) \quad (16.52)$$

$$= \underbrace{\int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon D(\varepsilon)}_{=1 \text{ für } T=0} + \underbrace{\int_{\varepsilon_F}^{\mu} d\varepsilon D(\varepsilon)}_{T=0} + \frac{\pi^2}{6\beta^2} D'(\mu) \quad (16.53)$$

Verwendung des
Mittelwertsatzes der Integralrechnung:

$$1 = 1 + (\mu - \varepsilon_F) D(\tilde{\varepsilon}) + \frac{\pi^2}{6\beta^2} D'(\mu) \quad (16.54)$$

$$\Leftrightarrow \mu - \varepsilon_F = -\frac{\pi^2}{6\beta^2} \frac{D'(\mu)}{D(\tilde{\varepsilon})} \quad (16.55)$$

$$\mu = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6\beta^2} \frac{D'(\mu)}{D(\tilde{\varepsilon})}. \quad (16.56)$$

Wir setzen

$$D(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2m^3}}{\pi^2 \hbar^3} \cdot \frac{V}{N} \cdot \varepsilon^{\frac{1}{2}} = C \cdot \frac{V}{N} \cdot \varepsilon^{\frac{1}{2}}. \quad (16.57)$$

und

$$D'(\varepsilon) = \frac{CV}{2N} \cdot \varepsilon^{-\frac{1}{2}} \Rightarrow D'(\mu) = \frac{CV}{2N} \cdot \mu^{-\frac{1}{2}} \quad (16.58)$$

ein und erhalten

$$\mu = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6\beta^2} \frac{\frac{CV}{2N} \cdot \mu^{-\frac{1}{2}}}{\frac{CV}{N} \cdot \tilde{\varepsilon}^{\frac{1}{2}}} = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{12} \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{\mu^{\frac{1}{2}} \cdot \tilde{\varepsilon}^{\frac{1}{2}}}. \quad (16.59)$$

Wir wissen, dass $\tilde{\varepsilon}$ zwischen μ und ε_F liegt. Für kleine T entsprechend $k_B T \ll \varepsilon_F$ verwenden wir jetzt die Näherung $\mu \approx \varepsilon_F \Rightarrow \tilde{\varepsilon} \approx \varepsilon_F$ und erhalten damit abschließend für das chemische Potential des idealen Fermi-Gases

$$\mu = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \quad \text{für } k_B T \ll \varepsilon_F \Rightarrow \mu \approx \varepsilon_F. \quad (16.60)$$

Wie wir sehen, gilt also $\mu \leq \varepsilon_F$ und für $T \rightarrow \infty$ geht $\mu \rightarrow -\infty$ (Abb. 16.2).

16.5.2 Berechnung von E

Die im Folgenden auftretende Grundzustandsenergie $E(T = 0) = E_0$ werden wir am Ende dieses Abschnitts herleiten.

Ausgehend von (16.19) und (16.50) verläuft die Berechnung der Energie E des idealen Fermi-Gases analog zur Berechnung des chemischen Potentials μ :

$$\frac{E}{N} = \int_0^{\infty} d\varepsilon \overline{n(\varepsilon)} \cdot \varepsilon \cdot D(\varepsilon) \quad (16.61)$$

$$= \int_0^{\mu} d\varepsilon \cdot \varepsilon \cdot D(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6\beta^2} \frac{d}{d\varepsilon} \left[\varepsilon \cdot D(\varepsilon) \right]_{\varepsilon=\mu} \quad (16.62)$$

$$= \underbrace{\int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \cdot \varepsilon \cdot D(\varepsilon)}_{E_0/N} + \underbrace{\int_{\varepsilon_F}^{\mu} d\varepsilon \cdot \varepsilon \cdot D(\varepsilon)}_{\text{Mittelwertsatz}} + \frac{\pi^2}{6\beta^2} \left[\varepsilon \cdot D'(\varepsilon) + D(\varepsilon) \right]_{\varepsilon=\mu} \quad (16.63)$$

$$= \frac{E_0}{N} + \underbrace{(\mu - \varepsilon_F)}_{\text{mit (16.55)}} \cdot \tilde{\varepsilon} \cdot D(\tilde{\varepsilon}) + \frac{\pi^2}{6\beta^2} \left[\mu \cdot D'(\mu) + D(\mu) \right] \quad (16.64)$$

$$= \frac{E_0}{N} - \frac{\pi^2}{6\beta^2} \frac{D'(\mu)}{D(\tilde{\varepsilon})} \cdot \tilde{\varepsilon} \cdot D(\tilde{\varepsilon}) + \frac{\pi^2}{6\beta^2} \left[\mu \cdot D'(\mu) + D(\mu) \right] \quad (16.65)$$

$$= \frac{E_0}{N} - \frac{\pi^2}{6\beta^2} \cdot \tilde{\varepsilon} \cdot D'(\mu) + \frac{\pi^2}{6\beta^2} \cdot \mu \cdot D'(\mu) + \frac{\pi^2}{6\beta^2} \cdot D(\mu) \quad (16.66)$$

Wegen der Bedingung $k_B T \ll \varepsilon_F$ verwenden wir wieder die Näherung $\mu \approx \varepsilon_F \Rightarrow \tilde{\varepsilon} \approx \varepsilon_F$. Dadurch verschwinden in (16.66) die beiden mittleren Terme und es resultiert die mittlere Einteilchenenergie mit

$$\frac{E}{N} = \frac{E_0}{N} - \frac{\pi^2}{6\beta^2} \cdot \varepsilon_F \cdot D'(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6\beta^2} \cdot \varepsilon_F \cdot D'(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6\beta^2} \cdot D(\varepsilon_F) , \quad (16.67)$$

$$\frac{E}{N} = \frac{E_0}{N} + \frac{\pi^2}{6\beta^2} \cdot D(\varepsilon_F) . \quad (16.68)$$

Gemäß der Definition der Fermi-Energie ε_F gilt in einem Fermionensystem bei $T = 0$ und mit (16.57) die Teilchenzahlbedingung

$$1 = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon D(\varepsilon) = C \frac{V}{N} \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon^{\frac{1}{2}} = \frac{2}{3} \cdot C \frac{V}{N} \cdot (\varepsilon_F)^{\frac{3}{2}} \quad (16.69)$$

$$= \frac{2}{3} \cdot \left(C \frac{V}{N} \varepsilon_F^{\frac{1}{2}} \right) \cdot \varepsilon_F = \frac{2}{3} \cdot D(\varepsilon_F) \cdot \varepsilon_F = 1 . \quad (16.70)$$

Aus dieser Teilchenzahlbedingung ergeben sich drei wichtige Beziehungen:

$$\Leftrightarrow D(\varepsilon_F) = \frac{3}{2} \varepsilon_F^{-1}, \quad (16.71)$$

$$\Leftrightarrow C \frac{V}{N} = \frac{3}{2} \varepsilon_F^{-\frac{3}{2}}, \quad (16.72)$$

$$\Rightarrow D(\varepsilon) = C \frac{V}{N} \cdot \varepsilon^{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2} \varepsilon_F^{-\frac{3}{2}} \cdot \varepsilon^{\frac{1}{2}}. \quad (16.73)$$

(16.71) setzen wir in (16.68) ein und erhalten nach entsprechender Äquivalenzumformung abschließend für die (Gesamt-)Energie des idealen Fermi-Gases

$$E = E_0 + N \cdot \frac{\pi^2}{6\beta^2} \cdot \frac{3}{2} \varepsilon_F^{-1}, \quad (16.74)$$

$$E(N, V, T) = E_0(N, V) + \frac{\pi^2 k_B^2}{4 \varepsilon_F} \cdot N \cdot T^2 \quad \text{für } k_B T \ll \varepsilon_F. \quad (16.75)$$

Daraus resultiert die spezifische Wärme

$$c_V(N, V, T) = \frac{1}{N} \frac{\partial E(N, V, T)}{\partial T} = \frac{\pi^2 k_B^2}{2 \varepsilon_F} \cdot T \quad \text{für } k_B T \ll \varepsilon_F. \quad (16.76)$$

In dem hier betrachteten Temperaturbereich kommt zur spezifischen Wärme noch der Anteil αT^3 aus den (Festkörper-)Gitterschwingungen hinzu und bei hohen Temperaturen entsprechend $k_B T \gg \varepsilon_F$ nähert sich die spezifische Wärme des idealen Fermi-Gases dem klassischen Wert $c_V = 3k_B/2$ (Abb. 16.3).

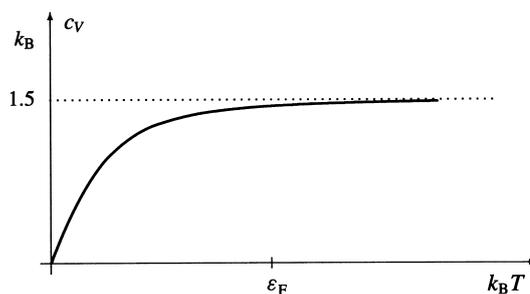


Abb. 16.3 Der Verlauf der spezifischen Wärme c_V des idealen Fermi-Gases in Abhängigkeit von der Energie $k_B T$ bzw. von der Temperatur T .

Abbildung aus Torsten Fließbach, Statistische Physik, Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, 4. Auflage 2007, Seite 282.

Die Grundzustandsenergie eines idealen Fermi-Gases ist seine Energie bei $T = 0$. Wir erhalten sie aus der Einteilchen-Grundzustandsenergie E_0/N in (16.63) unter

Verwendung von (16.73) wie folgt:

$$E_0 = N \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon D(\varepsilon) \cdot \varepsilon = N \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \frac{3}{2} \varepsilon_F^{-\frac{3}{2}} \cdot \varepsilon^{\frac{1}{2}} \cdot \varepsilon \quad (16.77)$$

$$= \frac{3}{2} N \varepsilon_F^{-\frac{3}{2}} \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon^{\frac{3}{2}} = \frac{2}{5} \cdot \frac{3}{2} N \varepsilon_F^{-\frac{3}{2}} \cdot \varepsilon_F^{\frac{5}{2}} \quad (16.78)$$

$$E_0 = N \frac{3}{5} \varepsilon_F. \quad (16.79)$$

Die Grundzustandsenergie eines Fermions, also die Einteilchen-Grundzustandsenergie ist damit

$$\frac{E_0}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_F. \quad (16.80)$$

16.6 Fermi-Druck nichtrelativistisch

Bei unseren Überlegungen zum Druck in einem nichtrelativistischen idealen Fermi-Gas gehen wir aus von der *thermischen Zustandsgleichung*³

$$pV = Nk_B T = \frac{2}{3} E \quad \Leftrightarrow \quad p(T, V, N) = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \quad (16.81)$$

der klassischen Thermodynamik. Wir setzen (16.75) und (16.79) für E in (16.81) ein und erhalten mit der Teilchendichte $N/V = \varrho_N$

$$p(T, V, N) = \frac{2}{3} \frac{1}{V} \cdot E = \frac{2}{3} \frac{1}{V} \cdot \left[N \frac{3}{5} \varepsilon_F + \frac{\pi^2 k_B^2}{4 \varepsilon_F} \cdot N \cdot T^2 \right] \quad (16.82)$$

$$= \underbrace{\frac{2}{5} \frac{N}{V} \varepsilon_F}_{p_F} + \frac{\pi^2 k_B^2}{6} \frac{N}{V} \frac{1}{\varepsilon_F} \cdot T^2 \quad (16.83)$$

$$p(T, V, N) = \left[\frac{2 \varepsilon_F}{5} + \frac{\pi^2 k_B^2}{6 \varepsilon_F} \cdot T^2 \right] \cdot \varrho_N. \quad (16.84)$$

Wir stellen fest, dass der Fermi-Druck im Gegensatz zum Druck im idealen klassischen Gas und zum Druck im idealen Bose-Gas für $T \rightarrow 0$ nicht gegen null, sondern gegen

$$p(N, V, T = 0) = p_F = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \varepsilon_F \quad (16.85)$$

geht. Dieser endliche Wert des Fermi-Drucks in einem idealen Fermi-Gas im Grundzustand ist die Ursachen für die *relative Inkompressibilität* der uns umgebenden gewöhnlichen Materie (Abb. 16.4).

³Für das relativistische ideale Gas ist die thermische Zustandsgleichung $pV = \frac{1}{3} E$ und folglich der Druck $p = \frac{1}{3} \frac{E}{V}$.

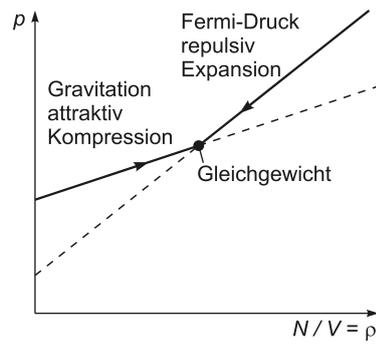


Abb. 16.4 Die Temperatur des Fermi-Gases sei hier konstant. Gravitationsdruck und Fermi-Druck wirken gegeneinander, sodass das System dem Gleichgewichtszustand zwischen Kompression und Expansion in einem bestimmten Punkt $p = p(\varrho)$ zustrebt.

17 Ideales Bosonengas (Bose-Gas) großkanonisch

Bosonen sind Teilchen wie z.B. Atomkerne oder Moleküle mit gerader Nukleonenzahl (^4He -Atome und -Atomkerne, H_2 -Moleküle usw.), Mesonen und Photonen, aber auch Quasiteilchen wie z.B. Phononen. Sie besitzen einen ganzzahligen Spin. ^3He -Atome und -Atomkerne, einzelne Nukleonen und Elektronen hingegen besitzen einen halbzahligen Spin und sind Fermionen.

Jedes Boson „lebt“ im idealen Bose-Gas in seinem 3-dimensionalen Ortsraum und seinem 3-dimensionalen Impulsraum. Die Anzahl der Quantenzustände, die von jedem der N Bosonen des Systems besetzt werden können, ist gleich dem Volumen des positiven Oktanten der unendlichen 3-dimensionalen Impulsquantenzahlenraumkugel entsprechend dem Zustandsanzahl-Integral (16.4) bzw. (16.7) der Mikrozustände für ein Teilchen. Dieses Zustandsanzahl-Integral gilt natürlich sowohl für das Fermionensystem als auch für das Bosonensystem und wird zur Erinnerung noch einmal angeschrieben:

$$\sum_{\vec{p}} \dots = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{\infty} dp \dots = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\infty} dp 4\pi p^2 \dots \quad (17.1)$$

$$= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\infty} d\varepsilon 4\pi (2m^3)^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \dots \quad (17.2)$$

Die mittlere Besetzungszahl

$$\bar{n}_{\vec{p}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\vec{p}} - \mu)} - 1} \quad \text{bzw.} \quad \bar{n}_{\varepsilon} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1} \quad (17.3)$$

für diese Quantenzustände hatten wir im Abschnitt 14.7 hergeleitet. \bar{n}_{ε} ist das Resultat aus der Mittelung über die Besetzungszahlen n_{ε} des Quantenzustands der Energie ε aller dem System zugänglichen Verteilungsmöglichkeiten r . Für Bosonen kann n_{ε} im großkanonischen System prinzipiell von null bis unendlich laufen.

Für $\bar{n}_{\vec{p}}$ kann man auch die geometrische Reihe

$$\bar{n}_{\vec{p}} = \sum_{l=1}^{\infty} (e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}} - \mu)})^l \quad (17.4)$$

schreiben, denn

$$e^{-x} = q < 1 \quad \Rightarrow \quad \sum_{l=0}^{\infty} q^l = \frac{1}{1-q} \quad (17.5)$$

$$\Rightarrow \quad \sum_{l=1}^{\infty} q^l = \frac{1}{1-q} - 1 = \frac{1 - (1-q)}{1-q} = \frac{q}{1-q} \quad (17.6)$$

$$= \frac{1}{q^{-1} - 1} = \frac{1}{e^x - 1} = \sum_{l=1}^{\infty} (e^{-x})^l \quad (17.7)$$

Betrachten wir das chemische Potential μ in der Bose-Einstein-Verteilung, so können wir folgendes feststellen:¹

- ❶ Die Ein-Teilchen-Energien ε sind stets positiv. Die kleinste Ein-Teilchen-Energie ist $\varepsilon_0 = 0$. Für positive μ bzw. für $\mu > 0$ können negative Besetzungszahlen n_ε resultieren. Negative Besetzungszahlen sind aber physikalisch nicht sinnvoll.
- ❷ Für $\mu = \varepsilon$ und speziell auch für $\mu = \varepsilon_0 = 0$ divergiert \bar{n}_ε .
- ❸ Es erscheint deshalb zunächst die Annahme sinnvoll, dass

$$\mu < 0. \quad (17.8)$$

- ❹ Für $T \rightarrow 0$ gehen alle Besetzungszahlen gegen null:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \bar{n}_\varepsilon = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/(k_B T)} - 1} = \frac{1}{\infty - 1} = 0. \quad (17.9)$$

Das würde aber bedeuten, dass auch bei vorgegebener Teilchenzahl N und $T \rightarrow 0$ alle Teilchen verschwinden, was ebenfalls nicht sinnvoll ist.

- ❺ Wir machen deshalb noch eine Annahme:
Mit $T \rightarrow 0$ soll μ derart gegen $\varepsilon_0 = 0$ streben, dass auch bei $T = 0$ das niedrigste Energieniveau des idealen Bose-Gases entsprechend der Ein-Teilchen-Energie $\varepsilon_0 = 0$ besetzt ist und die Teilchenzahl des idealen Bose-Gases dann $N = N(T = 0) = N_0 = \overline{n(\varepsilon_0)} = \bar{n}_0$ beträgt.
- ❻ Wie die Annahmen

$$-\infty < \mu \leq 0 \quad \text{und} \quad T \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad \mu \rightarrow \varepsilon_0 = 0 \quad (17.10)$$

zu realisieren sind, werden wir im Folgenden erfahren.

17.1 Bosonenzahl N im Volumen V ohne Berücksichtigung von N_0

Die Teilchenzahl im idealen Bose-Gas erhalten wir analog zum idealen Fermi-Gas mit dem Teilchenzahlintegral über die mittleren Besetzungszahlen der Quantenzustände

¹Siehe Wolfgang Nolting, Springer-Lehrbuch, Grundkurs Theoretische Physik 6, Statistische Physik, 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2005, Seite 178.

wie folgt:

$$N = \sum_{\vec{p}} \bar{n}_{\vec{p}} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp \, 4\pi p^2 \bar{n}_{\vec{p}} \quad (17.11)$$

$$= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp \, 4\pi p^2 \sum_{l=1}^\infty (e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}} - \mu)})^l \quad (17.12)$$

Vorziehen des Summenzeichens vor das Integral liefert mit

$$\varepsilon_{\vec{p}} = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} = \varepsilon_p$$

$$= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \sum_{l=1}^\infty e^{\beta\mu l} \cdot 4\pi \int_0^\infty dp \, p^2 e^{-\frac{p^2}{2mk_B T} l} \quad (17.13)$$

$$\text{mit } \int_0^\infty dp \, p^2 e^{-ap^2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}} \quad \Rightarrow$$

$$4\pi \int_0^\infty dp \, p^2 e^{-\frac{p^2}{2mk_B T} l} = 4\pi \frac{1}{4} \sqrt{\pi \cdot \frac{(2mk_B T)^3}{l^3}} \\ = \frac{(\sqrt{2\pi mk_B T})^3}{l^{\frac{3}{2}}} \quad (17.14)$$

$$= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \sum_{l=1}^\infty (e^{\beta\mu})^l \cdot \frac{(\sqrt{2\pi mk_B T})^3}{l^{\frac{3}{2}}} \quad (17.15)$$

$$N = V \cdot \left(\frac{\sqrt{2\pi mk_B T}}{2\pi\hbar} \right)^3 \cdot \sum_{l=1}^\infty \frac{(e^{\beta\mu})^l}{l^{\frac{3}{2}}}. \quad (17.16)$$

Mit der *thermischen Wellenlänge*

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi mk_B T}}, \quad (17.17)$$

der *Fugazität*

$$z = e^{\beta\mu} = e^{\frac{\mu}{k_B T}} \quad (17.18)$$

sowie der *verallgemeinerten Riemann'schen Zeta-Funktion*

$$g_{\frac{3}{2}}(z) = \sum_{l=1}^\infty \frac{z^l}{l^{\frac{3}{2}}} = \sum_{l=1}^\infty \frac{(e^{\beta\mu})^l}{l^{\frac{3}{2}}} = f(\mu) \quad (17.19)$$

erhalten wir aus (17.16) für die Teilchenzahl im idealen Bose-Gas

$$N = \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{\frac{3}{2}}} = \frac{V}{\lambda^3} g_{\frac{3}{2}}(z). \quad (17.20)$$

17.2 Das Verhalten von $\mu(T)$ für $T \rightarrow \infty$

(17.16) divergiert nicht für $T \rightarrow \infty$, wenn $g_{\frac{3}{2}}(z)$ schneller verschwindet als λ^3 anwächst. Das ist ganz sicher der Fall für $\mu = \mu(T) \rightarrow -\infty$ gemäß

$$\lim_{\mu \rightarrow -\infty} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(e^{\beta\mu})^l}{l^{\frac{3}{2}}} = 0. \quad (17.21)$$

$\mu = \mu(T)$ verändert sich folglich in Abhängigkeit von T so, dass es bei wachsendem T nicht gegen 0 sondern gegen $-\infty$ geht:

$$T \rightarrow \infty \quad \Rightarrow \quad \mu = \mu(T) \rightarrow -\infty. \quad (17.22)$$

17.3 Bestimmung der Übergangstemperatur T_c

Die *Übergangstemperatur* T_c , auch *kritische Temperatur* genannt, ist die Temperatur für $\mu_{max} = 0$ bzw. für $z_{max}(\mu) = e^{\beta\cdot 0} = 1$. Einsetzen von T_c und von $z = 1$ in die Gleichung (17.16) für die Teilchenzahl im idealen Bose-Gas ergibt

$$N(T_c) = V \cdot \left(\frac{\sqrt{2\pi m k_B T_c}}{2\pi\hbar} \right)^3 \cdot \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^{\frac{3}{2}}}. \quad (17.23)$$

Mit der *Riemann'schen Zeta-Funktion*

$$\sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^{3/2}} = \zeta(3/2) \approx 2,61 \quad \text{für } z = 1 \quad (17.24)$$

erhalten wir daraus

$$N(T_c) = V \cdot \left(\frac{\sqrt{2\pi m k_B}}{2\pi\hbar} \right)^3 \cdot T_c^{\frac{3}{2}} \cdot \zeta(3/2). \quad (17.25)$$

Auflösen nach T_c liefert schließlich

$$T_c = \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{(2\pi\hbar)^2}{2\pi m k_B} \cdot \frac{1}{[\zeta(3/2)]^{\frac{2}{3}}}, \quad (17.26)$$

$$T_c = \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{2\pi\hbar^2}{m k_B} \cdot \frac{1}{[\zeta(3/2)]^{\frac{2}{3}}} > 0. \quad (17.27)$$

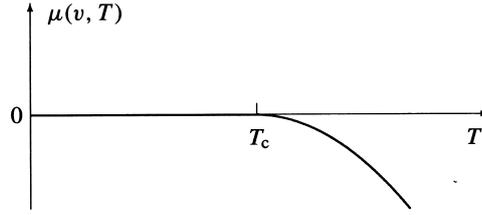


Abb. 17.1 Darstellung des chemischen Potentials μ des idealen Bose-Gases in Abhängigkeit von der Temperatur T . Ein chemisches Potential $\mu \leq 0$ bedeutet, dass keine Energie erforderlich ist, um dem System Teilchen hinzuzufügen. Bosonen besitzen also ein attraktives Potential, wenn μ negativ ist.

Abbildung aus Torsten Fließbach, Statistische Physik, Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, 4. Auflage 2007, Seite 267.

17.4 Der Temperaturbereich $0 \leq T \leq T_c$

Weil das chemische Potential, wie in Abbildung 17.1 dargestellt, bei sinkender Temperatur nicht erst bei $T = 0$ sondern schon bei $T_c > 0$ seinen Maximalwert $\mu_{max} = 0$ erreicht hat, nehmen wir an, dass

$$\mu(T) = 0 = const \quad \text{für} \quad 0 \leq T \leq T_c . \quad (17.28)$$

Für die mittlere Besetzungszahl des niedrigsten Energieniveaus $\varepsilon_0 = 0$ hatten wir angenommen

$$\bar{n}_0 = N_0 . \quad (17.29)$$

Setzen wir also $\varepsilon_0 = 0$ und $\mu(T_c) = 0$ in die Bose-Einstein-Verteilungsfunktion für T_c ein, so stellen wir fest, dass N_0 divergiert:

$$\bar{n}_0 = N_0 = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_0 - \mu(T_c)}{k_B T_c}} - 1} = \frac{1}{e^{\frac{0-0}{k_B T_c}} - 1} = \frac{1}{1-1} \rightarrow \infty . \quad (17.30)$$

N_0 darf aber für $T \leq T_c$ nicht divergieren.

Allerdings sollten sich bei $T \ll T_c$ die meisten Teilchen des idealen Bose-Gases im Grundzustand $\varepsilon_0 = p_0^2/(2m) = 0$ befinden. Dennoch liefert das Teilchenzahlintegral mit der Näherung von \bar{n}_ε für $\vec{p} \rightarrow 0$ bzw. für $\varepsilon = p^2/(2m) \rightarrow 0$ nur einen verschwindenden Beitrag zur Teilchenzahl, wie jetzt gezeigt wird:

Für $\mu = 0$ im Bereich $T \leq T_c$ und für $\vec{p} \rightarrow 0$ erhalten wir entsprechend

$$\frac{1}{e^x - 1} \approx \frac{1}{(1+x) - 1} = \frac{1}{x}, \quad x \rightarrow 0 \quad (17.31)$$

die folgende Näherung:

$$\bar{n}_{\vec{p}} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_{\vec{p}} - \mu}{k_B T}} - 1} \stackrel{\mu=0}{=} \frac{1}{e^{\frac{p^2}{2m k_B T}} - 1} \approx \frac{1}{\frac{p^2}{2m k_B T}}, \quad (17.32)$$

$$\bar{n}_{\vec{p}} = \frac{2m k_B T}{p^2} . \quad (17.33)$$

Diese Näherung für die Besetzungszahl setzen wir in das Teilchenzahlintegral ein:

$$N = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^p dp \, 4\pi p^2 \frac{2mk_B T}{p^2} \quad (17.34)$$

$$= \frac{Vmk_B T}{\pi^2\hbar^3} \int_0^p dp = \frac{Vmk_B T}{\pi^2\hbar^3} \cdot p \Big|_0^p \quad (17.35)$$

$$= \frac{Vmk_B T}{\pi^2\hbar^3} p, \quad (17.36)$$

$$N \propto p. \quad (17.37)$$

Daraus folgt aber

$$p \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad N \rightarrow 0. \quad \square \quad (17.38)$$

Die sich im Grundzustand $\varepsilon_0 = p_0^2/2m = 0$ befindenden Teilchen werden also vom Teilchenzahlintegral nicht erfasst.

Eine Lösung dieses Problems bietet der folgende Ansatz:

Die Anzahl N_0 der Teilchen im Grundzustand wird zum Teilchenzahlintegral (17.12) bzw. (17.20) hinzuaddiert, wobei N_0 von T abhängig sei:

$$N = N(T) = N_0(T) + \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp \, 4\pi p^2 \sum_{l=1}^\infty (e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)})^l, \quad (17.39)$$

$$N = N(T) = N_0(T) + \frac{V}{\lambda^3} g_{\frac{3}{2}}(z). \quad (17.40)$$

Weil im Temperaturbereich $0 \leq T \leq T_c$ das chemische Potential $\mu = 0$ ist und deshalb $g_{\frac{3}{2}}(z=1) = \zeta(3/2)$ gilt, resultiert aus (17.40)

$$N = N(T) = N_0(T) + \frac{V}{\lambda^3} \zeta(3/2) \quad \text{für } 0 \leq T \leq T_c. \quad (17.41)$$

17.5 Bestimmung von $N_0(T)$

Wenn wir weiterhin $N_0(T_c) = 0$ annehmen, also dass die Bosonen im Grundzustand $\varepsilon_0 = 0$ bei $T \rightarrow T_c^-$ verschwinden, dann erhalten wir aus (17.40) die Teilchenzahl des idealen Bose-Gases, ausgedrückt als Funktion der Übergangstemperatur T_c :

$$N = N(T_c) = \underbrace{N_0(T_c)}_{=0} + \frac{V}{\lambda_c^3} g_{\frac{3}{2}}(z=1) = \frac{V}{\lambda_c^3} \zeta(3/2), \quad T = T_c, \quad (17.42)$$

$$N = \frac{V}{\lambda_c^3} \zeta(3/2). \quad (17.43)$$

Dabei ist

$$\lambda_c^3 = \left(\frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi mk_B T_c}} \right)^3. \quad (17.44)$$

Zur Bestimmung von $N_0(T)$ benutzen wir jetzt einen Trick. Wir erweitern den rechten Term von (17.41) mit λ_c^3/λ_c^3 :

$$N = N_0(T) + \frac{V}{\lambda^3} \zeta(3/2) \quad (17.45)$$

$$= N_0(T) + \frac{V}{\lambda^3} \zeta(3/2) \cdot \frac{\lambda_c^3}{\lambda_c^3} = N_0(T) + \underbrace{\frac{V}{\lambda_c^3} \zeta(3/2)}_{=N} \cdot \underbrace{\frac{\lambda_c^3}{\lambda^3}}_{=(\frac{T}{T_c})^{\frac{3}{2}}} \quad (17.46)$$

$$N = N_0(T) + N \cdot \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}. \quad (17.47)$$

Die entsprechende Äquivalenzumformung ergibt schließlich, wie in Abbildung 17.2 dargestellt,

$$N_0(T) = N - N \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}} = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}\right] \quad \text{für } T \leq T_c. \quad (17.48)$$

Daraus folgt

$$T = 0 \quad \Rightarrow \quad N_0 = N, \quad (17.49)$$

$$T = T_c \quad \Rightarrow \quad N_0 = 0, \quad (17.50)$$

$T > T_c \quad \Rightarrow \quad N_0 < 0$, wobei eine negative Teilchenzahl physikalisch nicht sinnvoll ist. Außerdem befindet sich T dabei außerhalb des Definitionsbereichs von (17.48).

$$\Rightarrow \quad N_0 \stackrel{!}{=} 0 \quad \text{für } T \geq T_c. \quad (17.51)$$

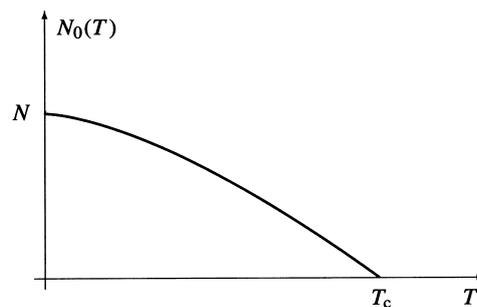


Abb. 17.2 Darstellung der Anzahl N_0 von Bosonen im Grundzustand $\varepsilon_0 = 0$ in Abhängigkeit von der Temperatur des idealen Bose-Gases.

Abbildung aus Torsten Fließbach, Statistische Physik, Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, 4. Auflage 2007, Seite 267.

17.6 Bose-Einstein-Kondensation

Gleichung (17.48) und Abbildung 17.2 beschreiben den Übergang von Teilchen eines idealen N -Teilchen-Bose-Gases in den Grundzustand $\varepsilon_0 = 0$ im Temperaturbereich $0 \leq T < T_c$. Dieser Übergang beginnt im Fall einer Temperaturabnahme bei der Übergangstemperatur T_c und führt schließlich im Idealfall $T = 0$ dazu, dass alle N Teilchen des Bose-Gases im Grundzustand vorliegen. Die N_0 Teilchen im Grundzustand tragen im *idealen* Bose-Gas nicht mehr zum Gasdruck bei – sie kondensieren gleichsam wie beim Übergang gasförmig-flüssig aus dem Bosegas heraus, weshalb man diesen Vorgang als Phasenübergang interpretieren kann und als *Bose-Einstein-Kondensation* bezeichnet. Bei Temperaturen $T \geq T_c$ existieren keine Teilchen im Grundzustand $\varepsilon_0 = 0$ bzw. keine „kondensierten“ Teilchen.

Tatsächlich lassen sich Bose-Einstein-Kondensate herstellen. Z. B. kann man mithilfe von magneto-optischen Fallen ^{87}Rb -Atome im Grundzustand bei Temperaturen im Bereich einiger Nanokelvin und im Ultrahochvakuum von ca. 10^{-11} mbar kurzzeitig einfangen und nachweisen.

17.7 Berechnung der Energie E des idealen Bose-Gases

Bei der Berechnung der Energie des idealen Bose-Gases brauchen wir die Teilchen im Grundzustand $\varepsilon_0 = 0$, also die Teilchenzahl N_0 , nicht zu berücksichtigen, weil sie zur Energie nicht beitragen.

Wir gehen wieder aus vom Zustandsanzahl-Integral (8.13), verwenden für die Bose-Einstein-Verteilung die geometrische Reihe (17.4) und schreiben $p^2/(2m)$ für $\varepsilon_{\vec{p}}$, so dass

$$E = \sum_{\vec{p}} \varepsilon_{\vec{p}} \bar{n}_{\vec{p}} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d^3p \frac{p^2}{2m} \sum_{l=1}^{\infty} \left[e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} - \mu \right)} \right]^l \quad (17.52)$$

$$= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \sum_{l=1}^{\infty} e^{\beta\mu l} \int_{-\infty}^{\infty} d^3p \frac{p^2}{2m} e^{-\beta \frac{p^2}{2m} \cdot l}. \quad (17.53)$$

Um das Integral leichter lösen zu können, schreiben wir den Integranden in (17.53) um:

$$-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial l} \left(e^{-\beta \frac{p^2}{2m} \cdot l} \right) = -\frac{1}{\beta} \left(-\beta \frac{p^2}{2m} \right) e^{-\beta \frac{p^2}{2m} \cdot l} \quad (17.54)$$

$$= \frac{p^2}{2m} e^{-\beta \frac{p^2}{2m} \cdot l}. \quad (17.55)$$

Jetzt setzen wir (17.54) in (17.53) ein und vertauschen dabei Ableitung und Integration:

$$E = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \sum_{l=1}^{\infty} e^{\beta\mu l} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial l} \int_{-\infty}^{\infty} d^3p e^{-\beta \frac{l}{2m} \cdot p^2} \right). \quad (17.56)$$

Das Integral hatten wir bereits im Abschnitt 17.1 gelöst:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} d^3p e^{-\beta \frac{l}{2m} p^2} &= \int_0^{\infty} dp 4\pi p^2 e^{-\beta \frac{l}{2m} p^2} = 4\pi \int_0^{\infty} dp p^2 e^{-\frac{p^2}{2mk_B T} l} \\ &= \frac{(\sqrt{2\pi m k_B T})^3}{l^{\frac{3}{2}}} . \end{aligned} \quad (17.57)$$

Wenn wir diese Lösung für das Integral einsetzen, können wir $(\sqrt{2\pi m k_B T})^3$ vorziehen und erhalten

$$E = V \cdot \underbrace{\frac{(\sqrt{2\pi m k_B T})^3}{(2\pi \hbar)^3}}_{=1/\lambda^3} \cdot \sum_{l=1}^{\infty} e^{\beta \mu l} \left(-\frac{1}{\beta} \cdot \frac{\partial}{\partial l} l^{-\frac{3}{2}} \right) \quad (17.58)$$

$$= \frac{V}{\lambda^3} \cdot \sum_{l=1}^{\infty} e^{\beta \mu l} \left(k_B T \cdot \frac{3}{2} l^{-\frac{5}{2}} \right) \quad (17.59)$$

$$= \frac{3}{2} k_B T \frac{V}{\lambda^3} \cdot \sum_{l=1}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu l}}{l^{\frac{5}{2}}} \quad (17.60)$$

$$E(T, V, \mu) = \frac{3}{2} k_B T \frac{V}{\lambda^3} \cdot g_{\frac{5}{2}}(z) \quad \forall T, \text{ weil } N_0 \cdot \varepsilon_0 = 0 . \quad (17.61)$$

17.8 Die spezifische Wärme des idealen Bose-Gases

Ausgehend von (17.61) werden wir im Folgenden zur Vereinfachung nicht die spezifische Wärme c_V sondern

$$\frac{c_V}{k_B} = \frac{1}{N k_B} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (17.62)$$

betrachten. Weiterhin schreiben wir $V/N = v$. Wegen des Phasenübergangs bei T_c ist die Funktion $c_v(T)$ zwar stetig, hat dort, bei T_c , aber einen Knick. Es handelt sich folglich um einen Phasenübergang 3. Ordnung. Wir werden deshalb c_V/k_B für die Temperaturbereiche $0 \leq T \leq T_c$ und $T \geq T_c$ getrennt herleiten.

Zur besseren Anschauung soll schon an dieser Stelle mit der Abbildung 17.3 der Verlauf der Funktion $c_V(T)$ gezeigt werden.

17.8.1 Herleitung von c_V/k_B für $0 \leq T \leq T_c$

Im Temperaturbereich $0 \leq T \leq T_c$ ist das chemischen Potential $\mu = 0$, sodass

$$z = e^{\beta \mu} = 1 \quad \Rightarrow \quad g_{\frac{5}{2}}(z) = g_{\frac{5}{2}}(1) = \zeta(5/2) . \quad (17.63)$$

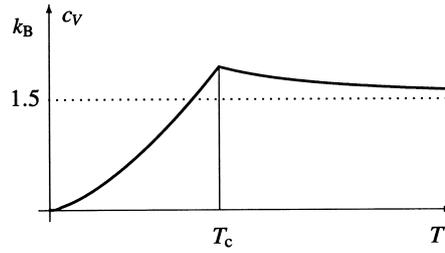


Abb. 17.3 Darstellung der spezifischen Wärme c_V eines idealen Bose-Gases als Funktion von der Temperatur T .

Abbildung aus Torsten Fließbach, Statistische Physik, Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, 4. Auflage 2007, Seite 270.

Dies berücksichtigen wir in (17.61) und erhalten aus (17.62)

$$\frac{c_V}{k_B} = \frac{1}{Nk_B} \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{3}{2} k_B T \frac{V}{\lambda^3} \cdot \zeta(5/2) \right] \quad (17.64)$$

$$= \frac{3}{2} v \zeta(5/2) \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{T}{\lambda^3} \right) \quad (17.65)$$

$$= \frac{3}{2} v \zeta(5/2) \cdot \frac{\partial}{\partial T} \frac{(2\pi m k_B)^{\frac{3}{2}} \cdot T^{\frac{3}{2}} \cdot T^{\frac{2}{2}}}{(2\pi\hbar)^3} \quad (17.66)$$

$$= \frac{3}{2} v \zeta(5/2) \cdot \frac{5}{2} \frac{1}{\lambda^3} = \frac{15}{4} \frac{v}{\lambda^3} \zeta(5/2) . \quad (17.67)$$

Der Vergleich von (17.45) mit (17.47) zeigt

$$\frac{V}{\lambda^3} \zeta(3/2) = \frac{N \cdot v}{\lambda^3} \zeta(3/2) = N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (17.68)$$

$$\Leftrightarrow \frac{v}{\lambda^3} = \frac{1}{\zeta(3/2)} \cdot \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} . \quad (17.69)$$

(17.69) in (17.67) eingesetzt liefert abschließend

$$\frac{c_V(T, \mu = 0)}{k_B} = \frac{15}{4} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \cdot \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \quad \text{für } 0 \leq T \leq T_c . \quad (17.70)$$

Betrachten wir jetzt den Verlauf der Funktion $c_V(T)$ mit $\zeta(5/2) \approx 1,34$ und $\zeta(3/2) \approx 2,61$:

$$T = 0 \quad \Rightarrow \quad c_V = 0 , \quad (17.71)$$

$$c_V \propto T^{\frac{3}{2}} , \quad (17.72)$$

$$T = T_c^- \quad \Rightarrow \quad c_V = \frac{15}{4} \cdot \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \cdot k_B \approx 1,93 \cdot k_B > \frac{3}{2} k_B . \quad (17.73)$$

17.8.2 Herleitung von c_V/k_B für $T \geq T_c$

Wir gehen wieder aus von (17.61) und (17.62), weil diese Gleichungen für alle T gelten:

$$\frac{c_V}{k_B} = \frac{1}{Nk_B} \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{3}{2} k_B T \frac{V}{\lambda^3} \cdot g_{\frac{5}{2}}(z) \right] \quad (17.74)$$

$$= \frac{3}{2} v \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{T}{\lambda^3} \cdot g_{\frac{5}{2}}(z) \right] \quad (17.75)$$

Anwendung der Produktregel:

$$= \frac{3}{2} v g_{\frac{5}{2}}(z) \cdot \underbrace{\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{T}{\lambda^3} \right)}_{= \frac{5}{2} \cdot \frac{1}{\lambda^3} \text{ (17.65)}} + \frac{3}{2} v \frac{T}{\lambda^3} \cdot \frac{\partial}{\partial T} g_{\frac{5}{2}}(z) \quad (17.76)$$

$$= \frac{15}{4} \underbrace{\frac{v}{\lambda^3}} g_{\frac{5}{2}}(z) + \frac{3}{2} \underbrace{\frac{v}{\lambda^3}} T \cdot \frac{\partial}{\partial T} g_{\frac{5}{2}}(z) \quad (17.77)$$

Aus (17.20) folgt:

$$\frac{1}{N} \cdot N = \frac{1}{N} \cdot \frac{V}{\lambda^3} g_{\frac{3}{2}}(z) = \frac{v}{\lambda^3} g_{\frac{3}{2}}(z) = 1 \quad (17.78)$$

$$\Leftrightarrow \underbrace{\frac{v}{\lambda^3}} = \frac{1}{g_{\frac{3}{2}}(z)} \Rightarrow$$

$$= \frac{15}{4} \frac{g_{\frac{5}{2}}(z)}{g_{\frac{3}{2}}(z)} + \frac{3}{2} \frac{T}{g_{\frac{3}{2}}(z)} \cdot \frac{\partial}{\partial T} g_{\frac{5}{2}}(z) \quad (17.79)$$

$$\frac{c_V}{k_B} = \frac{15}{4} \frac{g_{\frac{5}{2}}(z)}{g_{\frac{3}{2}}(z)} + \frac{3}{2} \frac{T}{g_{\frac{3}{2}}(z)} \cdot g'_{\frac{5}{2}}(z) \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (17.80)$$

Die Ableitungen in der letzten Gleichung werden wir über kleine Umwege bestimmen, was am Ende zur Vereinfachung führen wird:

$$g_\nu(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^\nu} \Rightarrow \quad (17.81)$$

$$g'_\nu(z) = \sum_{l=1}^{\infty} l \cdot \frac{z^{l-1}}{l^\nu} = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^{l-1}}{l^{\nu-1}} = \frac{1}{z} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{\nu-1}} \Rightarrow \quad (17.82)$$

$$\boxed{g'_\nu(z) = \frac{1}{z} g_{\nu-1}(z) \Rightarrow g'_{\frac{5}{2}}(z) = \frac{1}{z} g_{\frac{3}{2}}(z)} \quad (17.83)$$

Aus (17.78) folgt:

$$\frac{\partial}{\partial T} 1 = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{v}{\lambda^3} g_{\frac{3}{2}}(z) \right] \quad (17.84)$$

$$0 = v \cdot g_{\frac{3}{2}}(z) \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\lambda^3} \right) + \frac{v}{\lambda^3} \cdot \frac{\partial}{\partial T} g_{\frac{3}{2}}(z) \quad (17.85)$$

$$= v \cdot g_{\frac{3}{2}}(z) \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi \hbar)^3} \right] + \frac{v}{\lambda^3} \cdot g'_{\frac{3}{2}}(z) \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_v \quad (17.86)$$

$$= \frac{3}{2} v \cdot g_{\frac{3}{2}}(z) \cdot \underbrace{\frac{(2\pi m k_B)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi \hbar)^3} \cdot T^{\frac{1}{2}}}_{\frac{1}{\lambda^3} \cdot \frac{1}{T}} + \frac{v}{\lambda^3} \cdot g'_{\frac{3}{2}}(z) \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_v \quad (17.87)$$

$$= \frac{3}{2} g_{\frac{3}{2}}(z) \cdot v \cdot \frac{1}{\lambda^3} \cdot \frac{1}{T} + \frac{v}{\lambda^3} \cdot g'_{\frac{3}{2}}(z) \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_v \quad (17.88)$$

$$0 = \frac{3}{2} g_{\frac{3}{2}}(z) \cdot \frac{1}{T} + g'_{\frac{3}{2}}(z) \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_v \Leftrightarrow \quad (17.89)$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_v = -\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{g_{\frac{3}{2}}(z)}{g'_{\frac{3}{2}}(z)}} \quad (17.90)$$

Abschließend setzen wir (17.83) und (17.90) in (17.80) ein und erhalten die spezifische Wärme des idealen Bose-Gases:

$$\frac{c_V}{k_B} = \frac{15}{4} \frac{g_{\frac{5}{2}}(z)}{g_{\frac{3}{2}}(z)} + \frac{3}{2} \frac{T}{g_{\frac{3}{2}}(z)} \cdot \frac{1}{z} g_{\frac{3}{2}}(z) \cdot \left[-\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{g_{\frac{3}{2}}(z)}{g'_{\frac{3}{2}}(z)} \right] \quad (17.91)$$

$$= \frac{15}{4} \frac{g_{\frac{5}{2}}(z)}{g_{\frac{3}{2}}(z)} - \frac{9}{4} \cdot \frac{1}{z} \cdot \frac{g_{\frac{3}{2}}(z)}{g'_{\frac{3}{2}}(z)} \quad (17.92)$$

und mit $z \cdot g'_{\frac{3}{2}}(z) = g_{\frac{1}{2}}(z)$

$$\frac{c_V(T, \mu)}{k_B} = \frac{15}{4} \frac{g_{\frac{5}{2}}(z)}{g_{\frac{3}{2}}(z)} - \frac{9}{4} \frac{g_{\frac{3}{2}}(z)}{g_{\frac{1}{2}}(z)} \quad \text{für } T \geq T_c. \quad (17.93)$$

Betrachten wir jetzt den Verlauf der Funktion $c_V(T)$ mit $\zeta(5/2) \approx 1,34$ und $\zeta(3/2) \approx 2,61$ für den Temperaturbereich $T \geq T_c$:

Bei T_c mit $\mu = 0$ bzw. $z = 1$ gilt $g_{\frac{5}{2}}(1) = \zeta(5/2)$, $g_{\frac{3}{2}}(1) = \zeta(3/2)$ und $g_{\frac{1}{2}}(1) = \zeta(1/2)$ divergiert gemäß

$$\zeta(1/2) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1^l}{l^{\frac{1}{2}}} = 1 + \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{4}} + \dots \quad (17.94)$$

$$\zeta(1/2) \rightarrow \infty, \quad (17.95)$$

sodass

$$T = T_c^+ \Rightarrow c_V = \frac{15}{4} \cdot \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \cdot k_B \approx 1,93 \cdot k_B > \frac{3}{2} k_B. \quad (17.96)$$

Für $T \rightarrow \infty$ strebt das chemische Potential $\mu \rightarrow -\infty$, und zwar so stark, dass auch $\beta\mu = \mu/(k_B T) \rightarrow -\infty$ und damit die Fugazität $z = e^{\beta\mu} \rightarrow 0$ strebt. In $g_\nu(z) = \sum_{l=1}^{\infty} z^l/l^\nu$ dominiert dann der erste Summand, sodass

$$\frac{g_\nu(z)}{g_\mu(z)} \xrightarrow{z \rightarrow 0} \frac{z}{z} = 1. \quad (17.97)$$

Damit erhalten wir

$$T \rightarrow \infty \quad \Rightarrow \quad c_V = \left[\frac{15}{4} \underbrace{\frac{g_{\frac{5}{2}}(z)}{g_{\frac{3}{2}}(z)}}_{\rightarrow 1} - \frac{9}{4} \underbrace{\frac{g_{\frac{3}{2}}(z)}{g_{\frac{1}{2}}(z)}}_{\rightarrow 1} \right] k_B \rightarrow \frac{3}{2} k_B. \quad (17.98)$$

Wie in Abbildung 17.3 dargestellt, ist also $c_V(T)$ des idealen Bose-Gases bei T_c stetig und für $T \rightarrow \infty$ gleich dem klassischen Grenzfall $\frac{3}{2} k_B$.

18 Photonengas

18.1 Grundlegendes über Photonen

- Licht besitzt Wellen- und Teilcheneigenschaften, was man als *Welle-Teilchen-Dualismus des Lichts* bezeichnet. Betrachtet man das Licht als eine Wellenerscheinung, so handelt es sich um elektromagnetische Wellen, die eine Polarisation besitzen und die physikalischen Phänomene Beugung, Interferenz und Brechung bewirken. Der Photoeffekt und die Tatsache, dass Licht eine relativistische Masse, einen Impuls und einen Drehimpuls (Spin) besitzt, lässt sich nur mit der Teilchennatur des Lichts erklären. Die Lichtteilchen heißen Photonen.
- Für das \vec{E} -Feld elektromagnetischer Wellen gilt im quellenfreien Raum gemäß $\operatorname{div}\vec{E} = 0$ die Wellengleichung

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (18.1)$$

mit der Vakuumlichtgeschwindigkeit c .

- Im Folgenden interessiert uns ausschließlich die Teilchennatur des Lichts, denn das Photonengas ist ein Modell zur Beschreibung eines elektromagnetischen Feldes im thermodynamischen Gleichgewicht durch eine Ansammlung von Photonen in einem vorgegebenen Ortsraum bzw. in einem Volumen V .
- Photonen sind ultrarelativistische Teilchen, d. h. Teilchen ohne Ruhemasse aber mit der relativistischen Masse $m = p/c = h\nu/c^2$, dem relativistischen Impuls $p = h/\lambda$ und der Energie

$$\varepsilon_{\vec{p}} = c |\vec{p}| = cp = c\hbar k = \hbar\omega = h\nu = \varepsilon_p. \quad (18.2)$$

Photonen sind also Energiequanten mit $\varepsilon = h\nu$. Für ein Photon mit der Geschwindigkeit $v = c$ verschwindet die räumliche Ausdehnung in Bewegungsrichtung infolge der Lorentz-Kontraktion. Deshalb existiert kein Feldstärkevektor in Ausbreitungsrichtung der Photonen. Elektromagnetische Wellen sind demzufolge Transversalwellen und keine Longitudinalwellen.

- In Analogie zu einem quantenmechanischen Masseteilchen mit der Dispersionsrelation

$$\frac{d}{dk} \omega(k) = \frac{d}{dk} \frac{\hbar k^2}{2m} = \frac{\hbar k}{m} = v_G(k) \quad (18.3)$$

ist die Dispersionrelation für ein Photon

$$\frac{d}{dk} \omega(k) = \frac{d}{dk} c k = c = \lambda \cdot \nu = \text{const.} \quad (18.4)$$

Wie man sieht, ist die Gruppengeschwindigkeit $v_G(k)$ von Masseteilchen abhängig von der Wellenzahl k , also von der Wellenlänge. Im Gegensatz dazu ist bei

der Lichtausbreitung im Vakuum die Lichtgeschwindigkeit nicht abhängig von k bzw. der Wellenlänge, also für alle Wellenlängen $c = const.$ Deshalb ist im Vakuum die Phasengeschwindigkeit c des Lichts gleich seiner Gruppengeschwindigkeit gemäß $c = v_{Ph} = v_G.$

- Weil sich die Intensität elektromagnetischer Strahlung jeder Frequenz vergrößern oder verkleinern lässt, kann man davon ausgehen, dass sich mehrere Photonen im gleichen Energiezustand befinden können. Photonen können also erzeugt und vernichtet werden. Außerdem sind Photonen voneinander nicht unterscheidbar. Deshalb sind Photonen Bosonen ohne Teilchenzahlfestlegung, d. h., dass wir die Zwangsbedingung $\sum_i dN_i = 0$ fallen lassen und in (11.57) den Parameter $\alpha = 0$ und somit auch das chemische Potential $\mu = 0$ setzen müssen.

- Photonen besitzen den Spin $s = 1$ mit den zugehörigen Spinquantenzahlen $s_z = \sigma = 1, 0$ und -1 , wobei σ hier die Polarisationsmöglichkeiten bzw. die Helizitäten festlegt. Allerdings existieren nur zwei Helizitäten entsprechend den Polarisierungen für Transversalwellen:

$\sigma = +1$ für rechtszirkular (parallel zu $\hbar\vec{k} = \vec{p}$) und

$\sigma = -1$ für linkszirkular (antiparallel zu $\hbar\vec{k} = \vec{p}$) polarisierte elektromagnetische Wellen.

Die Polarisation in Ausbreitungsrichtung, also entsprechend den Longitudinalwellen, ist physikalisch nicht relevant. Deshalb ist die Energie eines Photons bezüglich seiner Helizität 2-fach entartet entsprechend dem Entartungsfaktor $g = 2$. Anders gesagt, jedes (einzelne) Photon mit einer bestimmten Energie kann entweder die Helizität $\sigma = 1$ oder die Helizität $\sigma = -1$ besitzen.¹

- Photonen vermitteln die elektromagnetische Wechselwirkung. Wenn sie dabei z. B. einen atomaren Quantenzustand anregen, werden sie zu sog. Quasiteilchen innerhalb des angeregten Zustands des Atoms.
- Die Wechselwirkung zwischen Photonen (untereinander) ist selbst bei sehr hohen Temperaturen vernachlässigbar, weil die mittlere Stoßzeit extrem lang ist. Deshalb kann man das Photonengas als ideales Quantengas ansehen.²

18.2 Hohlraumresonator und Moden – Planck'sches Strahlungsgesetz

Eine Mode³ ist eine stehende Welle, die charakterisiert wird durch ihre Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ bzw. ihren Wellenvektor \vec{k} mit seinem Betrag $|\vec{k}| = k = 2\pi/\lambda$. Den Hohlraumresonator bezeichnet man auch als „schwarzen Körper“.

Die Innenwände des Hohlraumresonators seien metallisch verspiegelt und es herrsche in seinem Innern thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Emission und Absorption, d. h., die Transmission ist dann gleich null und die Absorption ist gleich der

¹Beim Gebrauch des Begriffs „Entartung“ ist streng zu unterscheiden zwischen der Entartung der Energieniveaus *einzelner Teilchen* und der Entartung der Energieniveaus eines *Systems von Teilchen*.

²Vgl. F. Schwabl, Statistische Mechanik, 3. Aufl., Springer-Verlag, 2006, Seite 198 und Seite 199.

³Die stehenden Wellen in einem Hohlraumresonator werden Resonatormoden oder kurz Moden, aber auch Eigenschwingungen oder Schwingungsformen genannt.

Reflektion. Wegen der metallischen Innenwand verschwinden an ihr die Tangentialkomponenten des \vec{E} -Feldes. Deshalb existieren im Hohlraumresonator nur stehende Wellen, die man als quantenmechanische harmonische Oszillatoren bzw. Moden *ohne Nullpunktsenergie* auffassen kann. Die Anzahl n von Energiequanten bzw. Photonen in einer Mode mit der Kreisfrequenz ω geht ein in die zeitunabhängige bzw. stationäre Schrödinger-Gleichung (Eigenwertgleichung)

$$\hat{H} |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle \quad (18.5)$$

mit dem Hamilton-Operator \hat{H} , mit den Lösungen bzw. Eigenfunktionen in Ortsdarstellung für den eindimensionalen Fall

$$\Psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x\right) e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} x^2} \quad (18.6)$$

und mit den Energieeigenwerten für den eindimensionalen Fall

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right). \quad (18.7)$$

Später werden wir zeigen, dass die Nullpunkts- bzw. Grundzustandsenergie $\hbar\omega/2$ für Photonen verschwindet.

Wie wir sehen, kann eine Mode mit der Kreisfrequenz ω von beliebig vielen Photonen der Energie $\hbar\omega$ besetzt werden, wobei die Energie E_n der Mode mit der Besetzungszahl n steigt und wobei zu jeder Besetzungszahl eine unabhängige Eigenfunktion Ψ_n der Mode gehört. Für $|\Psi_n\rangle$ schreiben wir jetzt $|n\rangle$ und erhalten mit dem Erzeugungsoperator \hat{a}^\dagger , dem Vernichtungsoperator \hat{a} und dem Besetzungszahloperator $\hat{a}^\dagger \hat{a} = \hat{n}$ die Teilchen- bzw. Photonenzahl wie folgt:

$$\hat{n}|n\rangle = n|n\rangle. \quad (18.8)$$

Damit kann man zeigen, dass Photonen erzeugt und vernichtet werden können.

Der mehrdimensionale bzw. g_i -dimensionale Fall ergibt sich aus der Summe der eindimensionalen Hamilton-Operatoren, wodurch wir dann für die Eigenenergien des g_i -dimensionalen harmonischen Oszillators

$$\hbar\omega \left[\underbrace{(n_1 + n_2 + \dots + n_{g_i})}_{N_i} + \frac{g_i}{2} \right] = \hbar\omega \left(N_i + \frac{g_i}{2} \right) = \varepsilon_i N_i + \varepsilon_i \frac{g_i}{2} \quad (18.9)$$

erhalten.

Um die Analogie zur kombinatorischen Herleitung der Bose-Einstein-Verteilung im Abschnitt 11.3 zu zeigen, haben wir in (18.9) die Notation entsprechend angepasst. Somit ist die Energie $\hbar\omega$ der Photonen in einer Mode mit der Kreisfrequenz ω gleich der Energie des i -ten Energieniveaus gemäß $\hbar\omega = \varepsilon_i$. Es existieren aber im Photonensystem des Hohlraumresonators g_i verschiedene, voneinander unabhängige Moden (Quantenzustände) auf (oder mit) dem Energieniveau ε_i , die gemeinsam den g_i -dimensionalen harmonischen Oszillator mit der Photonenzahl $n_1 + n_2 + \dots + n_{g_i} = N_i$ bilden. Mit der Anzahl der Moden bzw. dem Entartungsgrad g_i jedes Energieniveaus

ε_i werden also auch die beiden möglichen Helizitäten der Photonen berücksichtigt.⁴ Ohne Nullpunktenergie $\hbar\omega g_i/2 = \varepsilon_i g_i/2$, die wir in diesem Zusammenhang vernachlässigen wollen, ist also die Energie des g_i -dimensionalen harmonischen Oszillators, in dem sich N_i Photonen der gleichen Energie $\varepsilon_i = \hbar\omega$ befinden,

$$\hbar\omega(n_1 + n_2 + \dots + n_{g_i}) = \varepsilon_i N_i . \quad (18.10)$$

Jetzt teilen wir die N_i nicht unterscheidbaren Teilchen (Photonen bzw. Bosonen) auf die g_i voneinander unabhängigen Quantenzustände (Moden) des Energieniveaus $\varepsilon_i = \hbar\omega$ auf. Die Vorgehensweise ist die gleiche wie im Abschnitt 11.3, der Herleitung der Bose-Einstein-Verteilung, sodass wir dafür zunächst

$$M_i = \binom{g_i + N_i - 1}{N_i} = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! \cdot (g_i - 1)!} . \quad (18.11)$$

Realisierungsmöglichkeiten erhalten. Und wieder wenden wir die Lagrange-Methode der unbestimmten Multiplikatoren an. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass für Photonen das chemische Potential $\mu = 0$ ist, erhalten wir dann schließlich für die mittlere Besetzungszahl \bar{n}_i der Moden auf dem Energieniveau $\hbar\omega = \varepsilon_i$:

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\beta \cdot \varepsilon_i} - 1} . \quad (18.12)$$

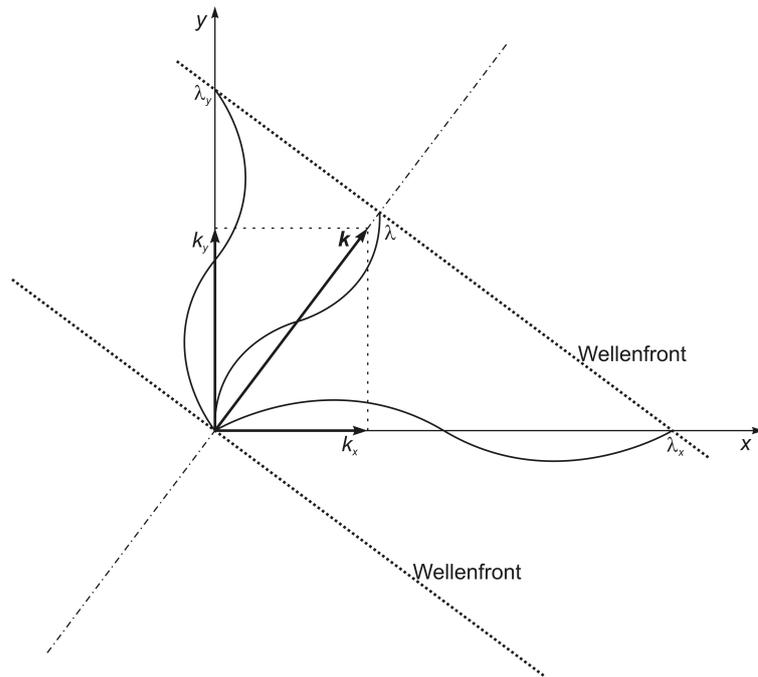


Abb. 18.1 Zerlegung des Wellenvektors \vec{k} im zweidimensionalen Ortsraum und Veranschaulichung der reziproken Relation bzw. der umgekehrten Proportionalität zwischen den Wellenzahlen $k_j = 2\pi/\lambda_j$ und den zugehörigen Wellenlängen λ_j für $j = x, y$.

⁴Weil die Moden immer in zwei Helizitäten existieren, besteht die Anzahl g_i der Moden zur einen Hälfte aus rechtszirkularen und zur anderen Hälfte aus linkszirkularen Moden. In g_i ist hier also der Entartungsgrad $g = 2$ der Photonen bereits berücksichtigt.

Zum gleichen Ergebnis kommen wir z. B. auch mit der Anwendung des Boltzmann-Faktors $e^{-\beta \cdot E}$:

Im Folgenden vernachlässigen wir den Index i zur Kennzeichnung eines bestimmten Energieniveaus und schreiben $h\nu$ für $\hbar\omega$. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass im thermodynamischen Gleichgewicht eine Mode durch n Photonen entsprechend der Energie $E = n \cdot h\nu$ besetzt wird, ist

$$P(n) = P_0 \cdot e^{-\beta h\nu \cdot n}, \quad 0 < e^{-\beta h\nu} < 1. \quad (18.13)$$

Der Normierungsfaktor P_0 ergibt sich mit der unendlichen geometrischen Reihe wie folgt:

$$\sum_{n=0}^{\infty} P(n) = \sum_{n=0}^{\infty} P_0 \cdot e^{-\beta h\nu \cdot n} \quad (18.14)$$

$$= P_0 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta h\nu})^n = P_0 \cdot \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}} \stackrel{!}{=} 1 \quad \Leftrightarrow \quad (18.15)$$

$$P_0 = 1 - e^{-\beta h\nu}. \quad (18.16)$$

Die mittlere Besetzungszahl \bar{n} ist damit schließlich

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^{\infty} n \cdot P(n) = \sum_{n=0}^{\infty} n \cdot P_0 \cdot e^{-\beta h\nu \cdot n} \quad (18.17)$$

$$= P_0 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} n \cdot (e^{-\beta h\nu})^n \quad (18.18)$$

$$= (1 - e^{-\beta h\nu}) \cdot \sum_{n=0}^{\infty} n \cdot (e^{-\beta h\nu})^n \quad (18.19)$$

und mit $e^{-\beta h\nu} = q \quad \Rightarrow$

$$\bar{n} = (1 - q) \cdot \sum_{n=0}^{\infty} n \cdot q^n \quad (18.20)$$

$$= (1 - q) \cdot \sum_{n=0}^{\infty} q \frac{d}{dq} q^n = (1 - q) \cdot q \frac{d}{dq} \sum_{n=0}^{\infty} q^n \quad (18.21)$$

$$= (1 - q) \cdot q \frac{d}{dq} \frac{1}{1 - q} = (1 - q) \cdot q \frac{1}{(1 - q)^2} \quad (18.22)$$

$$= \frac{q}{1 - q} = \frac{1}{q^{-1} - 1}, \quad (18.23)$$

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1}. \quad \square \quad (18.24)$$

Die mittlere Energie \bar{E}_{mod} einer Mode der Frequenz ν ist damit

$$\bar{E}_{mod}(\nu, T) = \bar{n} \cdot h\nu = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/(k_B T)} - 1} . \quad (18.25)$$

Für kleine Wellenlängen im Verhältnis zur Resonatorgröße spielt die Form des Hohlraumes keine Rolle und große Wellenlängen sind statistisch vernachlässigbar. Deshalb darf zur Vereinfachung von einem würfelförmigen Hohlraumresonator ausgegangen werden.

Wir berechnen jetzt die Anzahl der Moden im würfelförmigen Hohlraumresonator der Kantenlänge L und legen diesen so, dass seine Kanten parallel zur x -, y - und z -Achse verlaufen. Die Wellenvektoren \vec{k} der Moden lassen sich zerlegen in ihre Komponenten $k_x = 2\pi/\lambda_x$, $k_y = 2\pi/\lambda_y$ und $k_z = 2\pi/\lambda_z$ (s. Abb. 18.1).

Auch diese parallel zu den Würfelkanten gelegenen Komponenten müssen der Forderung nach stehenden Wellen genügen, d. h., die Kantenlänge L ist gleich den ganzzahligen Vielfachen der halben Wellenlänge von λ_x , λ_y oder λ_z :

$$L = m_j \frac{\lambda_j}{2}, \quad j = x, y, z; \quad m_j = 1, 2, 3, 4, \dots . \quad (18.26)$$

Durch Äquivalenzumformung erhalten wir daraus die Modenindizes m_j in die Richtungen $j = x, y, z$ gemäß

$$m_j = \frac{2L}{\lambda_j} = \frac{2L}{c} \nu_j = \frac{L}{\pi c} \omega_j = \frac{L}{\pi} k_j = \frac{L}{\pi \hbar} p_j . \quad (18.27)$$

Alle sich auf diese Weise ergebenden Modenindizes m_j bilden im m -Raum⁵ – der wegen $m = \frac{L}{\pi} k \Rightarrow m \propto k$ dem k -Raum⁶ entspricht – ein dreidimensionales Gitter (vgl. Abb. 18.2). Dabei werden nur positive m_j zugelassen. Jeder der dabei entstehenden Knotenpunkte innerhalb der Achtelkugel mit dem Radius $m_{max} = \frac{2L}{c} \nu_{max}$ repräsentiert eine Mode entsprechend der Resonanzbedingung

$$m^2 = m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 = \left(\frac{L}{\pi} k_x\right)^2 + \left(\frac{L}{\pi} k_y\right)^2 + \left(\frac{L}{\pi} k_z\right)^2 \quad (18.28)$$

$$= \left(\frac{2L}{c} \nu_x\right)^2 + \left(\frac{2L}{c} \nu_y\right)^2 + \left(\frac{2L}{c} \nu_z\right)^2 . \quad (18.29)$$

Dabei entspricht m_{max} der maximalen Energie $h\nu_{max} = h\frac{c}{2L} m_{max}$ einer Mode.

Weil jede Mode in zwei Helizitäten bzw. zwei Polarisierungen vorkommt, ist die Summe Σ aller Moden im Hohlraumresonator gleich der doppelten Anzahl aller Knotenpunkte und somit gleich dem doppelten Volumen der Achtelkugel mit dem Radius $\frac{2L}{c} \nu_{max}$ im „ m -Raum“:

$$2 \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot \left(\frac{2L}{c} \nu_{max}\right)^3 = \frac{\pi}{3} m_{max}^3 = \Sigma , \quad (18.30)$$

⁵Der Vorteil des m -Raums gegenüber dem k -Raum besteht darin, dass der m -Raum direkt die Anzahl der Moden liefert, indem man nur die mit Hilfe der ganzzahligen Modenindizes gebildeten Gitterknotenpunkte im Volumen der Achtelkugel abzuzählen braucht.

⁶Den k -Raum bezeichnet man z. B. in der Festkörperphysik wegen $\lambda \propto 1/k$ auch als reziproken Raum. Diesbezügliche Erläuterungen und Illustrationen findet man u. a. im Abschnitt „Dreidimensionale stehende Wellen, Hohlraumresonatoren“ des Springer-Lehrbuchs von Wolfgang Demtröder, Experimentalphysik 2, Elektrizität und Optik, 3. Aufl., 2004, Seite 201 bis Seite 203.

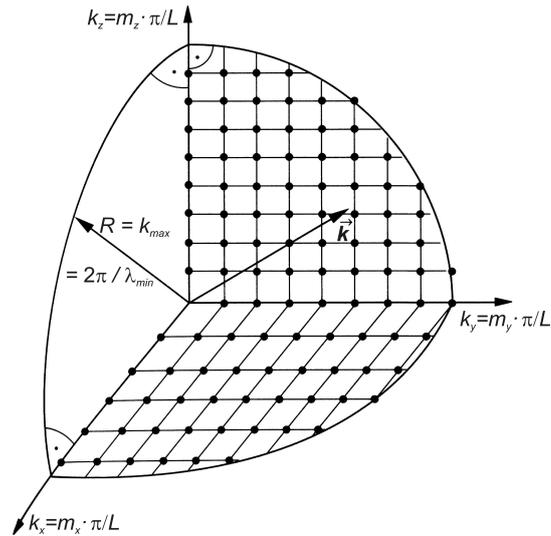


Abb. 18.2 Zur Veranschaulichung der Modensumme im k -Raum des Hohlraumresonators. Wegen der Proportionalität zwischen den Wellenzahlen k_j und den Modenindizes m_j entspricht der k -Raum dem m -Raum.

Abbildung nach Wolfgang Demtröder, Springer-Lehrbuch, Experimentalphysik 2, Elektrizität und Optik, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2004, Seite 203.

$$\Sigma = \frac{8\pi}{3} \frac{L^3}{c^3} \nu_{max}^3, \quad 0 < \nu \leq \nu_{max}. \quad (18.31)$$

Aus der Modensumme Σ resultieren die Anzahl der Moden pro Frequenzintervall mit

$$g(\nu) = \frac{d\Sigma}{d\nu} = 8\pi \frac{L^3}{c^3} \nu^2 \quad (18.32)$$

und die *spektrale Modendichte* (Anzahl der Moden pro Volumen und Frequenzintervall)

$$G(\nu) = \frac{g(\nu)}{L^3} = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2. \quad (18.33)$$

Das *Planck'sche Strahlungsgesetz* (s. Abb. 18.3) zur Berechnung der *spektralen Energiedichte* der Schwarzkörper- bzw. Hohlraumresonator-Strahlung ist das Produkt aus der spektralen Modendichte $G(\nu)$ und der mittleren Modenenergie \bar{E}_{mod} :

$$u(\nu, T) = G(\nu) \cdot \bar{E}_{mod}, \quad (18.34)$$

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/(k_B T)} - 1} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/(k_B T)} - 1}. \quad (18.35)$$

Der Vollständigkeit halber geben wir das Planck'sche Strahlungsgesetz auch noch in den Variablen Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ und Wellenlänge $\lambda = c/\nu$ an. Dafür gehen wir erneut von (18.34) aus. In der mittleren Modenenergie \bar{E}_{mod} brauchen wir nur ν zu substituieren. Im Differentialquotient spektrale Modendichte $G(\nu)$ führt dies

allein jedoch nicht zum Erfolg. Hier müssen wir gemäß der Kettenregel zusätzlich zur Substitution von ν mit der Ableitung von ν nach der neuen Variablen multiplizieren:

$$G(\nu) = \frac{1}{L^3} \frac{d\Sigma}{d\nu} = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \quad \Rightarrow \quad (18.36)$$

$$G(\omega) = \frac{1}{L^3} \frac{d\Sigma}{d\nu} \cdot \frac{d\nu}{d\omega} = \frac{1}{L^3} \frac{d\Sigma}{d\nu} \cdot \frac{d}{d\omega} \frac{\omega}{2\pi} = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \cdot \frac{1}{2\pi} = \frac{8\pi}{c^3} \left(\frac{\omega}{2\pi}\right)^2 \cdot \frac{1}{2\pi},$$

$$G(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}, \quad (18.37)$$

$$u(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1}. \quad (18.38)$$

$$G(\lambda) = \frac{1}{L^3} \frac{d\Sigma}{d\nu} \cdot \left| \frac{d\nu}{d\lambda} \right| = \frac{1}{L^3} \frac{d\Sigma}{d\nu} \cdot \left| \frac{d}{d\lambda} \frac{c}{\lambda} \right| = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \cdot \frac{c}{\lambda^2} = \frac{8\pi}{c^3} \left(\frac{c}{\lambda}\right)^2 \cdot \frac{c}{\lambda^2},$$

$$G(\lambda) = \frac{8\pi}{\lambda^4}, \quad (18.39)$$

$$u(\lambda, T) = \frac{8\pi}{\lambda^4} \frac{hc/\lambda}{e^{hc/(\lambda k_B T)} - 1} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/(\lambda k_B T)} - 1}. \quad (18.40)$$

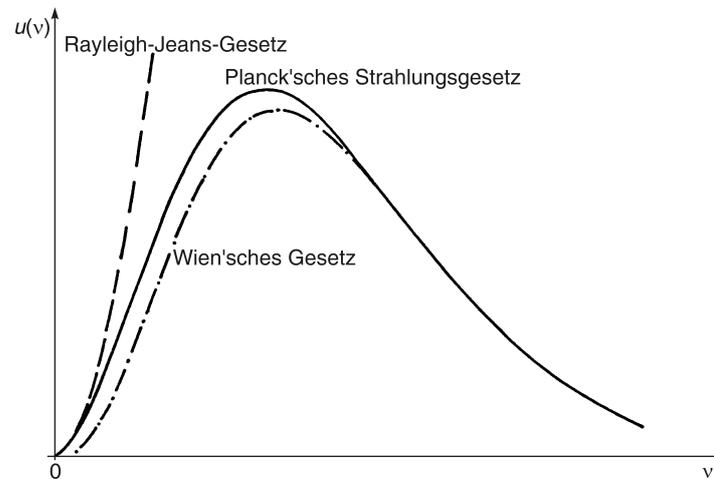


Abb. 18.3 Die spektrale Energiedichte u als Funktion der Frequenz ν für eine willkürlich gewählte Temperatur T : durchgezogene Linie – Verlauf nach dem dem Planck'schen Strahlungsgesetz, gestrichelte Linie – Verlauf nach dem dem Rayleigh-Jeans-Gesetz, Strichpunktlinie – Verlauf nach dem Wien'schen Gesetz.

18.3 Rayleigh-Jeans-Gesetz, Wien'sches Gesetz und Wien'sches Verschiebungsgesetz

Betrachten wir die Grenzfälle des Planck'schen Strahlungsgesetzes bezüglich der Energie $h\nu$ der Photonen im Vergleich zu $k_B T$, dann erhalten wir für kleine Frequenzen ν das Rayleigh-Jeans-Gesetz und für große Frequenzen das Wien'sche Gesetz.

- Grenzfalle $h\nu \ll k_B T$:

Mit der Entwicklung $e^x = \sum_{n=0}^{\infty} x^n/n!$ erhalten wir

$$e^{h\nu/(k_B T)} - 1 = (1 - 1) + \frac{h\nu}{k_B T} + \frac{1}{2} \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 + \dots \approx \frac{h\nu}{k_B T} \quad (18.41)$$

und damit schließlich das *Rayleigh-Jeans-Gesetz*

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{k_B T} = \frac{8\pi k_B T}{c^3} \cdot \nu^2 \propto \nu^2 \quad \text{für } \nu \ll k_B T. \quad (18.42)$$

Wie man sieht, divergiert die spektrale Energiedichte mit zunehmender Frequenz. Dieses Verhalten ist die sog. Ultraviolett katastrophe bei der Anwendung des Rayleigh-Jeans-Gesetzes.

- Grenzfalle $h\nu \gg k_B T$:

Durch Einsetzen der Näherung

$$\frac{1}{e^{h\nu/(k_B T)} - 1} \approx \frac{1}{e^{h\nu/(k_B T)}} = e^{-h\nu/(k_B T)} \quad (18.43)$$

in (18.35) resultiert das *Wien'sche Gesetz*

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-h\nu/(k_B T)} \quad \text{für } \nu \gg k_B T. \quad (18.44)$$

Für kleine Frequenzen ist das Wien'sche Gesetz wegen der dabei auftretenden großen Fehler nicht brauchbar.

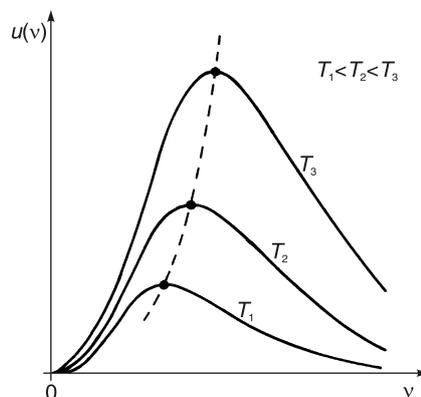


Abb. 18.4 Zum Wien'schen Verschiebungsgesetz: Die gestrichelte Kurve verläuft durch die Maxima der spektralen Energiedichte u für die verschiedenen Temperaturen bei den zugehörigen Frequenzen $\nu_{max}(T)$. Wie man sieht, verschiebt sich $\nu_{max}(T)$ mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen.

Das *Wien'sche Verschiebungsgesetz* gibt an, bei welcher Frequenz ν_{max} das Maximum der spektralen Energiedichte $u(\nu, T)$ in Abhängigkeit von der Temperatur T liegt. Zur Bestimmung des Maximums setzen wir, wie üblich, die Ableitung von $u(\nu, T)$ nach ν gleich null und lösen schließlich nach ν_{max} auf:

$$\frac{\partial u(\nu, T)}{\partial \nu} = \frac{24\pi h\nu^2}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/(k_B T)} - 1} - \frac{8\pi h^2 \nu^3}{c^3 k_B T} \frac{e^{h\nu/(k_B T)}}{[e^{h\nu/(k_B T)} - 1]^2} \stackrel{!}{=} 0 \quad (18.45)$$

$$\Leftrightarrow 3 - \beta h \nu \cdot \frac{e^{\beta h \nu}}{e^{\beta h \nu} - 1} \stackrel{!}{=} 0 \quad (18.46)$$

$$\Leftrightarrow \beta h \nu_{max} = 3 (1 - e^{-\beta h \nu_{max}}) . \quad (18.47)$$

Die transzendente Gleichung $x = 3(1 - e^{-x})$ lässt sich numerisch oder auch graphisch lösen. Das Ergebnis $x \approx 2,822$ verwenden wir für (18.47) und erhalten

$$x = \beta h \nu_{max} = 2,822 \quad \Leftrightarrow \quad (18.48)$$

$$\nu_{max}(T) = \frac{2,822 \cdot k_B}{h} \cdot T \propto T . \quad (18.49)$$

18.4 Zustandsumme des Photonengases – Anschluss an die Thermodynamik – Stefan-Boltzmann-Gesetz

Im Abschnitt 14.3 hatten wir festgestellt, dass wir die großkanonische Zustandssumme

$$Z_{gk} = \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} = \sum_r e^{-\beta \sum_{\vec{p}, \sigma, r} (\varepsilon_{\vec{p}, r} - \mu) n_{\vec{p}, r}^\sigma} \quad (18.50)$$

des idealen Quantengases *ohne Teilchenzahlfestlegung* umformen können in das folgende Produkt aus Summen bezüglich der Energieniveaus:

$$Z_{gk} = \prod_{\vec{p}} \sum_{n_{\vec{p}}^\sigma} e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}} - \mu) n_{\vec{p}}^\sigma} = \prod_{\vec{p}} \left[\sum_{n_{\vec{p}}} e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}} - \mu) n_{\vec{p}}} \right]^g \Rightarrow \quad (18.51)$$

$$Z_{gk} = \left[\prod_{\vec{p}} \sum_{n_{\vec{p}}} e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{p}} - \mu) n_{\vec{p}}} \right]^g . \quad (18.52)$$

Für Photonen ist $\mu = 0$, $g = 2$ und $0 < e^{-\beta \varepsilon_{\vec{p}}} < 1$ und mit der unendlichen geometrischen Reihe gilt dann für Photonen

$$\sum_{n_{\vec{p}}=0}^{\infty} \left(e^{-\beta \varepsilon_{\vec{p}}} \right)^{n_{\vec{p}}} = \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_{\vec{p}}}} , \quad (18.53)$$

$$Z = \left[\prod_{\vec{p}} \sum_{n_{\vec{p}}} \left(e^{-\beta \varepsilon_{\vec{p}}} \right)^{n_{\vec{p}}} \right]^2 = \left[\prod_{\vec{p}} \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_{\vec{p}}}} \right]^2 , \quad (18.54)$$

$$Z = \left[\prod_p \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_p}} \right]^2 . \quad (18.55)$$

Mit der Zustandssumme des Photonengases lässt sich jetzt seine freie Energie F wie folgt berechnen:

$$F(T, V) = -k_B T \cdot \ln Z = -k_B T \cdot \sum_p 2 [-\ln(1 - e^{-\beta \varepsilon_p})] \quad (18.56)$$

$$= 2k_B T \cdot \sum_p \ln(1 - e^{-\beta \varepsilon_p}). \quad (18.57)$$

Wenn die Energieniveaus dicht liegen entsprechend $\Delta p \rightarrow 0$, können wir wie im Kapitel 17 zum sog. Zustandsanzahl-Integral (8.13) bzw. (16.4) übergehen. \sum_p bedeutet dabei die Summierung über alle zugänglichen Energieniveaus $\varepsilon_p = \hbar \omega = p \cdot c = \hbar k \cdot c$ des (dreidimensionalen) k - bzw. m -Raumes des Photonengases mit dem Volumen V entsprechend der dimensionslosen Größe

$$m = \frac{L}{\pi} k = \frac{L}{\pi \hbar} p \quad \Rightarrow \quad \Delta m = \frac{L}{\pi \hbar} \Delta p = 1 \quad \Rightarrow \quad dm = \frac{L}{\pi \hbar} dp. \quad (18.58)$$

Das Zustandsanzahl- bzw. hier Modenzahl-Integral in kartesischen und schließlich in Kugelkoordinaten ist dann

$$\sum_p \dots = \frac{1}{8} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{L}{\pi \hbar} \right)^3 d^3 p \dots = \frac{V}{(2\pi \hbar)^3} \int_0^{\infty} 4\pi p^2 dp \dots, \quad (18.59)$$

also das Integral über die Moden im Volumen V .⁷ Wir setzen $\ln(1 - e^{-\beta \varepsilon_p})$ in den Integranden und substituieren

$$\beta \varepsilon_p = \frac{\varepsilon_p}{k_B T} = \frac{c \cdot p}{k_B T} = x \quad \Leftrightarrow \quad p = \frac{k_B T}{c} x, \quad dp = \frac{k_B T}{c} dx : \quad (18.60)$$

$$F(T, V) = 2k_B T \frac{V}{(2\pi \hbar)^3} \int_0^{\infty} 4\pi p^2 \ln(1 - e^{-\beta \varepsilon_p}) dp \quad (18.61)$$

$$= 2k_B T \frac{V}{(2\pi \hbar)^3} 4\pi \int_0^{\infty} \left(\frac{k_B T}{c} x \right)^2 \ln(1 - e^{-x}) \frac{k_B T}{c} dx \quad (18.62)$$

$$= \frac{V}{\pi^2} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} \cdot \underbrace{\int_0^{\infty} dx x^2 \ln(1 - e^{-x})}_{\quad} \quad (18.63)$$

$$F(T, V) = \frac{V}{\pi^2} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} \cdot \left(-\frac{\pi^4}{45} \right). \quad (18.64)$$

⁷Mit der oberen Integrationsgrenze p_{max} liefert das Zustandsanzahl-Integral selbst

$$\frac{V}{(2\pi \hbar)^3} \int_0^{p_{max}} 4\pi p^2 dp = \frac{1}{8} \left(\frac{L}{\pi \hbar} \right)^3 \frac{4\pi}{3} p_{max}^3 = \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} m_{max}^3 = \frac{\pi}{6} m_{max}^3 = \frac{1}{2} \Sigma,$$

also das Volumen der Achteckkugel mit Radius m_{max} im m -Raum. Jede Volumeneinheit ist dabei gleich einer Gitterzelle im m -Raum. Da jede Gitterzelle durch einen Gitterknotenpunkt repräsentiert wird, ist das Volumen $\Sigma/2$ gleich der halben Modenzahl bzw. Modensumme. Die Modensumme $\Sigma = \frac{\pi}{3} m_{max}^3$ erhält man durch Multiplikation mit dem Entartungsfaktor $g = 2$ der Moden bzw. der Photonen.

Die ausführliche Lösung des Integrals findet sich im Abschnitt A.6. Mit der *Stefan-Boltzmann-Konstante*⁸

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} \quad (18.65)$$

vereinfachen wir die Schreibweise für die freie Energie (18.64) zu

$$F(T, V) = -V \frac{\pi^2 (k_B T)^4}{45 (\hbar c)^3} = -\frac{4\sigma}{3c} VT^4 \propto V \cdot T^4. \quad (18.66)$$

Aus den Beziehungen

$$\begin{aligned} F = E - TS &\Rightarrow dF = dE - TdS - SdT \\ &= TdS - pdV - TdS - SdT \\ dF &= -SdT - pdV \end{aligned} \quad (18.67)$$

für die freie Energie können wir jetzt der Reihe nach den Strahlungsdruck p , die Entropie S , die spezifische Wärme c_v und die innere (Strahlungs-)Energie E des Photonengases bzw. der Schwarzkörper-Strahlung⁹ berechnen:

$$p = - \left(\frac{dF}{dV} \right)_T = \frac{4\sigma}{3c} \cdot T^4, \quad (18.68)$$

$$S = - \left(\frac{dF}{dT} \right)_V = \frac{16\sigma}{3c} \cdot VT^3, \quad (18.69)$$

$$c_v = T \cdot \left(\frac{dS}{dT} \right)_V = \frac{16\sigma}{c} \cdot VT^3 \propto T^3, \quad (18.70)$$

$$E = F + TS = -\frac{4\sigma}{3c} \cdot VT^4 + T \frac{16\sigma}{3c} \cdot VT^3,$$

$$\boxed{E = \frac{4\sigma}{c} \cdot VT^4 \propto T^4}. \quad (18.71)$$

Die Beziehung (18.71) ist das *Stefan-Boltzmann-Gesetz*. Es zeigt die T^4 -Abhängigkeit der Strahlungsenergie im Innern eines Hohlraumresonators mit dem Volumen V für den Fall des thermodynamischen Gleichgewichts.

Bei unseren Überlegungen zum Photonengas sind wir davon ausgegangen, dass das chemische Potential der Photonen $\mu = 0$ ist. Deshalb ist zu erwarten, dass wir für die thermodynamische Beziehung $\mu N = E - TS + pV$ ebenfalls null erhalten, wenn wir für E , S und p die oben für das Photonengas ermittelten Beziehungen einsetzen:

$$\mu N = E - TS + pV = \frac{4\sigma}{c} VT^4 - \frac{16\sigma}{3c} VT^4 + \frac{4\sigma}{3c} VT^4 = 0. \quad \square \quad (18.72)$$

Weiterhin geht gemäß dem Stefan-Boltzmann-Gesetz die Energie des Photonengases für $T \rightarrow 0$ ebenfalls gegen null. Das bedeutet, dass die Nullpunktsenergie der Photonen

⁸Die Stefan-Boltzmann-Konstante wird allgemein mit σ symbolisiert und darf hier nicht mit dem Index σ für die Polarisation verwechselt werden.

⁹Die Strahlung im Innern eines Hohlraumresonators im thermodynamischen Gleichgewicht nennt man auch Schwarzkörper-Strahlung.

gleich null ist. Aus quantenmechanischer Sicht kann aber die Nullpunktsenergie nur dann verschwinden, wenn auch die Teilchen verschwinden. Mit anderen Worten, bei $T = 0$ existieren keine Photonen mehr und es kann beim Photonengas keine Bose-Einstein-Kondensation geben.

18.5 Zustandsdichte z_D im Photonengas

Die Anzahl der Quantenzustände bzw. Moden pro Energieintervall im Photonengas ist die Zustandsdichte.

Um sie zu berechnen, verwenden wir wieder das Modenanzahl-Integral (18.59), wobei wir den Photonenimpuls p durch $\hbar\omega = \varepsilon_p = pc \Leftrightarrow p = \frac{1}{c} \cdot \varepsilon_p$, $dp = \frac{1}{c} \cdot d\varepsilon_p$ ersetzen und gleichzeitig mit dem Faktor 2 den Entartungsgrad der Photonen berücksichtigen:

$$2 \cdot \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty 4\pi p^2 dp \dots = 2 \cdot \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty 4\pi \left(\frac{\varepsilon_p}{c}\right)^2 \frac{1}{c} d\varepsilon_p \dots \quad (18.73)$$

$$= \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \varepsilon_p^2 d\varepsilon_p \dots \quad (18.74)$$

Die Zustandsdichte ist also die Ableitung von (18.74) nach der Photonen- bzw. Modenenergie ε_p :

$$z_D = \frac{d}{d\varepsilon_p} \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int \varepsilon_p^2 d\varepsilon_p = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \varepsilon_p^2 \quad (18.75)$$

Mit $\varepsilon_p = h\nu$ und $\hbar = h/2\pi$ erhalten wir schließlich die Zustandsdichte des Photonengases in Abhängigkeit von der Frequenz:

$$z_D(\nu) = \frac{8\pi V}{h c^3} \nu^2 \propto \nu^2 \quad (18.76)$$

18.6 Strahlungsleistung des schwarzen Körpers

Ein Hohlraumresonator befinde sich bei der Temperatur T im thermodynamischen Gleichgewicht. Folglich ist die Strahlung im Innern des Resonators isotrop und für die spektrale (Strahlungs-)Energiedichte in der Öffnungsfläche gilt $u(\nu) = \text{const}$. Die Öffnungsfläche des Hohlraumresonators können wir als Flächenstück mit dem Flächeninhalt f auf der Oberfläche eines schwarzen Körpers ansehen (vgl. Abb. 18.5).

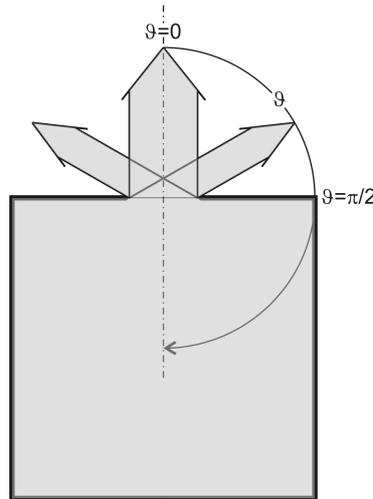


Abb. 18.5 Kubischer Hohlraumresonator bzw. schwarzer Strahler mit Öffnung in Seitenansicht. Durch die Öffnung mit dem Flächeninhalt f dringt die Strahlung in den äußeren (hier oberen) Halbraum.

Wir bestimmen jetzt die Strahlungsleistung P , die von diesem Flächenstück (mit der Lichtgeschwindigkeit c) nach außen abgestrahlt wird:

Das Produkt aus der spektralen Energiedichte und der Lichtgeschwindigkeit ist die im betrachteten Flächenstück konstante spektrale Energiestromdichte gemäß

$$u(\nu) \cdot c = |\vec{j}| = j = \frac{\text{Energie}(\nu)}{\text{Volumen}} \cdot \frac{\text{Weglänge}}{\text{Zeit}} = \frac{\text{Energie}(\nu)}{\text{Fläche} \cdot \text{Zeit}} \quad (18.77)$$

$\text{Energie}(\nu)$ ist hier der Differentialquotient Strahlungsenergie pro Frequenzeinheit. Die vom Flächenstück ausgehende Abstrahlungsintensität ist jedoch abhängig vom Abstrahlungswinkel bzw. vom Kosinus des Abstrahlungswinkels ϑ . Senkrecht zum Flächenstück ist $\cos \vartheta = \cos 0^\circ = 1$ und folglich die Abstrahlungsintensität maximal, parallel zum Flächenstück ist $\cos \vartheta = \cos 90^\circ = 0$ und die Abstrahlungsintensität verschwindet (s. Abb. 18.5). Der mit $\cos \vartheta$ gewichtete Abstrahlungsanteil in ein Raumelement $d\Omega$ ist also

$$\frac{d\Omega}{4\pi} \cdot \cos \vartheta, \quad (18.78)$$

weil der volle Raumwinkel 4π ist. Die Summe $I'(\nu)$ der Beträge der richtungsabhängigen spektralen Energiestromdichten in den äußeren Halbraum ist somit das Integral

von $j \cdot \cos \vartheta / 4\pi$ über den gesamten äußeren Halbraum:

$$I'(\nu) = \int_{\text{Halbraum}} j \cdot \frac{d\Omega}{4\pi} \cdot \cos \vartheta = \frac{1}{4\pi} \int_{\text{Halbraum}} d\Omega \cdot u(\nu) c \cdot \cos \vartheta \quad (18.79)$$

$$= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} d\vartheta \sin \vartheta \cdot \cos \vartheta \cdot u(\nu) c \quad (18.80)$$

$$d\vartheta \sin \vartheta = -d(\cos \vartheta), \quad \cos(\vartheta = 0) = 1, \quad \cos(\vartheta = \pi/2) = 0$$

$$= \frac{1}{4\pi} \cdot 2\pi \cdot \int_{\cos \vartheta=1}^{\cos \vartheta=0} -d(\cos \vartheta) \cdot \cos \vartheta \cdot u(\nu) c \quad (18.81)$$

$$= \frac{1}{2} \cdot \int_0^1 d(\cos \vartheta) \cos \vartheta \cdot u(\nu) c = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cos^2 \vartheta \Big|_{\cos \vartheta=0}^{\cos \vartheta=1} \cdot u(\nu) c \quad (18.82)$$

$$I'(\nu) = \frac{c}{4} \cdot u(\nu) = \frac{c}{4} \cdot \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/(k_B T)} - 1}, \quad (18.83)$$

$$I'(\nu) = \frac{2\pi h}{c^2} \cdot \frac{\nu^3}{e^{h\nu/(k_B T)} - 1}. \quad (18.84)$$

$I'(\nu)$ ist also die von einem Flächenelement der Öffnungsfläche pro Zeit- und Frequenzeinheit in den äußeren Halbraum abgestrahlte Energie, d. h. die spektrale Strahlungsintensität in der Öffnungsfläche:

$$I'(\nu) = \frac{\text{Energie}}{\text{Fläche} \cdot \text{Zeit} \cdot \text{Frequenz}}. \quad (18.85)$$

Das Integral von $I'(\nu)$ über alle Frequenzen liefert dann die Intensität

$$I = \int_{\nu=0}^{\infty} d\nu I'(\nu) = \int_{\nu=0}^{\infty} d\nu \frac{2\pi h}{c^2} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/(k_B T)} - 1}. \quad (18.86)$$

Mit der Substitution

$$\frac{h\nu}{k_B T} = x \Leftrightarrow \nu = \frac{k_B T}{h} x, \quad d\nu = \frac{k_B T}{h} dx \quad (18.87)$$

lässt sich das Integral gemäß Abschnitt A.6 lösen:

$$I = \frac{2\pi h}{c^2} \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot \left(\frac{k_B T}{h}\right)^3 \underbrace{\int_{x=0}^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1}}_{=\frac{\pi^4}{15}}, \quad (18.88)$$

$$I(T) = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15 c^2 h^3} \cdot T^4 = \sigma \cdot T^4. \quad (18.89)$$

Dabei ist

$$\frac{2\pi^5 k_B^4}{15 c^2 h^3} = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 c^2 \hbar^3} = \sigma \quad (18.90)$$

die Stefan-Boltzmann-Konstante. Multiplizieren wir jetzt die Abstrahlungsintensität I mit der Oberfläche A des schwarzen Körpers, so erhalten wir schließlich seine Strahlungsleistung

$$P(T) = \sigma A \cdot T^4, \quad (18.91)$$

also die vom schwarzen Körper pro Zeiteinheit abgestrahlte Energie. Diese zeigt, natürlich genau wie das Stefan-Boltzmann-Gesetz (18.71), eine T^4 -Abhängigkeit. Manchmal wird allein diese T^4 -Abhängigkeit als Stefan-Boltzmann-Gesetz bezeichnet.

19 Phononen (Gitterschwingungsquanten)

(Siehe auch Demtröder, Experimentalphysik 3, Kapitel 12 Dynamik der Kristallgitter und Fließbach, Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV – Statistische Physik, Kapitel 33 Phononengas sowie einführende Lehrbücher zur Festkörperphysik.)

Übertragungsmedien für mechanische bzw. elastische Wellen können sowohl Festkörper als auch Flüssigkeiten und Gase sein. Die (Energie-)Quanten der elastischen Wellen bezeichnet man als Phononen.

Als Modell für unsere Betrachtungen über die Phononen verwenden wir einen homogenen Festkörper (Kristall), der im Vergleich zu seinen Teilchen- bzw. Atomabständen eine sehr große räumliche Ausdehnung besitzen soll. Weiterhin nehmen wir an, dass die Atome durch harmonischen Potentialen entsprechende „Hook’sche Kräfte“ gekoppelt sind. Wir sprechen im Folgenden von Gitterschwingungen, weil die Atome im Kristall um ihre Ruhelage schwingen. Dabei wird mechanische Energie (Schwingungsenergie) von Atom zu Atom übertragen. So entstehen innerhalb des Kristalls elastische Wellen bzw. Dichtewellen, die folglich *nur Energie* und keine Teilchen durch den Kristall transportieren.

Aus quantenmechanischer Sicht sind Phononen Quasiteilchen und Bosonen mit dem Spin $s = 1$, die als elastische Wellen in Erscheinung treten und, abhängig vom Übertragungsmedium, longitudinal oder transversal polarisiert sind.¹ Die longitudinale und die zwei transversalen Polarisationsmöglichkeiten σ entsprechen jeweils einer der Spinquantenzahlen $s_z = -1, 0, +1$. Wie die Gesamtzahl der Photonen so liegt auch die Gesamtzahl der Phononen in einem System nicht fest, weshalb das chemische Potential μ auch der Phononen gleich null ist.

Die Phononen, z. B. in einem Kristallgitter aus N Atomen, lassen sich als ein System im Sinne eines idealen Bosegases auffassen. Dabei nimmt man an, dass die N Atome infolge der drei voneinander unabhängigen Polarisationsmöglichkeiten der Phononen $3N$ ungekoppelte lineare harmonische Oszillatoren (Eigenschwingungen, Moden) bilden. Jede dieser $3N$ Moden, die wir mit $j = 1, 2, 3, \dots, 3N$ indizieren, besteht aus $n_j = n_k^\sigma$ Phononen (Quantisierungseinheiten) mit der zugehörigen Modenfrequenz ω_j . Die Phononenquantenzahlen $n_j = n_k^\sigma$ können die Werte $0, 1, 2, 3, 4, \dots$ annehmen. Sie sind von vornherein nicht festgelegt und werden nur durch die Gesamtenergie des Systems beschränkt. Ein Mikrozustand r dieses Kristallgitters lässt sich also wie folgt darstellen:

$$r = \{n_j\} = \{n_k^\sigma\} = (n_1, n_2, n_3, \dots, n_{3N}) \quad \text{mit} \quad \begin{cases} \sigma \in \{-1, 0, +1\} \\ j = 1, 2, 3, \dots, 3N \\ n_j \in \{0, 1, 2, 3, 4, \dots\} \end{cases} \quad (19.1)$$

Damit ist die Energie eines Phonons

$$\varepsilon_k = \hbar \cdot \omega(k) , \quad (19.2)$$

¹Analog zu den Phononen treten Photonen als elektromagnetische Wellen in Erscheinung.

die Energie einer Mode

$$E_j = \hbar\omega_j \left(n_j + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega(k) \left(n_k^\sigma + \frac{1}{2} \right), \quad j = \{1, 2, 3, \dots, 3N\} \quad (19.3)$$

und die Energie eines Mikrozustands

$$E_r = \sum_{j=1}^{3N} E_j = \sum_{j=1}^{3N} \hbar\omega_j \left(n_j + \frac{1}{2} \right) = E_0 + \sum_{j=1}^{3N} n_j \cdot \hbar\omega_j \quad (19.4)$$

$$= \sum_{k,\sigma} \hbar\omega(k) \left(n_k^\sigma + \frac{1}{2} \right) = E_0 + \sum_{k,\sigma} n_k^\sigma \cdot \varepsilon_k. \quad (19.5)$$

Bevor wir uns mit der statistischen Physik der Phononen beschäftigen, wollen wir die Dispersionsrelationen zunächst für die einatomige lineare Kette, den einfachsten Fall, und dann für die zweiatomige lineare Kette herleiten. Die Resultate aus diesen beiden einfachen, linearen Modellen lassen sich näherungsweise auf dreidimensionale Kristallgitter übertragen.

19.1 Einatomige lineare Kette

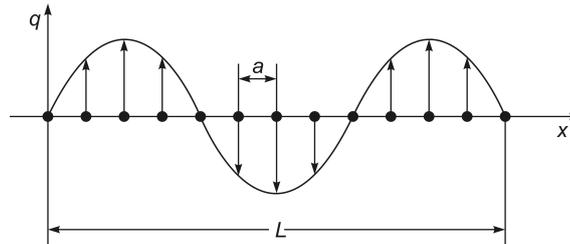


Abb. 19.1 Einatomige lineare Kette. Die Atome sind auf der x -Achse in ihrer Ruhelage eingezeichnet. Ihre Auslenkung q erfolgt bei der linearen Kette längs der x -Achse, in einem (3-dimensionalen) Festkörper aber auch senkrecht dazu.

Wir legen die lineare Kette (Abb. 19.1) auf die x -Achse und nummerieren bzw. indizieren die Atome (Teilchen) der Masse m mit $j = \dots, n-2, n-1, n, n+1, n+2, \dots$. Als Näherung und zur Vereinfachung werden wir aber nur die nächsten Nachbarn $n-1$ und $n+1$ des beliebig herausgegriffenen n -ten Atoms betrachten. Die auf dieses n -te Atom wirkende Kraft F_n wird mit den Auslenkungen q_j der Nachbaratome und mit der Federkonstante C beschrieben durch die Bewegungsgleichung

$$\begin{aligned} F_n = m \cdot \ddot{q}_n &= (C \cdot q_{n+1} - C \cdot q_n) - (C \cdot q_n - C \cdot q_{n-1}) \\ &= C \cdot (q_{n+1} + q_{n-1} - 2q_n). \end{aligned} \quad (19.6)$$

Wir nehmen an, dass die Auslenkungen aus der Ruhelage zu harmonischen Schwingungen der Atome in Längsrichtung der linearen Kette führen. Diese betrachten wir deshalb als eine Kette gekoppelter harmonischer Oszillatoren und verwenden für die Zeitabhängigkeit der Auslenkung des j -ten Atoms den Lösungsansatz

$$q_j(t) = A \cdot e^{i(k \cdot x - \omega t)} = A \cdot e^{i(k \cdot ja - \omega t)}. \quad (19.7)$$

Hierbei ist a die *Gitterkonstante* (Abstand zwischen den Ruhelagen benachbarter Atome) und somit $ja = x$ der Ruheort des j -ten Atoms auf der Kette bzw. der x -Achse. $q_j(t)$ ist also die von der Zeit abhängige Auslenkung des j -ten Atoms aus seiner Ruhelage $x = ja$. Z. B. für das n -te Atom der Kette, also für $j = n$, ist dann der Lösungsansatz

$$q_n(t) = A \cdot e^{i(k \cdot na - \omega t)}. \quad (19.8)$$

Wir verwenden also den Ansatz (19.7) in (19.6) und erhalten

$$F_n = m \cdot \frac{d^2}{dt^2} \left(A \cdot e^{i[kna - \omega t]} \right) = C \cdot \left[A \cdot e^{i[k(n+1)a - \omega t]} + A \cdot e^{i[k(n-1)a - \omega t]} - 2A \cdot e^{i[kna - \omega t]} \right] \quad (19.9)$$

$$= m \cdot A (-i\omega)^2 e^{i(kna - \omega t)} = CA \cdot \left[e^{ika} e^{i(kna - \omega t)} + e^{-ika} e^{i(kna - \omega t)} - 2e^{i(kna - \omega t)} \right] \quad (19.10)$$

$$= -mA\omega^2 e^{i(kna - \omega t)} = CA e^{i(kna - \omega t)} \left[\underbrace{e^{ika} + e^{-ika}}_{2 \cdot \cos(ka)} - 2 \right] \quad (19.11)$$

$$F_n = -mA\omega^2 e^{i(kna - \omega t)} = 2CA e^{i(kna - \omega t)} [\cos(ka) - 1]. \quad (19.12)$$

Mit

$$\cos(ka) = \cos\left(\frac{ka}{2} + \frac{ka}{2}\right) = \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right) - \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) \quad (19.13)$$

und

$$\begin{aligned} \cos(ka) - 1 &= \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right) - \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) - \left[\cos^2\left(\frac{ka}{2}\right) + \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) \right] \\ \cos(ka) - 1 &= -2 \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) \end{aligned} \quad (19.14)$$

resultiert daraus

$$F_n = -mA\omega^2 e^{i(kna - \omega t)} = -4CA e^{i(kna - \omega t)} \cdot \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right). \quad (19.15)$$

Auflösen nach ω ergibt schließlich die Dispersionsrelation $\omega(k)$ für die einatomige lineare Kette:

$$\omega^2 = \omega^2(k) = \frac{4C}{m} \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right), \quad (19.16)$$

$$\boxed{\omega(k) = \sqrt{\frac{4C}{m}} \cdot \left| \sin \frac{ka}{2} \right|, \quad \omega > 0} \quad (19.17)$$

Die Dispersionsrelation, kurz Dispersion, beschreibt die Abhängigkeit der Frequenz²

²Meistens wird auch die Kreisfrequenz ω zwar nicht ganz korrekt dafür aber kurz als Frequenz bezeichnet.

$\nu = \omega/(2\pi)$ von der Wellenlänge $\lambda = 2\pi/k$ bzw. die Abhängigkeit der Energie $\hbar\omega$ der Phononen von ihrem Impuls $\hbar k$. Während bei Photonen im Vakuum gemäß ihrer Dispersion $\omega(k) = c \cdot k$ ein linearer Zusammenhang zwischen ihrer Frequenz und ihrer Wellenlänge besteht, ist dies bei Gitterschwingungen und demzufolge bei Phononen nicht der Fall. Die Dispersion bei Phononen wird beschrieben durch nichtlineare, in k periodische Funktionen. Einige ihrer Eigenschaften wollen wir uns jetzt noch kurz anschauen.

Für eine endliche einatomige lineare Kette bzw. für einen realen Kristall der Länge L erhalten wir das Minimum und das Maximum von λ bzw. von k wie folgt:

$$\begin{aligned} \text{Ortsraum} & \longleftrightarrow k\text{-Raum:} \\ L = \frac{\lambda_{max}}{2} \Leftrightarrow \lambda_{max} = 2L & \longleftrightarrow k_{min} = \frac{2\pi}{\lambda_{max}} = \frac{2\pi}{2L} = \frac{\pi}{L}, \\ a = \frac{\lambda_{min}}{2} \Leftrightarrow \lambda_{min} = 2a & \longleftrightarrow k_{max} = \frac{2\pi}{\lambda_{min}} = \frac{2\pi}{2a} = \frac{\pi}{a}. \end{aligned}$$

Weiterhin besitzt die Dispersion (19.17) eine $2\pi/a$ -Periodizität im k -Raum mit einer Symmetrie zur Achse durch $k = 0$. Das sehen wir auch, wenn wir den Ansatz (19.7) bzw. die Auslenkungen für zwei benachbarte Atome zueinander ins Verhältnis setzen. Betrachten wir ein Beispiel:

$$\frac{q_{n+1}}{q_n} = \frac{A \cdot e^{i[k \cdot (n+1)a - \omega t]}}{A \cdot e^{i[k \cdot na - \omega t]}} = \frac{A \cdot e^{i[(k+2\pi/a) \cdot (n+1)a - \omega t]}}{A \cdot e^{i[(k+2\pi/a) \cdot na - \omega t]}} = e^{ika} \cdot \underbrace{e^{i2\pi}}_{=1}. \quad (19.18)$$

Wie wir sehen, liegen bereits im Wellenzahlbereich $k = -\pi/a \Rightarrow e^{-i\pi}$ bis $k = +\pi/a \Rightarrow e^{+i\pi}$ alle möglichen Werte für das Verhältnis zwischen den beiden Auslenkungen.³ Wir können uns deshalb bei der Betrachtung der Dispersion auf den k -Bereich

$$-k_{max} = -\frac{\pi}{a} \leq k \leq +\frac{\pi}{a} = +k_{max}, \quad (19.19)$$

d. h. auf die *erste Brillouin-Zone* beschränken. Außerhalb der ersten Brillouin-Zone erhält man keine neuen Frequenzen, weil Wellenlängen $\lambda < \lambda_{min} = 2a$ und damit Wellenzahlen $k > k_{max} = \pi/a$ physikalisch sinnlos sind.

Weil ein realer Kristall eine endliche Länge besitzt (in unserem Fall L), kann k_{min} nicht (exakt) gleich null sein, was $\lambda_{max} = 2L \rightarrow \infty$ entsprechen würde. $k \rightarrow 0 \Rightarrow \lambda \rightarrow \infty$ ist der langwellige Grenzfall. Wir können aber $k_{min} \approx 0$ annehmen, weil in der hier verwendeten und auf a basierenden Skalierung $L \gg a$ ist.

Die *Phasengeschwindigkeit* v_{Ph} in der einatomigen linearen Kette ist gleich der *Schallgeschwindigkeit*

$$c_S = v_{Ph} = \frac{\omega(k)}{k} = \sqrt{\frac{4C}{m}} \cdot \frac{\sin\left(k \cdot \frac{a}{2}\right)}{k} \quad (19.20)$$

und die *Gruppengeschwindigkeit* ist

$$v_G = \frac{d\omega(k)}{dk} = \sqrt{\frac{Ca^2}{m}} \cdot \cos \frac{ka}{2}. \quad (19.21)$$

³Das Vorzeichen der k -Werte kennzeichnet die Wellenausbreitungsrichtung.

Für $k = \pm\pi/a$, d. h. an den Grenzen der ersten Brillouin-Zone, gilt gemäß (19.7) für die Auslenkung des j -ten Atoms

$$q_j(t) = A \cdot \underbrace{\cos(j \cdot \pi)}_{=\pm 1} \cdot e^{i\omega t} = \pm A \cdot e^{i\omega t} \quad (19.22)$$

und die Gruppengeschwindigkeit v_G ist gleich null. Das bedeutet aber, dass die Wellen mit $\lambda_{min} = 2a$ entsprechend $k_{max} = \pi/a$ stehende Wellen sind, bei denen die benachbarten Atome gegenphasig schwingen.

Jetzt werden wir untersuchen, welche Abstände Δk zwischen den diskreten k -Werten der endlichen einatomigen linearen Kette der Länge $L = M \cdot a$ liegen. a ist die Gitterkonstante und $M \in \mathbb{N}$ die Gesamtzahl der Atome der Kette. Aus der für die endliche Kette im Ortsraum konstruierten periodischen Bedingung

$$q_n = q_n + M \quad (19.23)$$

folgt mit dem Ansatz (19.8) für die Auslenkung:

$$q_n(t) = A \cdot e^{i[kna - \omega t]} = A \cdot e^{i[k(n+M)a - \omega t]} \quad (19.24)$$

$$= A \cdot e^{i[kna - \omega t]} \cdot \underbrace{e^{ikMa}}_{=1} \quad (19.25)$$

und mit $m \in \mathbb{Z}$

$$= A \cdot e^{i[kna - \omega t]} \cdot \underbrace{e^{ik_m Ma}}_{=1} \quad (19.26)$$

$$= A \cdot e^{i[kna - \omega t]} \cdot \underbrace{e^{im \cdot 2\pi}}_{=1}. \quad (19.27)$$

Es muss also gelten:

$$k_m Ma = m \cdot 2\pi \quad \Leftrightarrow \quad k_m = \frac{2\pi}{Ma} \cdot m, \quad m \in \mathbb{Z}. \quad (19.28)$$

Aus der Beschränkung der k -Werte auf $-\pi/a \leq k_m \leq +\pi/a$ folgt für k_m an den Grenzen der ersten Brillouin-Zone:

$$k_m = \frac{2\pi}{Ma} \cdot m = -\frac{\pi}{a} \quad \Leftrightarrow \quad m = -\frac{M}{2}, \quad (19.29)$$

$$k_m = \frac{2\pi}{Ma} \cdot m = +\frac{\pi}{a} \quad \Leftrightarrow \quad m = +\frac{M}{2}. \quad (19.30)$$

Das bedeutet, dass $m \in \mathbb{Z}$ gemäß

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm \frac{M}{2} \quad (19.31)$$

von $-M/2$ bis $+M/2$ läuft und k_m die folgenden (diskreten) Werte annehmen kann:

$$k_m = \in \left\{ \frac{2\pi}{Ma} \left(-\frac{M}{2} \right), \frac{2\pi}{Ma} \left(-\frac{M}{2} + 1 \right), \frac{2\pi}{Ma} \left(-\frac{M}{2} + 2 \right), \dots, \frac{2\pi}{Ma} \cdot (-1), \right. \\ \left. 0, \frac{2\pi}{Ma} \cdot 1, \frac{2\pi}{Ma} \cdot 2, \frac{2\pi}{Ma} \cdot 3, \dots, \frac{2\pi}{Ma} \left(\frac{M}{2} - 1 \right), \frac{2\pi}{Ma} \cdot \frac{M}{2} \right\}. \quad (19.32)$$

Damit ist der Abstand zwischen benachbarten k -Werten (s. Abb. 19.2)

$$\Delta k = k_{m+1} - k_m = \frac{2\pi}{Ma}(m+1) - \frac{2\pi}{Ma}m = \frac{2\pi}{Ma} = \frac{2\pi}{L}, \quad (19.33)$$

$$\boxed{\Delta k = \frac{2\pi}{L} = 2k_{min}}. \quad (19.34)$$

Infolge der räumlichen Beschränkung der einatomigen linearen Kette auf die Länge $L = M \cdot a$ ergeben sich M äquidistante k -Werte im Abstand $\Delta k = 2k_{min}$.

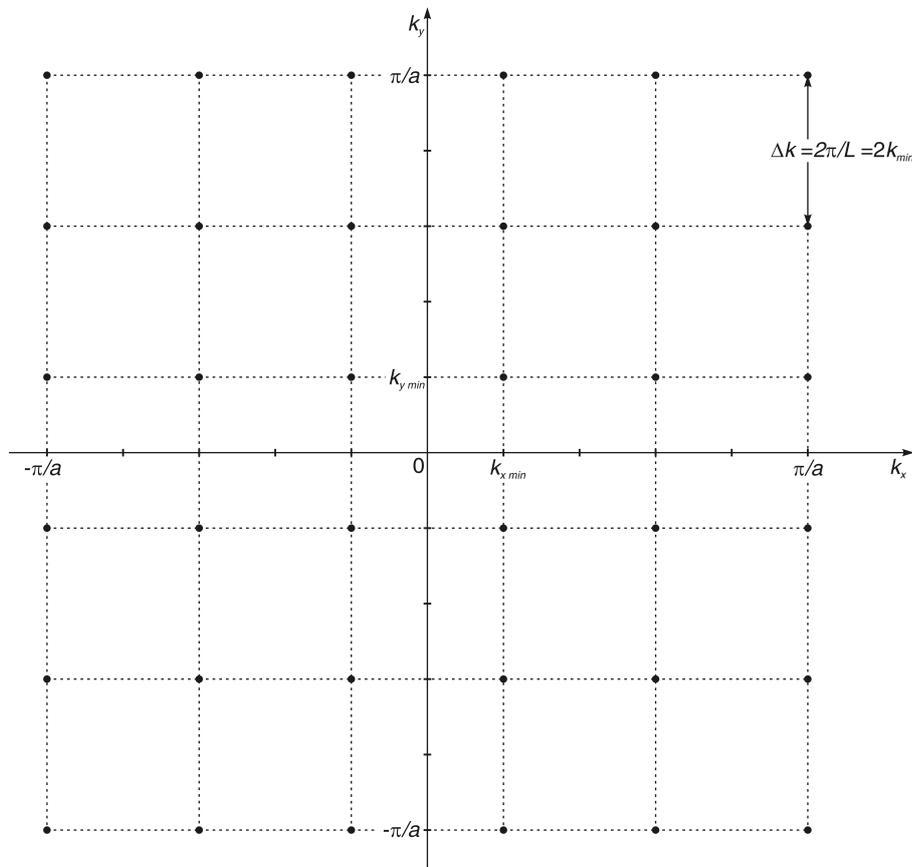


Abb. 19.2 Schematische Darstellung des k -Raums eines kubischen Gitters. Vereinfachend wurde die k_z -Achse unterdrückt.

19.2 Zweiatomige lineare Kette

Die zweiatomige lineare Kette (Abb. 19.3) bestehe aus Atomen A mit der Masse m_A und Atomen B mit der Masse m_B . A und B sollen sich in ihrer Ladung unterscheiden und auf der Kette im Wechsel angeordnet sein. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Atomen A und zwischen zwei benachbarten Atomen B sei jeweils a und der Abstand zwischen A und B sei $d = a/2$. Die Federkonstante sei wieder C . Hieraus ergeben sich für die zweiatomige lineare Kette, analog zur einatomigen linearen Kette,

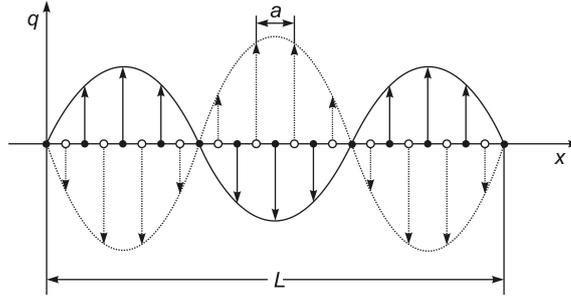


Abb. 19.3 Zweiatomige lineare Kette. Die Atome sind auf der x -Achse in ihrer Ruhelage eingezeichnet. Ihre Auslenkung q erfolgt bei der linearen Kette längs der x -Achse, in einem (3-dimensionalen) Festkörper aber auch senkrecht dazu. Wenn sich benachbarte Atome A und B z. B. in ihrer Masse und ihrer Ladung unterscheiden, können sie, wie hier dargestellt, in die entgegengesetzte Richtung schwingen. Die daraus resultierenden Phononen heißen optische Phononen.

die beiden Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned} F_{2n} &= m_A \cdot \ddot{q}_{2n} = \left(C \cdot q_{2n+1} - C \cdot q_{2n} \right) - \left(C \cdot q_{2n} - C \cdot q_{2n-1} \right) \\ &= C \cdot \left(q_{2n+1} + q_{2n-1} - 2q_{2n} \right), \end{aligned} \quad (19.35)$$

$$\begin{aligned} F_{2n+1} &= m_B \cdot \ddot{q}_{2n+1} = \left(C \cdot q_{2n+2} - C \cdot q_{2n+1} \right) - \left(C \cdot q_{2n+1} - C \cdot q_{2n} \right) \\ &= C \cdot \left(q_{2n+2} + q_{2n} - 2q_{2n+1} \right), \end{aligned} \quad (19.36)$$

wenn wir das Atom A an der Stelle $j = 2n$ und das benachbarte Atom B an der Stelle $j = 2n + 1$ herausgreifen.

Im Folgenden schreiben wir vereinfachend für die maximale Auslenkung (Amplitude) des Atoms A ebenfalls A und für die maximale Auslenkung des Atoms B ebenfalls B . Damit sind die Lösungsansätze für die beiden herausgegriffenen Atome

$$q_j(t) = A \cdot e^{i(k \cdot x - \omega t)} = A \cdot e^{i(k \cdot j d - \omega t)}, \quad (19.37)$$

$$q_j(t) = B \cdot e^{i(k \cdot x - \omega t)} = B \cdot e^{i(k \cdot j d - \omega t)}. \quad (19.38)$$

Einsetzen der Lösungsansätze in (19.35) und (19.36) liefert

$$-m_A \cdot A \omega^2 e^{i[k(2nd - \omega t)]} = C \cdot \left\{ B e^{i[k(2n+1)d - \omega t]} + B e^{i[k(2n-1)d - \omega t]} - 2A e^{i[k(2nd - \omega t)]} \right\}, \quad (19.39)$$

$$-m_B \cdot B \omega^2 e^{i[k(2n+1)d - \omega t]} = C \cdot \left\{ A e^{i[k(2n+2)d - \omega t]} + A e^{i[k(2nd - \omega t)]} - 2B e^{i[k(2n+1)d - \omega t]} \right\} \quad (19.40)$$

und nach Division durch $-e^{i[k(2nd - \omega t)]}$

$$m_A \cdot A \omega^2 = C \left\{ 2A - B \left(e^{ikd} + e^{-ikd} \right) \right\} = C \left\{ 2A - 2B \cos(kd) \right\}, \quad (19.41)$$

$$m_B \cdot B \omega^2 = C \left\{ 2B - A \left(e^{ikd} + e^{-ikd} \right) \right\} = C \left\{ 2B - 2A \cos(kd) \right\}. \quad (19.42)$$

Durch Äquivalenzumformung erhalten wir daraus das lineare, homogene Gleichungssystem für A und B

$$(m_A\omega^2 - 2C) \cdot A + 2C \cos(kd) \cdot B = 0, \quad (19.43)$$

$$(m_B\omega^2 - 2C) \cdot B + 2C \cos(kd) \cdot A = 0. \quad (19.44)$$

Dieses Gleichungssystem hat nur dann eine Lösung, wenn die Determinante der Koeffizienten von A und B verschwindet:

$$\begin{vmatrix} m_A\omega^2 - 2C & 2C \cos(kd) \\ 2C \cos(kd) & m_B\omega^2 - 2C \end{vmatrix} = \quad (19.45)$$

$$(m_A\omega^2 - 2C)(m_B\omega^2 - 2C) - [2C \cos(kd)]^2 = 0. \quad (19.46)$$

Wir lösen jetzt (19.46) nach ω^2 auf und erhalten so schließlich die gesuchte Dispersionsrelation:

$$0 = m_A m_B \omega^4 - 2C m_A \omega^2 - 2C m_B \omega^2 + 4C^2 - 4C^2 \cos^2(kd) \quad (19.47)$$

Division durch $m_A m_B$ und mit $\omega^2 = z$

$$= z^2 - \frac{m_A + m_B}{m_A \cdot m_B} 2C \cdot z + \frac{4C^2}{m_A \cdot m_B} [1 - \cos^2(kd)] \quad (19.48)$$

mit $\cos^2(kd) = \frac{1}{2}[1 + \cos(2kd)]$ und mit $2d = a$

$$= z^2 - \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} 2C \cdot z + \frac{4C^2}{m_A m_B} \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos(ka) \right] \quad (19.49)$$

Erweiterung des letzten Terms mit $m_A m_B$

$$0 = z^2 - 2C \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \cdot z + \frac{C^2}{(m_A m_B)^2} 4m_A m_B \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos(ka) \right] \quad (19.50)$$

mit $z_{\pm} = -\frac{p}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{p}{2}\right)^2 - q} = \omega_{\pm}^2$

$$\begin{aligned} \omega_{\pm}^2(k) &= C \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \\ &\pm \sqrt{\frac{C^2}{(m_A m_B)^2} (m_A + m_B)^2 - \frac{C^2}{(m_A m_B)^2} 4m_A m_B \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos(ka) \right]}. \end{aligned} \quad (19.51)$$

Zum Schluss wird noch der Radikand ausmultipliziert und vereinfacht. Die Dispersionsrelation für die zweiatomige lineare Kette ist dann

$$\boxed{\omega_{\pm}^2(k) = \frac{C(m_A + m_B)}{m_A m_B} \pm \frac{C}{m_A m_B} \sqrt{m_A^2 + m_B^2 + 2m_A m_B \cdot \cos(ka)}}. \quad (19.52)$$

Wir unterscheiden longitudinal- und transversal-akustische Phononen (Abkürzungen: LA und TA) von longitudinal- und transversal-optischen Phononen (Abkürzungen: LO und TO). Bei akustischen Phononen (Schallwellen) schwingen die benachbarten

Atome der Kette bzw. die benachbarten Ebenen im Kristallgitter nahezu in Phase, also gleichsinnig, was insbesondere bei Wellenlängen $\lambda \gg a$ der Fall ist. Bei optischen Phononen (Dipolschwingungen) schwingen die benachbarten Atome bzw. Kristallebenen in entgegengesetzte Richtung.

Welche der beiden Dispersionen $\omega_{\pm}^2(k)$ longitudinal-akustische und welche longitudinal-optische Phononen beschreibt, zeigt das Amplitudenverhältnis A/B , das wir aus (19.43) unter Verwendung von (19.52) gewinnen, für große Wellenlängen bzw. für $k = 0$:

$$A \cdot (m_A \omega_{\pm}^2 - 2C) = -B \cdot 2C \cos(kd) \Leftrightarrow \frac{A}{B} = -\frac{2C \cos(kd)}{m_A \omega_{\pm}^2 - 2C}, \quad (19.53)$$

$$\frac{A}{B} \stackrel{k=0}{=} \begin{cases} -\frac{2C}{m_A \left(2C \frac{m_A + m_B}{m_A \cdot m_B} \right) - 2C} = -\frac{m_B}{m_A} & \text{für } \omega_+^2, \\ -\frac{2C}{m_A \left\{ \frac{C}{m_A m_B} [m_A + m_B - (m_A + m_B)] \right\} - 2C} = 1 & \text{für } \omega_-^2. \end{cases} \quad (19.54)$$

$\omega_+^2(k)$ ist folglich die Dispersion für die longitudinal-optischen Phononen, denn $A/B < 0$ zeigt, dass die benachbarten Atome entgegengesetzt zueinander schwingen. $\omega_-^2(k)$ ist die Dispersion für die longitudinal-akustischen Phononen, bei denen die benachbarten Atome gemäß $A/B = 1 > 0$ gleichsinnig schwingen (Abb. 19.4).

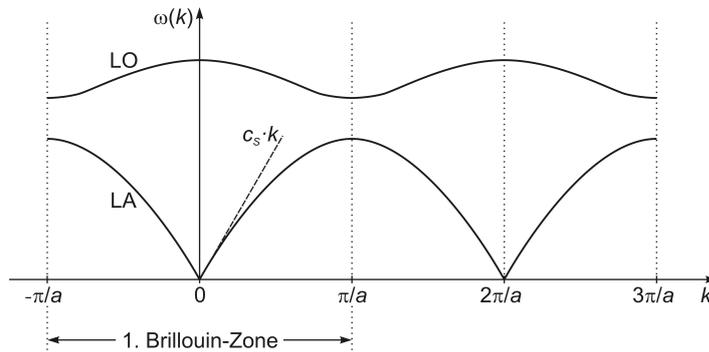


Abb. 19.4 Dispersion der zweiatomigen linearen Kette.

Wenn wir in (19.52) $m_A = m_B = m$ setzen und für $d = a/2$ am Ende a schreiben, gelangen wir von der zweiatomigen zur einatomigen linearen Kette. Durch Anwendung des Additionstheorems $\cos 2\alpha = 1 - 2 \sin^2 \alpha$ resultiert dabei zunächst

$$\omega_{\pm}^2(k) = \frac{2C}{m} \left[1 \pm \cos(kd) \right] \quad (19.55)$$

und daraus schließlich

$$\omega_+^2 = \frac{2C}{m} + \frac{2C}{m} \left(1 - 2 \sin^2 \frac{kd}{2} \right) \stackrel{d \rightarrow a}{=} \frac{4C}{m} \cos^2 \frac{ka}{2}, \quad (19.56)$$

$$\omega_-^2 = \frac{2C}{m} - \frac{2C}{m} \left(1 - 2 \sin^2 \frac{kd}{2} \right) \stackrel{d \rightarrow a}{=} \frac{4C}{m} \sin^2 \frac{ka}{2}. \quad (19.57)$$

Der akustische Zweig (19.57) der Dispersion ist das gewünschte Ergebnis für die einatomige Kette, während der optische Zweig (19.56) physikalisch nicht sinnvoll ist.

19.3 Debye-Modell

Für das Debye-Modell gehen wir von der Dispersion der einatomigen linearen Kette aus und nehmen an, dass ω linear von k abhängt:

$$\omega(k) \stackrel{!}{=} c_S \cdot k . \quad (19.58)$$

Dies ist näherungsweise im Bereich kleiner k der Fall (vgl. Abb. 19.4). Wenn wir nämlich

$\omega(k) = \sqrt{4C/m} \cdot |\sin(ka/2)|$ für kleine k bzw. an der Stelle $k = 0$ bis zur ersten Ordnung entwickeln erhalten wir

$$\omega(k) \approx \sqrt{\frac{4C}{m}} \cdot \left[\frac{a}{2} \cdot \cos \frac{ka}{2} \right]_{k \rightarrow 0} \cdot k = \sqrt{\frac{Ca^2}{m}} \cdot k = c_S \cdot k \propto k . \quad (19.59)$$

Bei linearer Abhängigkeit ω von k ist die Gruppengeschwindigkeit gleich der Phasengeschwindigkeit. Das sieht man mit der Näherung (19.59) für $k \rightarrow 0$ wie folgt:

$$\frac{d\omega}{dk} \stackrel{(19.59)}{=} \sqrt{\frac{Ca^2}{m}} = v_G(k \rightarrow 0) = v_{Ph}(k \rightarrow 0) = \frac{\omega(k)}{k} \stackrel{(19.59)}{=} c_S . \quad (19.60)$$

Jetzt gehen wir über zu einem kubischen Kristall mit der Gitterkonstante a , der Kantenlänge $L = M \cdot a$ und dem Volumen $V = L^3$. Der Kristall besteht folglich aus $M^3 = N$ Atomen. Weiterhin nehmen wir an, dass die Ausbreitungsgeschwindigkeit c_S der elastischen Wellen im Kristall isotrop ist. Jedes der N Atome ist die Quelle nicht nur für eine, sondern wegen der drei Polarisierungen für jeweils drei Moden. Die drei Polarisierungen sollen das gleiche Gewicht haben. Es existieren somit im Kristall $3N$ Moden.

Die Modenanzahl können wir aber auch aus dem k -Raum ableiten, wenn wir in kartesischen Koordinaten über die „Modendichte“

$$\frac{1}{\Delta k} = \frac{L}{2\pi} = 1 \text{ Mode pro } \Delta k = \text{const} \quad (19.61)$$

in den Grenzen der ersten Brillouin-Zone, also von $-\pi/a$ bis $+\pi/a$ integrieren und dabei die drei Polarisationsrichtungen berücksichtigen:

$$3 \cdot \int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} \frac{1}{\Delta k} dk_x \cdot \int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} \frac{1}{\Delta k} dk_y \cdot \int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} \frac{1}{\Delta k} dk_z = 3 \cdot \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} d^3 k \quad (19.62)$$

$$= 3 \cdot \frac{L^3}{(2\pi)^3} \cdot k_x \Big|_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} \cdot k_y \Big|_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} \cdot k_z \Big|_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} = 3 \cdot \frac{L^3}{(2\pi)^3} \cdot \frac{(2\pi)^3}{a^3} \quad (19.63)$$

$$= 3 \cdot \left(\frac{L}{a} \right)^3 = 3 \cdot M^3 = 3N . \quad (19.64)$$

Wir können die Modenanzahl $3N$ aber auch mit einem Integral in Kugelkoordinaten erhalten, wenn wir die obere Integrationsgrenze zunächst offen lassen und diese erst nach der Integration bestimmen. Wir dürfen beim Integral in Kugelkoordinaten als

obere Integrationsgrenze nämlich nicht π/a verwenden, weil das Volumen einer Kugel mit dem Durchmesser $2\pi/a$ kleiner ist als das Volumen eines Würfels mit der Kantenlänge $L = 2\pi/a$. Als obere Integrationsgrenze in Kugelkoordinaten wählen wir demzufolge $k_D > \pi/a$ und schreiben für (19.62)

$$3 \cdot \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} d^3k = 3 \cdot \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_0^{k_D} 4\pi k^2 dk = \frac{3V}{2\pi^2} \int_0^{k_D} k^2 \cdot dk \quad (19.65)$$

$$= \frac{3V}{2\pi^2} \cdot \frac{1}{3} k^3 \Big|_0^{k_D} \quad (19.66)$$

$$= \frac{V}{2\pi^2} k_D^3 \stackrel{!}{=} 3N . \quad (19.67)$$

Durch Äquivalenzumformung erhalten wir daraus die gesuchte obere Integrationsgrenze

$$k_D = \left(6\pi^2 \cdot \frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} . \quad (19.68)$$

Im Debye-Modell gemäß (19.58) entspricht k_D der *Debye-Frequenz*

$$\omega_D = c_S \cdot k_D , \quad (19.69)$$

woraus wir dann für die Schallgeschwindigkeit

$$c_S = \omega_D \cdot \frac{1}{k_D} = \omega_D \cdot \left(\frac{1}{\pi^2} \cdot \frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (19.70)$$

erhalten. Jetzt substituieren wir k im Integral (19.65) durch $\omega(k)$:

$$k = \frac{1}{c_S} \omega , \quad dk = \frac{1}{c_S} d\omega , \quad k_D \rightarrow \omega_D \quad \Rightarrow \quad (19.71)$$

$$3N = \frac{3V}{2\pi^2} \int_0^{\omega_D} \frac{1}{c_S^2} \omega^2 \cdot \frac{1}{c_S} d\omega \quad (19.72)$$

$$= \frac{3V}{2\pi^2} \cdot \frac{1}{c_S^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega \quad (19.73)$$

$$= \frac{3V}{2\pi^2} \cdot \frac{N}{V} \frac{6\pi^2}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = 3N \cdot \frac{3}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega \quad (19.74)$$

$$3N = 3N \cdot \underbrace{\int_0^{\omega_D} \frac{3\omega^2}{\omega_D^3} d\omega}_{=1} = 3N \cdot \int_0^{\omega_D} z_D(\omega) d\omega . \quad (19.75)$$

Weil wir k auf die erste Brillouin-Zone beschränkt hatten, ist im Debye-Modell auch ω auf den Bereich $0 \leq \omega \leq \omega_D$ beschränkt, weshalb für $z_D(\omega)$ gelten muss:

$$z_D(\omega) = \begin{cases} \frac{3\omega^2}{\omega_D^3} & \text{für } \omega \leq \omega_D, \\ 0 & \text{für } \omega > \omega_D \end{cases} \quad (19.76)$$

mit der Normierung

$$\int_0^{\infty} z_D(\omega) d\omega = 1. \quad (19.77)$$

Die (spektrale) Verteilung $z_D(\omega)$ ist hier die nicht von der Energie $\hbar\omega$ sondern von der Frequenz ω abhängige Zustandsdichte bzw. Modendichte im Debye-Modell, also der Anteil einer Mode pro Frequenzintervall, und ist auf 1 normiert. Anders gesagt, die Zustandsdichte $z_D(\omega)$ ist die Verteilung einer Mode bezüglich der Frequenz ω , wobei alle drei Polarisierungen das gleiche Gewicht haben.

Jede der $3N$ Moden entspricht einem harmonischen Oszillator, der zu einem bestimmten Zeitpunkt mit einer bestimmten diskreten Frequenz ω aus dem Frequenzspektrum $0 \leq \omega \leq \omega_D$ schwingt. Die Amplitude bzw. die Energie einer Mode kann je nach Anzahl der Phononen, aus denen sie gebildet wird, d. h. entsprechend ihrer Phononenquantenzahl bzw. Besetzungszahl n_k^σ , verschiedene quantisierte Werte (Vielfache von $\hbar\omega$) annehmen, wobei es keine Beschränkung der Besetzungszahl gibt. Wie bei Photonen ist deshalb auch bei Phononen das chemische Potential $\mu = 0$.

Die Phononen sind also die Gitterschwingungs- bzw. Modenquanten mit der Frequenz $\omega(k)$ und der Energie $\hbar\omega$. Sie bilden die Moden, die man als harmonische Oszillatoren auffassen kann. Eine Mode mit der Frequenz ω und der Besetzungszahl n_k^σ besitzt demzufolge die Energie

$$\varepsilon(\omega) = \hbar\omega(k) \cdot \left(\frac{1}{2} + n_k^\sigma \right) = \frac{1}{2} \hbar\omega + n_k^\sigma \cdot \hbar\omega = \varepsilon_0(\omega) + n_k^\sigma \cdot \hbar\omega \quad (19.78)$$

$$\left(\text{Polarisationen } m = 1, 2, 3 \quad \text{und} \quad n_k^\sigma = 0, 1, 2, 3, \dots \rightarrow \infty \right)$$

mit der Grundzustandsenergie ε_0 .

19.4 Grundzustandsenergie im Debye-Modell

Die $3N$ Moden, ob mit n_k^σ Phononen besetzt oder gemäß $n_k^\sigma = 0$ nicht mit Phononen besetzt, besitzen jeweils die Grundzustandsenergie $\hbar\omega/2$. Bei $T = 0$ ist für alle Moden eines Systems die Besetzungszahl $n_k^\sigma = 0$. Weiterhin sind die $3N$ Moden im Debye-Modell voneinander unabhängig und somit jede Mode entsprechend $z_D(\omega)$ über den Frequenzbereich $0 \leq \omega \leq \omega_D$ verteilt. Die Gesamtgrundzustandsenergie E_0 eines N -Teilchen-Systems erhalten wir folglich durch Integration über

$z_D(\omega) \cdot \varepsilon_0(\omega) = (3\omega^2/\omega_D^3) \cdot (\hbar\omega/2)$ in den Grenzen von $\omega = 0$ bis ω_D :

$$E_0(T=0, V) = 3N \int_0^{\omega_D} d\omega z_D(\omega) \cdot \varepsilon_0(\omega) \quad (19.79)$$

$$= 3N \int_0^{\omega_D} \frac{3\omega^2}{\omega_D^3} \cdot \frac{1}{2} \hbar\omega d\omega = \frac{9}{2} \frac{N\hbar}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \omega^3 d\omega \quad (19.80)$$

$$E_0(T=0, V) = \frac{9}{8} N\hbar \cdot \omega_D = \frac{9}{8} N\hbar \cdot c_S \left(\frac{N}{V} 6\pi^2 \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (19.81)$$

19.5 Energie und Wärmekapazität im Debye-Modell

Ein Mikrozustand r des Gitters bzw. des N -Teilchen-Systems ist durch die Schwingungs- bzw. Modenquantenzahlen n_j festgelegt:

$$r := \{n_j\} = \{n_k^\sigma\} = (n_1, n_2, n_3, \dots, n_{3N}), \quad \text{mit } n_j = \{0, 1, 2, 3, \dots \rightarrow \infty\}. \quad (19.82)$$

Die Gesamtenergie des Mikrozustands r , also der $3N$ Moden im Mikrozustand r , ist dann

$$E_r = \sum_{j=1}^{3N} E_j = \sum_{k,\sigma} \hbar\omega(k) \left(\frac{1}{2} + n_k^\sigma \right) = E_0(V) + \sum_{k,\sigma} n_k^\sigma \cdot \hbar\omega(k). \quad (19.83)$$

Phononen und Photonen sind Bosonen mit dem chemischen Potential $\mu = 0$. Deshalb besitzen Phononensysteme die gleiche Formel für die mittlere Besetzungszahl wie Photonensysteme. Mit (18.24) ergibt sich also für Phononensysteme

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\nu} - 1} \quad \Rightarrow \quad \overline{n(\omega)} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (19.84)$$

Die Phononensystemenergie im Debye-Modell ist damit

$$E(T, V) = \overline{E_r} = E_0(V) + \sum_{\omega,\sigma} \overline{n(\omega)} \cdot \hbar\omega. \quad (19.85)$$

Wir summieren dabei über die drei Polarisierungen σ und über die diskreten Frequenzen $\omega = \omega(k)$, die sich aus $\omega(k) = c_S \cdot k$ und aus der Diskretisierung der k -Werte gemäß $\Delta k = 2\pi$ ergeben. Die Verteilung $z_D(\omega)$ und die mittlere Einteilchenmodenenergie $\overline{n(\omega)} \cdot \hbar\omega$ (als Funktion von ω) ermöglichen uns schließlich analog zu (19.79) den Übergang zum Integral:

$$E(T, V) = E_0(V) + 3N \int_0^{\omega_D} d\omega z_D \cdot \overline{n(\omega)} \cdot \hbar\omega \quad (19.86)$$

$$= E_0(V) + 3N \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{3\omega^2}{\omega_D^3} \cdot \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \cdot \hbar\omega, \quad (19.87)$$

$$E(T, V) = E_0(V) + 3N \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \cdot \frac{3\omega^2}{\omega_D^3} . \quad (19.88)$$

Für die Lösung des Integrals verwenden wir die Substitution

$$\beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{k_B T} = x, \quad \omega = \frac{k_B T}{\hbar} x, \quad d\omega = \frac{k_B T}{\hbar} dx \quad (19.89)$$

und führen eine Hilfsgröße ein, die *Debye-Temperatur* T_D :

$$\omega_D = \frac{k_B T}{\hbar} x_D \quad \Leftrightarrow \quad x_D = \frac{1}{T} \frac{\hbar\omega_D}{k_B} = \frac{T_D}{T} \quad \Rightarrow \quad T_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} . \quad (19.90)$$

Es resultiert das Integral

$$E(T, V) = E_0(V) + 3N \int_0^{x_D} dx \frac{k_B T}{\hbar} \cdot \frac{k_B T \cdot x}{e^x - 1} \cdot \frac{3(k_B T)^2 \cdot x^2}{\hbar^2} \frac{\hbar^3}{(k_B T)^3 \cdot x_D^3} \quad (19.91)$$

$$= E_0(V) + 3N \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \cdot \frac{3 \cdot k_B T}{x_D^3} \quad (19.92)$$

$$= E_0(V) + \frac{9 N k_B T}{x_D^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (19.93)$$

$$E(T, V) = E_0(V) + \frac{9 N k_B T^4}{T_D^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} . \quad (19.94)$$

Lösung für $T \ll T_D$ bzw. $x_D = T_D/T \gg 1$, also für $x_D \rightarrow \infty$:

$$E(T, V) = E_0(V) + \frac{9 N k_B T^4}{T_D^3} \underbrace{\int_0^{x_D \rightarrow \infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1}}_{= \pi^4/15 \text{ gemäß (A.114)}} , \quad (19.95)$$

$$E(T, V) = E_0(V) + \frac{3\pi^4}{5} N k_B T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \quad \text{für } T \ll T_D . \quad (19.96)$$

Lösung für $T \gg T_D$ bzw. $x_D = T_D/T \ll 1$, also für den klassischen Grenzfall:

Dafür formen wir den Integranden in eine Potenzreihe um. Die Entwicklung von $e^x - 1$ für $x \rightarrow 0$ bis zur dritten Ordnung liefert

$$\frac{x^3}{e^x - 1} \approx \frac{x^3}{0 + x + \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{6}x^3} = \frac{x^2}{1 + \frac{1}{2}x + \frac{1}{6}x^2} = x^2 \cdot \frac{1}{1 + a} \quad (19.97)$$

und die Entwicklung von $1/(1+a)$ für kleine $a = \frac{1}{2}x + \frac{1}{6}x^2$ bis zur zweiten Ordnung liefert

$$\frac{x^3}{e^x - 1} \approx x^2 \cdot (1 - a + a^2) = x^2 - \frac{1}{2}x^3 + \frac{1}{12}x^4 + \frac{1}{6}x^5 + \frac{1}{36}x^6. \quad (19.98)$$

Wir verwenden aber nur Potenzen bis zur vierten Ordnung und erhalten so für das Integral die Näherung

$$\int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \approx \int_0^{x_D} dx \left(x^2 - \frac{1}{2}x^3 + \frac{1}{12}x^4 \right) = \frac{1}{3} \left(x_D^3 - \frac{3}{8}x_D^4 + \frac{1}{20}x_D^5 \right). \quad (19.99)$$

Einsetzen von (19.99) in (19.94) ergibt

$$E(T, V) = E_0(V) + \frac{9Nk_B T^4}{T_D^3} \cdot \frac{1}{3} \left(x_D^3 - \frac{3}{8}x_D^4 + \frac{1}{20}x_D^5 \right) \quad (19.100)$$

$$= E_0(V) + 3Nk_B T \cdot \frac{T^3}{T_D^3} \cdot x_D^3 \left(1 - \frac{3}{8}x_D + \frac{1}{20}x_D^2 \right) \quad (19.101)$$

und mit $x_D = \frac{T_D}{T}$

$$E(T, V) = E_0(V) + 3Nk_B T \left[1 - \frac{3}{8} \frac{T_D}{T} + \frac{1}{20} \left(\frac{T_D}{T} \right)^2 \right] \quad \text{für } T \gg T_D.$$

(19.102)

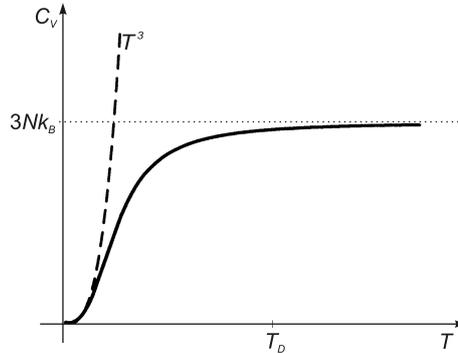


Abb. 19.5 Die Wärmekapazität C_V im Debye-Modell.

Für die Wärmekapazität $C_V = (\partial E / \partial T)_V$ eines N -Teilchensystems wie z. B. eines Kristalls im Debye-Modell (Abb. 19.5) erhalten wir aus (19.96) und aus (19.102)

$$C_V(T) = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \propto T^3 \quad \text{für } T \ll T_D, \quad (19.103)$$

$$C_V(T) = 3Nk_B - \frac{3}{20} \left(\frac{T_D}{T} \right)^2 \xrightarrow{T \rightarrow \infty} 3Nk_B \quad \text{für } T \gg T_D. \quad (19.104)$$

20 Ideales kanonisches Spinsystem – Paramagnetismus

Das ideale kanonische Spinsystem ist ein Modell für den *Paramagnetismus*. Dieser entsteht durch die Ausrichtung der Spins von nicht zu Spin=Null gekoppelten Elektronen (ungepaarten Elektronen) in die gleiche Richtung in einem äußeren Magnetfeld (Abb. 20.1).

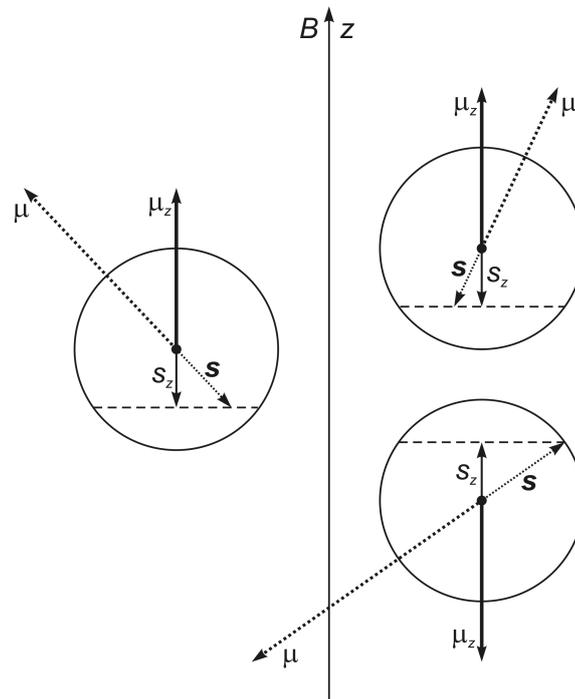


Abb. 20.1 Parallelprojektion der statistischen Ausrichtung der Elektronenspins bzw. der resultierenden magnetischen Dipole im Magnetfeld. Die Messgrößen μ_z und s_z sind parallel zum \vec{B} -Feld ausgerichtet. Folglich sind die Spinkomponenten s_x und s_y und damit die Richtung (nicht der Betrag!) der Vektoren \vec{s} und $\vec{\mu}$ unbestimmt. Aus diesem Grunde wurden \vec{s} und $\vec{\mu}$ nur punktiert dargestellt. In der Draufsicht, d. h. parallel zur x, y -Ebene, sind die gestrichelten Linien Kreise, auf denen in diesem Modell die Spitzen der Spinvektoren liegen bzw. präzessieren.

Der *intrinsische Drehimpuls* bzw. *Spin* \vec{s} des Elektrons¹ besitzt den Betrag $|\vec{s}| = \hbar \cdot \sqrt{s(s+1)} = \hbar \cdot \sqrt{3}/2$ mit der Spinquantenzahl $s = \frac{1}{2}$. Man kann eine Achse, im allgemeinen die z -Achse, als *Quantisierungsachse* so im Raum festlegen, dass der Vektor \vec{s} um diese statistisch präzessiert. Die Projektion von \vec{s} auf die z -Achse ist dann $s_z = m_s \cdot \hbar = \pm \frac{1}{2} \cdot \hbar$ mit den Spinmagnetquantenzahlen $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Wie man sieht, kann das Elektron zwei Spinquantenzustände einnehmen. Während diese bei einem freien Elektron entartet sind, spalten sie in einem äußeren Magnetfeld auf. \hat{s}^2 kommutiert

¹Ausführliche Erläuterungen zum quantenmechanischen Spin findet man im Springer-Lehrbuch von Demtröder, Experimentalphysik 3.

jeweils mit den Komponenten s_x , s_y oder s_z , während die Komponenten untereinander nicht kommutieren. Das bedeutet, dass zwar \vec{s}^2 und jeweils eine der Komponenten, niemals aber mehrere Komponenten gleichzeitig scharf bestimmt werden können.

Elektronen mit der Ladung $q = -e$, der Masse m_e , dem Spin \vec{s} und dem Landé-Faktor $g = 2$ besitzen auf Grund ihres Spins ein magnetisches Moment

$$\vec{\mu}_S = g \cdot \frac{-e}{2m_e} \cdot \vec{s} = 2 \cdot \frac{-e}{2m_e} \cdot |\vec{s}| \cdot \vec{s}^0 \quad (20.1)$$

$$= -\frac{e}{m_e} \cdot \hbar \sqrt{s(s+1)} \cdot \vec{s}^0 = -\frac{e}{m_e} \cdot \hbar \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \vec{s}^0 \quad (20.2)$$

$$\vec{\mu}_S = -\frac{e\hbar}{2m_e} \cdot \sqrt{3} \cdot \vec{s}^0, \quad (20.3)$$

das antiparallel zum Spin ist. Mit dem *Bohrschen Magneton*

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (20.4)$$

erhalten wir schließlich aus (20.3)

$$\vec{\mu}_S = -\mu_B \cdot \sqrt{3} \cdot \vec{s}^0. \quad (20.5)$$

Die z -Komponente μ_z dieses magnetischen Moments ergibt sich mit der z -Komponente des Elektronenspins wie folgt:

$$\mu_z = g \cdot \frac{-e}{2m_e} \cdot s_z = 2 \cdot \frac{-e}{2m_e} \cdot m_s \cdot \hbar = \frac{-e}{m_e} \cdot \left(\pm \frac{1}{2}\right) \cdot \hbar, \quad (20.6)$$

$$\mu_z = -2 \cdot \mu_B \cdot m_s, \quad (20.7)$$

$$\mu_z = \mp \frac{e\hbar}{2m_e} = \mp \mu_B. \quad (20.8)$$

Befindet sich ein Elektron in einem (äußeren) Magnetfeld $\vec{B} = (0, 0, B)$, so besitzt es auf Grund seines magnetischen Moments $\vec{\mu}_S$ die (potentielle) Energie

$$\varepsilon = -\vec{\mu}_S \cdot \vec{B} = -\mu_z \cdot B = \begin{cases} +\mu_B \cdot B = \varepsilon_{max}, & m_s = +\frac{1}{2}, \mu_z = -\mu_B \\ -\mu_B \cdot B = \varepsilon_{min}, & m_s = -\frac{1}{2}, \mu_z = +\mu_B \end{cases} \quad (20.9)$$

Das ideale Spinsystem bestehe aus N Elektronen, die an Gitterplätze gebunden sind und nicht miteinander wechselwirken. Deshalb stellen sich alle Spins bzw. alle magnetischen Momente unabhängig voneinander gemäß der Maxwell-Boltzmann-Verteilung ein, wenn man das System in ein äußeres Magnetfeld bringt. Weil jedes Elektron zwei Quantenzustände einnehmen kann, den einen mit der Energie $+\mu_B \cdot B$ und den anderen mit der Energie $-\mu_B \cdot B$, erhalten wir die Zustandssumme² aus der Einteilchenzustandssumme mit

$$Z_k(T, B, N) = z_k^N = \left[e^{-\beta \cdot \mu_B B} + e^{\beta \cdot \mu_B B} \right]^N = \left[2 \cosh(\beta \cdot \mu_B B) \right]^N. \quad (20.10)$$

²Mikrokanonisch, d. h. ohne Boltzmann-Wichtung, wäre die Zustandssumme $\Omega = z^N = 2^N$, weil jedes der N (unabhängigen) Elektronen zwei Quantenzustände einnehmen kann und alle Verteilungsmöglichkeiten gleich wahrscheinlich sind.

Es ist ausreichend und auch bequemer, wenn wir nur mit der Einteilchenzustandssumme z_k weiterrechnen. Betrachten wir also die Boltzmann-Faktoren, d. h. die relativen Wahrscheinlichkeiten der zwei Quantenzustände eines Elektrons unter Berücksichtigung von (20.9), so erhalten wir

$$m_s = +\frac{1}{2}, \text{ d. h. } \vec{\mu}_S \text{ antiparallel zu } \vec{B} \Rightarrow e^{-\beta \cdot \mu_B B} \hat{=} p_- \text{ für } \varepsilon_{max}, \quad (20.11)$$

$$m_s = -\frac{1}{2}, \text{ d. h. } \vec{\mu}_S \text{ parallel zu } \vec{B} \Rightarrow e^{+\beta \cdot \mu_B B} \hat{=} p_+ \text{ für } \varepsilon_{min}. \quad (20.12)$$

(20.11) bedeutet kleine Wahrscheinlichkeit p_- im Fall hoher Zustandsenergie und (20.12) bedeutet große Wahrscheinlichkeit p_+ im Fall kleiner Zustandsenergie.

Mit der Einteilchenzustandswahrscheinlichkeit $p = e^{-\beta \cdot \varepsilon} / z_k$ und den magnetischen Momenten $\mu_z = +\mu_B = \mu_{z+}$ und $\mu_z = -\mu_B = \mu_{z-}$ berechnen wir jetzt das mittlere magnetische Moment $\bar{\mu}_z$ eines Elektrons:

$$\bar{\mu}_z = \mu_{z-} p_- + \mu_{z+} p_+ = (-\mu_B) \frac{e^{-\beta \cdot \mu_B B}}{z} + \mu_B \frac{e^{+\beta \cdot \mu_B B}}{z} > 0 \quad (20.13)$$

$$= \mu_B \frac{2 \sinh(\beta \cdot \mu_B B)}{2 \cosh(\beta \cdot \mu_B B)}, \quad (20.14)$$

$$\bar{\mu}_z = \mu_B \cdot \tanh(\beta \cdot \mu_B B). \quad (20.15)$$

Mit (20.7) gilt für das mittlere magnetische Moment eines Elektrons formal aber auch

$$\bar{\mu}_z = -2 \cdot \mu_B \cdot \bar{m}_s. \quad (20.16)$$

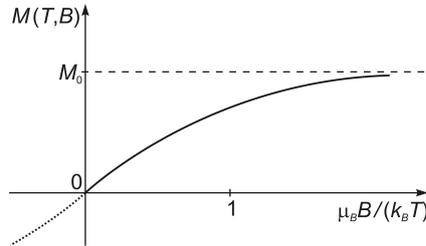


Abb. 20.2 Die Abhängigkeit der Magnetisierung des idealen kanonischen Spinsystems von \vec{B} -Feld und Temperatur.

Die *Magnetisierung* M ist magnetisches Moment pro Volumen. Unser ideales kanonisches Spinsystem, bestehend aus N Elektronen, besitzt in einem äußeren Magnetfeld folglich die Magnetisierung

$$M = \frac{N \cdot \bar{\mu}_z}{V} = \frac{N \cdot \mu_B \tanh(\beta \cdot \mu_B B)}{V}. \quad (20.17)$$

Weil $\tanh(\beta \cdot \mu_B B)$ für $B \rightarrow \infty$, also bei starken Magnetfeldern, gegen 1 geht, ist

$$\frac{N \cdot \mu_B}{V} = M_0 \quad (20.18)$$

die *Sättigungsmagnetisierung* (s. Abb. 20.2). Mit ihr und mit $\beta = 1/(k_B T)$ erhalten wir aus (20.17) schließlich

$$M = M(T, B) = M_0 \cdot \tanh \frac{\mu_B \cdot B}{k_B \cdot T} . \quad (20.19)$$

Damit ergibt sich, ausgehend von (20.9), der Energie durch des magnetische Moment eines Elektrons, und von (20.17) die folgende Gleichgewichtsbedingung für das ideale kanonische Spinsystem aus N Elektronen:

$$E(T, B) = -N \cdot \bar{\mu}_z B = -V B M(T, B) \Rightarrow \quad (20.20)$$

$$F(T, B) = E - TS = -V B M - TS = \text{minimal} . \quad (20.21)$$

Aus (20.21) folgt für das System im thermodynamischen Gleichgewicht:

$$T \text{ klein} \Rightarrow M \text{ groß} \Rightarrow B \text{ gewinnt} \Rightarrow \text{„Ordnung“} \\ \text{bzw. Ausrichtung der Spins,} \quad (20.22)$$

$$T \text{ groß} \Rightarrow M \text{ klein} \Rightarrow S \text{ gewinnt} \Rightarrow \text{„Unordnung“} \\ \text{bzw. gleichmäßige Verteilung der Spins.} \quad (20.23)$$

Wir stellen für das ideale Spinsystem, d. h. für ein System ohne Wechselwirkung zwischen den Teilchen (Spins), zusammenfassend fest:

Wegen der negativen Ladung der Elektronen sind die Elektronenspins und ihre magnetischen Momente zueinander entgegengesetzt gerichtet.

Befindet sich ein ideales Spinsystem mit einem äußeren \vec{B} -Feld im Gleichgewicht, so richten sich die einzelnen, aus den Spins resultierenden magnetischen Momente entweder parallel oder antiparallel zum \vec{B} -Feld aus. Dabei ist im Fall von Elektronenspins die parallele Ausrichtung der magnetischen Momente zum \vec{B} -Feld wahrscheinlicher, weil dieser Zustand eine niedrigere Energie besitzt als der Zustand der antiparallelen Ausrichtung der magnetischen Momente. Deshalb ist die Magnetisierung \vec{M} eines Paramagneten parallel zum \vec{B} -Feld, d. h. $\vec{M} \uparrow\uparrow \vec{B}$.

Ergänzende Überlegungen:

- ❶ Eine elektrische Ladung besitzt in ihrem Ruhesystem kein Magnetfeld. Mit anderen Worten, eine im Laborsystem bewegte elektrische Ladung „sieht“ das von ihr im Laborsystem erzeugte Magnetfeld nicht. Deshalb geht außer dem äußeren Feld und der Geschwindigkeit eines elektrisch geladenen Körpers nur noch dessen Ladung in die kinetische Kraft

$$\vec{F}_B = q \cdot \vec{v} \times \vec{B} \quad (20.24)$$

ein, nicht aber sein von ihm im Laborsystem zusätzlich erzeugtes Magnetfeld.

- ❷ Die generalisierte Kraft bzw. die Lorentz-Kraft ist

$$\vec{F} = \vec{F}_L = \frac{d\vec{P}}{dt} = M \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} + q \cdot \frac{d\vec{A}}{dt} = q \cdot \vec{v} \times \vec{B} + q \cdot \frac{d\vec{A}}{dt} . \quad (20.25)$$

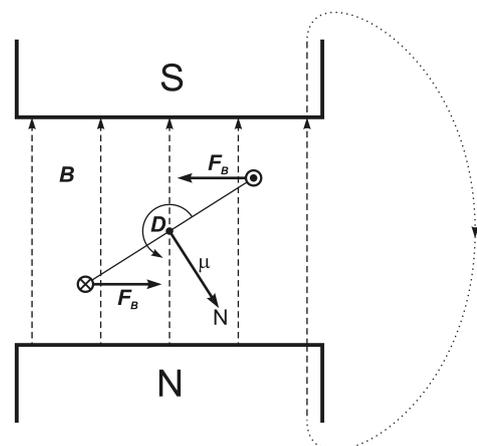
Der Vergleich mit (A.38) zeigt, dass die zeitliche Änderung des Vektorpotentials \vec{A} gleich dem Anteil des elektrischen Feldes \vec{E} ist.

- ③ Die Lorentz-Kraft und die Wechselwirkung zwischen Spin (z. B. Elektronenspin, Neutronenspin usw.) und Magnetfeld sind verschiedene Effekte. Die Wechselwirkung zwischen \vec{B} -Feld und Spin hat also nichts mit der Ladung zu tun. Deshalb braucht die Lorentz-Kraft im Modell des idealen Spinsystems nicht berücksichtigt zu werden.
- ④ Das Einschalten des Magnetfeldes bei relativ zum Magnetfeld ruhendem Spinsystem entspricht somit dem Hereinführen des Spinsystems in ein bereits bestehendes stationäres Magnetfeld. Dabei richten sich die Spins zum Magnetfeld gemäß Abbildung 20.1 aus und sowohl die Entropie als auch die Energie des Spinsystems sinken ab. Die „Absenkungsenergie“ wird z. B. in Form von Wärme oder Strahlung an die Umgebung abgegeben.
- ⑤ Umgekehrt muss beim Ausschalten des Magnetfeldes bzw. beim Herausführen des Spinsystems aus dem Magnetfeld diese Energie wieder zugeführt werden. Außerdem steigt dabei die Entropie des Spinsystems wieder an.
- ⑥ Bei der Kernspintomographie befindet sich z. B. biologisches Gewebe als Spinsystem in einem starken Magnetfeld, so dass sich die z -Komponenten fast aller magnetischen Momente parallel zum \vec{B} -Feld ausrichten. Wird jetzt das Spinsystem durch von außen einfallende elektromagnetische Strahlung angeregt, klappen einige magnetische Momente in den auf höherem Energieniveau liegenden antiparallelen Zustand um. Nach einer bestimmten Relaxationszeit fallen die angeregten Momente schließlich unter Aussendung elektromagnetischer Strahlung wieder zurück in den energieärmeren parallelen Zustand.
- ⑦ Ein- und Ausschaltvorgänge sind allgemein keine Gleichgewichtsprozesse, so dass am Ende die Entropie des Gesamtsystems gestiegen ist.
- ⑧ Befindet sich ein magnetischer Dipol, z. B. in Gestalt einer stromdurchflossenen Leiterschleife, eines Para- oder eines Ferromagneten, in einem *homogenen* \vec{B} -Feld, so wirkt auf diesen lediglich die Kraft \vec{F}_B , welche sein magnetisches Moment $\vec{\mu}$ gleichsinnig parallel zu \vec{B} einstellt (Abb. 20.3).
Im *inhomogenen* \vec{B} -Feld hingegen erfährt er außerdem die Kraft (Abb. 21.1)

$$\vec{F}_{\text{mag}} = \vec{\mu} \cdot \text{grad } \vec{B} . \quad (20.26)$$

Deshalb werden Para- und Ferromagneten, wie in Abbildung 21.1 a veranschaulicht, in Magnetfelder hineingezogen.

Abb. 20.3 Eine beliebig geformte Leiterschleife, im Querschnitt dargestellt, befinde sich in einem homogenen \vec{B} -Feld. Wenn durch die Leiterschleife der Strom I (positiver Ladungsträger) fließt, wirkt gemäß der Rechte-Hand-Regel die Kraft \vec{F}_B , so dass das magnetische Dipolmoment $\vec{\mu}$ der Leiterschleife die gleichsinnig parallele Einstellung zum \vec{B} -Feld anstrebt. Im Fall $\vec{\mu} \uparrow \vec{B}$ ist dann die potentielle Energie der Leiterschleife im \vec{B} -Feld minimal. (Vgl. mit Funktionsprinzip des Elektromotors!)



21 Ferromagnetismus

(Vergleiche auch Torsten Fließbach, Statistische Physik, Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV, 4. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, München, 2007, Kap. 36 Ferromagnetismus, Seite 319 bis 328 und Feynman, Leighton, Sands, Feynman Vorlesungen über Physik, Band II: Elektromagnetismus und Struktur der Materie, 3. Aufl., Oldenbourg, München, Wien, 2001, Kap. 34 bis Kap. 37, Seite 666 bis Seite 745 sowie Horst Stöcker, Taschenbuch der Physik, 5. Aufl., Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 2004, Abschn. 15.16.3 Ferromagnetismus, Seite 443 bis Seite 446.)¹

Beginnen wir mit der Auflistung der im Folgenden verwendeten Größen im MKS-Einheitensystem bzw. im IS (Internationalen Einheitensystem):

- **magnetische Flussdichte** (\vec{B} -Feld, magnetische Induktion)
 $[B] = \text{T} = \text{J A}^{-1} \text{m}^{-2} = \text{V s m}^{-2} = [B_{\text{eff}}] = [Y M] = [\mu_0 M]$.
Wir werden im Folgenden die aus dem externen \vec{H} -Feld resultierende magnetische Flussdichte als externes oder äußeres \vec{B} -Feld (ohne Vorhandensein von Materie) bezeichnen. Sie wird in der Literatur gelegentlich auch mit \vec{B}_0 bezeichnet, weil sie gemäß $\vec{B} = \mu_0 \cdot \vec{H}$ der magnetischen Feldstärke \vec{H} des externen *Vakuum*-Magnetfeldes entspricht. Das Magnetfeld der Erde besitzt eine magnetische Flussdichte in der Größenordnung von $20 \mu\text{T}$. (In einem Teil der modernen Literatur wird \vec{B} **magnetische Feldstärke** genannt.)
- **magnetische Feldstärke** (\vec{H} -Feld)
 $[H] = \text{A m}^{-1}$.
Die magnetische Feldstärke \vec{H} beschreibt das externe Magnetfeld ohne Vorhandensein von Materie, also das externe *Vakuum*-Magnetfeld, und wird deshalb in der Literatur gelegentlich auch mit \vec{H}_0 bezeichnet. (In einem Teil der modernen Literatur wird \vec{H} **magnetische Erregung** genannt.)
- **Magnetisierung** \vec{M}
 $[M] = \text{A m}^{-1}$.
Die Magnetisierung ist die magnetische Polarisation von Materie in einem äußeren Magnetfeld und folglich das magnetische Analogon zur dielektrischen Polarisation. Die Magnetisierung beinhaltet einerseits die Ausrichtung bereits vorhandener permanenter magnetischer Dipole beim Para- oder Ferromagnetismus analog zur Orientierungspolarisation und andererseits immer den Diamagnetismus, d. h. die Induktion neuer magnetischer Dipole analog zur Verschiebungspolarisation.

¹Auf die freie Energie und die spezifische Wärme von Ferromagnetika und auf die Begriffe Hysterese, Hysteresekurve, Remanenz und Koerzitivfeld gehen wir in diesem Skript nicht ein, weil ausführliche und anschauliche Beschreibungen dazu in allen einschlägigen Lehrbüchern zu finden sind.

- **magnetische Feldkonstante** (Vakuum-Permeabilität, magnetische Permeabilitätskonstante, Induktionskonstante)

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H m}^{-1} = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ J A}^{-2} \text{ m}^{-1} = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{V} \cdot \text{s}}{\text{A} \cdot \text{m}} .$$
- **relative Permeabilität (Permeabilitätszahl) μ_r**
 μ_r ist analog zur relativen Dielektrizitätszahl ϵ_r eine dimensionslose Materialkonstante.
- **magnetische Suszeptibilität χ_m**
 $\chi_m = \mu_r - 1$ ist eine dimensionslose Materialkonstante.
- **Bohr'sches Magneton**

$$\mu_B = 9,274\,0154 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1} = 9,274\,0154 \cdot 10^{-24} \text{ A m}^2 .$$
- Hilfsgröße Y
 $[Y] = \text{J A}^{-2} \text{ m}^{-1} .$
- \vec{B}_{eff} sei die effektive magnetische Flussdichte innerhalb der Materie, welche sich im externen Magnetfeld mit der magnetischen Flussdichte \vec{B} befindet. Das \vec{B}_{eff} -Feld ist die Summe aus dem externen \vec{B} -Feld (ohne Vorhandensein von Materie) und der dadurch hervorgerufenen Magnetisierung \vec{M} der Materie multipliziert mit μ_0 , also $\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B} + \mu_0 \cdot \vec{M}$.

Bevor wir uns mit Herleitung und Theorie des Ferromagnetismus beschäftigen, schauen wir uns die Wirkung des inhomogenen Magnetfeldes eines vergleichsweise räumlich großen stabförmigen Permanentmagneten in Abbildung 21.1 a auf einen Para- bzw. Ferromagneten und in Abbildung 21.1 b auf einen Diamagneten an. Hierbei soll die \vec{B} -Feld-Energie des Stabmagneten sehr groß und deshalb weitgehend unabhängig von der Anwesenheit von Materie in seinem \vec{B} -Feld sein. Diese Materie, z. B. ein kleiner Para-, Ferro- oder Diamagnet, wird durch das (äußere) \vec{B} -Feld des Stabmagneten in spezieller Weise magnetisiert. Durch Überlagerung des durch diese Magnetisierung erzeugten Magnetfeldes mit dem äußeren Magnetfeld des Stabmagneten resultiert dann im Innern der Materie das effektive Magnetfeld \vec{B}_{eff} . Infolge des Gradienten des inhomogenen \vec{B} -Feldes werden Para- sowie Ferromagneten in das Feld hineingezogen und Diamagneten abgestoßen.

Bei unseren Betrachtungen können wir uns zunächst auf die Beträge der Feldgrößen beschränken. Später werden wir aber wieder auf die vektorielle Betrachtungsweise zurückkommen. Warum wir in dieser Weise vorgehen, wird im Abschnitt 21.5 deutlich werden.

Als Modell für unsere Überlegungen verwenden wir einen Ferromagneten in einem konstanten bzw. konstant gehaltenen, homogenen, äußeren \vec{B} -Feld. In guter Näherung herrscht ein derartiges \vec{B} -Feld z. B. im Innern eines evakuierten und von einem Strom der Stärke I durchflossenen Solenoids. Ein Solenoid ist ein Elektromagnet in Form einer Zylinderspule mit N Windungen und der Länge l . Im Innern dieser Spule existiert dann (im Vakuum) ein homogenes Magnetfeld mit der magnetischen Flussdichte

$$B = \mu_0 \cdot H = \mu_0 \cdot \frac{N}{l} I . \quad (21.1)$$

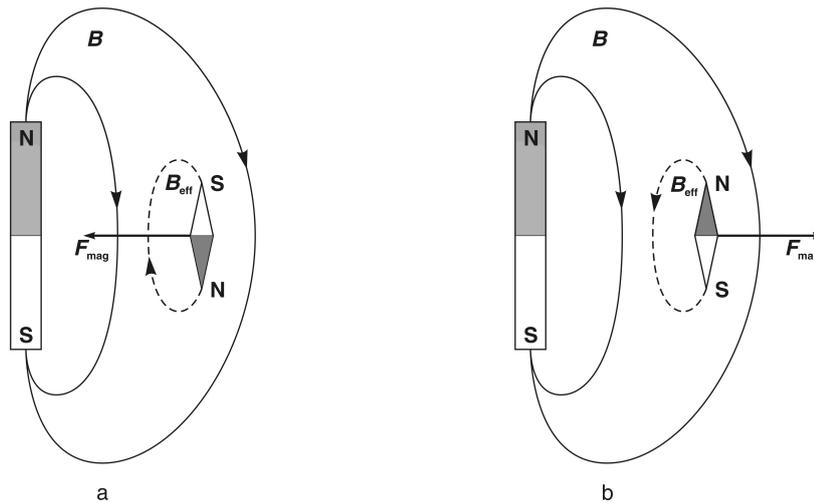


Abb. 21.1

a In dem inhomogenen \vec{B} -Feld eines vergleichsweise großen stabförmigen Permanentmagneten befindet sich ein kleiner Para- bzw. Ferromagnet. Dieser wird in Feldrichtung magnetisiert und bildet zusammen mit dem äußeren \vec{B} -Feld das \vec{B}_{eff} -Feld. Wie die Kompassnadel im Erdmagnetfeld, hat dabei der Para- bzw. Ferromagnet das Bestreben, sich entlang der Feldlinien auszurichten. In dieser Darstellung wird deutlich, dass der geographische Nordpol der Erde ein magnetischer Südpol ist.

b Im \vec{B} -Feld eines vergleichsweise großen stabförmigen Permanentmagneten befindet sich ein kleiner Diamagnet. Dieser wird entgegengesetzt zur Richtung des äußeren \vec{B} -Feldes magnetisiert.

Jetzt füllen wir das Innere des Solenoids mit einem Ferromagnetikum, also mit einem ferromagnetischen Material wie z. B. Weicheisen aus. Das Vakuum- B -Feld im Innern des Solenoids bewirkt eine Magnetisierung M des Weicheisenkerns, wodurch im materiegelüllten Innern der Spule bzw. im Weicheisenkern eine Verstärkung des homogenen Magnetfeldes resultiert. Wir können in den kreisförmigen Öffnungen bzw. in den Kreisflächen am Anfang und am Ende des Solenoids folglich die magnetische Flussdichte

$$B_{\text{eff}} = \mu_0 \cdot (H + M) = B + \mu_0 \cdot M \quad (21.2)$$

messen.² Der Betrag M und die Richtung der Magnetisierung \vec{M} sind abhängig vom Material, worauf wir im Abschnitt 21.5 näher eingehen werden.

Der Ferromagnetismus tritt nur in (kristallinen) Festkörpern auf. Er beruht auf der Existenz von elementaren, gebundenen magnetischen Dipolen, die man sich im klassischen Sinne als mikroskopische (atomare) elektrische Kreisströme vorstellen kann. Der Zusammenhang zwischen Kreisstrom und magnetischem Dipolmoment bzw. dem daraus resultierenden Drehimpuls (Spin) wird im Abschnitt A.3 gezeigt. Im Gegensatz zum idealen Spinsystem als Modell zur Beschreibung des Paramagnetismus werden wir im Modell für den Ferromagnetismus von einer Wechselwirkung zwischen den Spins ausgehen.

Im Grunde ist der Ferromagnetismus aber nur quantenmechanisch zu verstehen, denn die „spinumkehrende Austauschkraft“ infolge des Pauli'schen Ausschließungs-

²Zur vertiefenden Erläuterung dieser Problematik sei der kurze Abschnitt **3.5.8 Elektromagnete** auf Seite 115 im **Demtröder**, Experimentalphysik 2, Elektrizität und Optik, 3. Aufl., Springer-Verlag, 2004, empfohlen.

prinzips verhindert eigentlich, dass sich nahekommende Elektronenspins gleichsinnig-parallel ausrichten. Diese gleichsinnig-parallele Ausrichtung der Elektronenspins bzw. der magnetischen Momente ist aber gerade die Ursache für den Ferromagnetismus. Weil beim idealen Spinsystem Wechselwirkungen zwischen den Spins von vornherein ausgeschlossen wurden, ergaben sich diesbezüglich aber dort keine Widersprüche.

21.1 Die Wechselwirkungsenergie zwischen den Spins

Erfahrungsgemäß können Ferromagnetika eine spontane Magnetisierung, d. h. eine Magnetisierung ohne Einfluss eines externen Magnetfeldes besitzen. Diese lässt sich durch das zweidimensionale Ising-Modell mit magnetischen Dipolmomenten veranschaulichen:

„Zwischen benachbarten Elementardipolen besteht eine Wechselwirkungsenergie W

$$\begin{aligned} & (-W \quad \text{bei paralleler,} \\ & \quad +W \quad \text{bei antiparalleler Einstellung) .} \end{aligned}$$

Die Wahrscheinlichkeit der Einstellung jedes Dipols ist $e^{-W/(k_B T)}$ und wird entsprechend seiner Nachbarschaft ausgewürfelt. Bei hoher Temperatur sind die Einstellungen fast unabhängig voneinander.³ Dies gilt, weil

$$\lim_{T \rightarrow \infty} e^{-\frac{\pm W}{k_B T}} = e^{\mp 0} = 1 . \quad (21.3)$$

Mit den Spins \vec{s}_i zweier magnetischer Dipolmomente entsprechend $i = 1$ und $i = 2$ und mit

$$\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 = |\vec{s}_1| \cdot |\vec{s}_2| \cdot \cos \alpha , \quad (21.4)$$

können wir zusammenfassend feststellen:

- parallele Einstellung der magnetischen Dipolmomente ($\uparrow\uparrow, \downarrow\downarrow, \alpha = 0^\circ$)

$$\Rightarrow \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 = |\vec{s}_1| \cdot |\vec{s}_2| \cdot 1 > 0 , \quad (21.5)$$

$$\Rightarrow -W , \quad \text{Minimum der Wechselwirkungsenergie ,}$$

$$\Rightarrow e^{W/(k_B T)} , \quad \text{Maximum der Wahrscheinlichkeit,} \\ \text{Wahrscheinlichkeitszunahme bei Temperaturabnahme ,}$$

- antiparallele Einstellung der magnetischen Dipolmomente ($\uparrow\downarrow, \alpha = 180^\circ$)

$$\Rightarrow \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 = |\vec{s}_1| \cdot |\vec{s}_2| \cdot (-1) < 0 , \quad (21.6)$$

$$\Rightarrow +W , \quad \text{Maximum der Wechselwirkungsenergie ,}$$

$$\Rightarrow e^{-W/(k_B T)} , \quad \text{Minimum der Wahrscheinlichkeit,} \\ \text{Wahrscheinlichkeitsabnahme bei Temperaturabnahme .}$$

³Zitiert aus Gerthsen Physik, Springer, 20. Aufl., 1999, Abschn. 7.4.6 Struktur der Ferromagnetika, Seite 394, Legende der Abb. 7.58a-f.

21.2 Einfaches Modell zur Herleitung der Magnetisierung von Ferromagnetika

Zur Herleitung der Magnetisierung von Ferromagnetika bzw. von ferromagnetischen Systemen gehen wir von dem im Kapitel 20 beschriebenen idealen Spinsystem aus und verwenden dabei das *Heisenberg-Modell zur Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den Elektronenspins* in der *Weiss'schen Näherung*.

Für die Elektronenspins im idealen Spinsystem (ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den Elektronenspins) hatten wir mit der Elektronenladung $q = -e$ und dem Landé-Faktor $g = 2$ das magnetische Moment

$$\vec{\mu}_s = -\mu_B \cdot \sqrt{3} \cdot \vec{s}^0 \quad (21.7)$$

gefunden. Dessen z -Komponente war dort

$$\mu_z = -2 \mu_B \cdot m_s, \quad m_s = \pm \frac{1}{2}, \quad \mu_z = \mp \mu_B, \quad (21.8)$$

woraus die potentielle Energie ε des magnetischen Moments eines Elektronenspins in einem äußeren \vec{B} -Feld wie folgt resultiert:

$$\varepsilon = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = -\mu_z \cdot B \quad (21.9)$$

$$= 2 \mu_B \cdot \underbrace{m_s \cdot B} \quad (21.10)$$

$$\varepsilon = 2 \mu_B \cdot \tilde{s} \cdot \vec{B} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}. \quad (21.11)$$

Dabei haben wir im Skalarprodukt $m_s \cdot B = \tilde{s} \cdot \vec{B}$ die dimensionslose Größe

$$\tilde{s} = \frac{1}{\hbar} \vec{s} \quad (21.12)$$

verwendet. Mit (21.11) und dem Teilchenindex i erhalten wir für den Hamilton-Operator eines idealen Spinsystems aus N Teilchen bzw. Spins (ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den Spins)

$$H = 2 \mu_B \sum_{i=1}^N \tilde{s}_i \cdot \vec{B} \quad \text{mit} \quad \tilde{s}_i \cdot \vec{B} = m_s \cdot B = \pm \frac{1}{2} \cdot B. \quad (21.13)$$

Für den vollständigen Hamilton-Operator H_{effektiv} bzw. H_{eff} , also mit Berücksichtigung der Wechselwirkungsenergie, machen wir den Ansatz bzw. verwenden wir das Heisenberg-Modell

$$H_{\text{eff}} = 2 \mu_B \sum_i \tilde{s}_i \cdot \vec{B} - \mathcal{E} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \tilde{s}_i \cdot \tilde{s}_j. \quad (21.14)$$

Die Teilchenindizes i und j laufen wieder von 1 bis N und \mathcal{E} muss die Dimension der Energie haben, weil \tilde{s}_i und \tilde{s}_j dimensionslos sind. \mathcal{E} entspricht also der Energie, die aus der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Spins hervorgeht. Der *Wechselwirkungsterm*

$$- \mathcal{E} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \tilde{s}_i \cdot \tilde{s}_j \quad (21.15)$$

ist mit einem negativen Vorzeichen versehen, weil die Skalarprodukte $\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$ um so kleiner sind, je größer die zugehörige Wechselwirkungsenergie ist. Dies hatten wir bereits im Abschnitt 21.1 gezeigt.

Jetzt nehmen wir an, dass die Wechselwirkungsenergie mit dem Abstand zwischen den Spins sehr schnell abnimmt, sodass wir in guter Näherung nur die nächsten ν Nachbarspins zu jedem der N Spins \vec{s}_i zu berücksichtigen brauchen. Außerdem ersetzen wir die Spins der jeweiligen ν Nachbarn durch den Mittelwert \vec{s} über alle N Spins \vec{s}_j und erhalten so die Weiss'sche bzw. Molekularfeld-Näherung

$$\sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j = \sum_{i=1}^N \vec{s}_i \cdot \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \vec{s}_j \approx \left(\sum_i \vec{s}_i \right) \cdot \left(\nu \cdot \vec{s} \right). \quad (21.16)$$

Einsetzen der Weiss'schen Näherung in das Heisenberg-Modell (21.14) liefert

$$H_{\text{eff}} = 2 \mu_B \sum_i \vec{s}_i \cdot \vec{B} - \mathcal{E} \left(\sum_i \vec{s}_i \right) \cdot \left(\nu \cdot \vec{s} \right) \quad (21.17)$$

$$= 2 \mu_B \sum_i \vec{s}_i \cdot \vec{B} - \sum_i \vec{s}_i \cdot \mathcal{E} \nu \vec{s} \quad (21.18)$$

$$= 2 \mu_B \sum_i \vec{s}_i \cdot \vec{B} - 2 \mu_B \sum_i \vec{s}_i \cdot \frac{1}{2 \mu_B} \mathcal{E} \nu \vec{s} \quad (21.19)$$

$$= 2 \mu_B \sum_i \vec{s}_i \cdot \underbrace{\left(\vec{B} - \frac{\mathcal{E} \nu \vec{s}}{2 \mu_B} \right)}, \quad (21.20)$$

$$H_{\text{eff}} = 2 \mu_B \sum_{i=1}^N \vec{s}_i \cdot \vec{B}_{\text{eff}}. \quad (21.21)$$

Aus (21.11) entnehmen wir für das magnetische Moment

$$\vec{\mu}_s = -2 \mu_B \cdot \vec{s}. \quad (21.22)$$

Mit den entsprechenden Mittelwerten $\overline{\vec{\mu}_s}$ und \vec{s} ist dann die Magnetisierung eines Systems, bestehend aus N magnetischen Momenten im Volumen V ,

$$\vec{M} = \frac{N}{V} \cdot \overline{\vec{\mu}_s} = n \cdot \overline{\vec{\mu}_s} = n \cdot \left(-2 \mu_B \cdot \vec{s} \right) = -2 n \mu_B \cdot \vec{s}, \quad (21.23)$$

sodass

$$\vec{s} = -\frac{1}{2 n \mu_B} \cdot \vec{M}. \quad (21.24)$$

Jetzt ersetzen wir \vec{s} in \vec{B}_{eff} gemäß (21.24):

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B} - \frac{\mathcal{E} \nu \vec{s}}{2 \mu_B} = \vec{B} + \frac{\mathcal{E} \nu}{4 n \mu_B^2} \cdot \vec{M}, \quad (21.25)$$

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B} + Y \cdot \vec{M}. \quad (21.26)$$

Darin ist

$$Y = \frac{\mathcal{E} \nu}{4 n \mu_B^2} \quad (21.27)$$

ein Faktor (Skalar) mit der Maßeinheit $\text{J A}^{-2} \text{m}^{-1}$, sodass

$$[Y \cdot \vec{M}] = \frac{\text{J}}{\text{A}^2 \text{m}} \cdot \frac{\text{A}}{\text{m}} = \frac{\text{J}}{\text{A m}^2} = [\vec{B}_{\text{eff}}] . \quad (21.28)$$

Zur Vereinfachung legen wir das (externe) \vec{B} -Feld wie beim idealen Spinsystem wieder auf die z -Achse, sodass $\vec{B} = (0, 0, B)$ und folglich auch $\vec{M} = (0, 0, M)$ gilt. Im Folgenden benötigen wir deshalb nur die Beträge entsprechend

$$B_{\text{eff}} = B + Y M . \quad (21.29)$$

Wenn wir den für das ferromagnetische System konstruierten effektiven Hamilton-Operator (21.21) vergleichen mit den Exponenten von (20.10) im idealen Spinsystem und mit (21.13), so stellen wir fest, dass sich auch H_{eff} formal nur auf N voneinander unabhängige Spins bezieht. Auch in ferromagnetischen Systemen richten sich die Elektronenspins in Abhängigkeit vom externen \vec{B} -Feld und von der Temperatur so aus, dass ihre Präzessions- bzw. z -Achse entweder parallel oder antiparallel zu \vec{B} ist. Die Spins können dann also nur zwei (Quanten-)Zustände einnehmen – Spin-up oder Spin-down.

Prinzipiell hat also H_{eff} die gleiche Form wie der Hamilton-Operator für das ideale Spinsystem. Damit ist analog zur Zustandssumme des idealen Spinsystems im ferromagnetischen System die kanonische Zustandssumme

$$Z_k = z_k^N = \left[e^{-\beta \cdot \mu_B B_{\text{eff}}} + e^{\beta \cdot \mu_B B_{\text{eff}}} \right]^N = \left[2 \cosh(\beta \cdot \mu_B B_{\text{eff}}) \right]^N . \quad (21.30)$$

Wir können aus diesem Grund auf die Ergebnisse des Kapitels 20 zurückgreifen, wenn wir dort den Hamilton-Operator H durch den effektiven Hamilton-Operator H_{eff} bzw. \vec{B} durch \vec{B}_{eff} oder B durch B_{eff} ersetzen. Auf diese Weise erhalten wir aus (20.19) für die Magnetisierung in einem ferromagnetischen System

$$M = M(T, B) = M_0 \cdot \tanh \left[\beta \mu_B \cdot B_{\text{eff}} \right] \quad (21.31)$$

mit der Sättigungsmagnetisierung

$$M_0 = \frac{N}{V} \cdot \mu_B = n \cdot \mu_B , \quad (21.32)$$

$$\boxed{M = M_0 \cdot \tanh \left[\beta \mu_B \cdot (B + Y M) \right]} . \quad (21.33)$$

Die Magnetisierungsgleichung (21.33) für Ferromagnetika ist eine transzendente Gleichung. Sie lässt sich nicht nach M auflösen. Den Zusammenhang zwischen M und B kann man aber graphisch oder numerisch ermitteln.

21.3 Diskussion der Magnetisierungsgleichung für Ferromagnetika

21.3.1 $B \gg YM$ – Betrachtung für ein sehr starkes äußeres \vec{B} -Feld

Im Grenzfall eines sehr starken externen \vec{B} -Feldes können wir YM vernachlässigen und erhalten aus (21.33)

$$\frac{M}{M_0} \approx \tanh(\beta\mu_B B) \approx 1 - 2e^{-2\beta\mu_B B}, \quad \text{für } B \gg YM, \quad (21.34)$$

denn mit

$$\beta\mu_B B = x, \quad x \rightarrow \infty \Rightarrow e^{-2x} = y \rightarrow 0 \quad (21.35)$$

gilt

$$\tanh(x) = \frac{\sinh(x)}{\cosh(x)} = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = \frac{e^x(1 - e^{-2x})}{e^x(1 + e^{-2x})} \quad (21.36)$$

$$= \frac{1 - y}{1 + y} \approx 1 - 2y \quad (21.37)$$

(Entwicklung bis zur 1. Ordnung an der Stelle $y = 0$)

$$\tanh(x) \approx 1 - 2e^{-2x}. \quad (21.38)$$

Für zunehmend große B geht M/M_0 gegen 1, d. h. die Magnetisierung M nähert sich exponentiell der Sättigungsmagnetisierung, also der maximal möglichen Magnetisierung $M_0 = \mu_B \cdot N/V = n \cdot \mu_B$. Im Zustand der Sättigungsmagnetisierung sind alle magnetischen Momente des Ferromagneten gleichsinnig-parallel bzw. alle Elektronenspins antiparallel zum äußeren \vec{B} -Feld ausgerichtet. Dieser Zustand entspricht im Gleichgewicht dem Energieminimum.

21.3.2 Einführung der Curie-Temperatur T_C

Ferromagneten können auch ohne externes \vec{B} -Feld eine Magnetisierung besitzen, die *spontane Magnetisierung* M_s . Allerdings tritt diese (bei $B = 0$) nur unterhalb einer bestimmten, materialspezifischen Temperatur auf, der Curie-Temperatur T_C . Die Curie-Temperatur T_C wird gelegentlich auch als kritische Temperatur bezeichnet.

Zur Einführung von T_C gehen wir wieder von der Magnetisierungsgleichung für Ferromagnetika aus und betrachten diese für den Grenzfall sehr kleiner Magnetisierungen im Vergleich zur Sättigungsmagnetisierung, also für $M \ll M_0$:

$$\frac{M}{M_0} = \tanh[\beta\mu_B \cdot (B + YM)] \Leftrightarrow \quad (21.39)$$

$$\operatorname{artanh}\left(\frac{M}{M_0}\right) = \frac{\mu_B}{k_B T} (B + YM). \quad (21.40)$$

Die Entwicklung von $\operatorname{artanh}(M/M_0)$ für $M \ll M_0$ bzw. für $M/M_0 = x \rightarrow 0$ bis zur 3. Ordnung ist

$$\operatorname{artanh}(x) \approx x + \frac{1}{3}x^3. \quad (21.41)$$

Mit dieser Näherung erhalten wir aus (21.40)

$$\frac{\mu_B}{k_B T} (B + Y M) = \frac{M}{M_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{M}{M_0} \right)^3 \quad (21.42)$$

$$\Leftrightarrow B = \underbrace{\frac{k_B T}{\mu_B} \frac{M}{M_0} - Y M}_{\text{Ausklammern von } Y M} + \frac{k_B T}{3 \mu_B} \left(\frac{M}{M_0} \right)^3, \quad (21.43)$$

$$B = Y \left[\frac{k_B T}{\mu_B M_0} \cdot \frac{1}{Y} - 1 \right] M + \frac{k_B T}{3 \mu_B} \left(\frac{M}{M_0} \right)^3. \quad (21.44)$$

Im Term in eckigen Klammern verwenden wir jetzt $M_0 = n \mu_B$ und

$$Y = \frac{\nu I}{4} \cdot \frac{1}{n \mu_B^2} = k_B T_C \cdot \frac{1}{n \mu_B^2} \quad \text{mit} \quad T_C = \frac{\nu I}{4 k_B} : \quad (21.45)$$

$$B = Y \left[\frac{k_B T}{\mu_B \cdot n \mu_B} \cdot \frac{n \mu_B^2}{k_B T_C} - 1 \right] M + \frac{k_B T}{3 \mu_B} \left(\frac{M}{M_0} \right)^3, \quad (21.46)$$

$$B(M, T) = Y \left[\frac{T}{T_C} - 1 \right] M + \frac{k_B T}{3 \mu_B} \frac{1}{M_0^3} \cdot M^3 \quad \text{für } M \ll M_0. \quad (21.47)$$

Für eine feste Temperatur T hat (21.47) die Form

$$B(M) = a \cdot M + b \cdot M^3, \quad (21.48)$$

also die Form einer kubischen Funktion mit einem linearen Glied (s. Abb. 21.2).

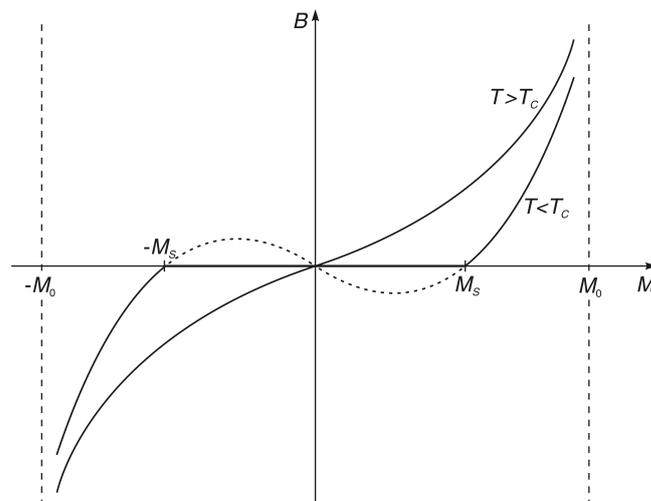


Abb. 21.2 Die Abhängigkeit des B-Feldes von der Magnetisierung eines Ferromagneten.

21.3.3 Die Temperaturabhängigkeit von $B(M)$ und die spontane Magnetisierung M_s

Wenn wir (21.48) mit (21.47) vergleichen, sehen wir, dass b stets positiv ist. a dagegen kann, abhängig von T bzw. vom Verhältnis T/T_C , positiv, gleich Null oder negativ sein. Für $a \geq 0$ hat (21.48) eine Nullstelle, nämlich $M = 0$. Für $a < 0$ hat (21.48) drei Nullstellen, nämlich $M = -M_s$, $M = 0$ und $M = +M_s$. Wir werden im Folgenden feststellen, dass M_s die ebenfalls von der Temperatur abhängige spontane Magnetisierung ist. In der Abbildung 21.2 betrachten wir deshalb $B(M)$ für die beiden Fälle $T > T_C$ (bzw. $T \geq T_C$) und $T < T_C$.

$T \geq T_C$:

In diesem Fall entspricht der Verlauf von $B(M)$ etwa dem paramagnetischen Verhalten eines idealen Spinsystems.

$T < T_C$:

In diesem Fall kehrt sich das Vorzeichen des linearen Terms $a \cdot M$ gegenüber dem Term $b \cdot M^3$ um. Da der lineare Term im Bereich zwischen $M = -M_s$ und $M = +M_s$ dominiert, resultiert deshalb der punktierte Kurvenverlauf. Wir hatten aber festgestellt, dass die Magnetisierung \vec{M} stets gleichsinnig parallel zum (äußeren) \vec{B} -Feld ist. Das bedeutet, dass $B(M)$ das Vorzeichen nur gemeinsam mit M ändern kann. Deshalb sind die punktierten Kurvenabschnitte physikalisch nicht sinnvoll. Es kommen also nur Lösungen $B(M)$ im ersten und dritten Quadranten in Betracht.

Ohne externes \vec{B} -Feld ist keine Richtung der Magnetisierung $\vec{M} = \vec{M}_s$ ausgezeichnet, wobei wir $|\vec{M}_s| = M_s$ als fest annehmen, sodass die Projektion von \vec{M}_s auf den Einheitsvektor \vec{B}/B (in Richtung \vec{B}) alle möglichen Werte zwischen $-M_s$ und $+M_s$ annehmen kann. Es resultiert daraus dann die Gerade $B(M) = 0$ zwischen $M = -M_s$ und $M = +M_s$ und wir bezeichnen M_s als den Betrag der spontanen Magnetisierung oder einfach als spontane Magnetisierung.

Kurz gesagt heißt das: Im Fall $T < T_C$, also unterhalb der Curie-Temperatur, tritt bei verschwindendem externen \vec{B} -Feld gemäß $B = 0$ als wesentliches Merkmal des Ferromagnetismus die spontane Magnetisierung auf.

Bei Temperaturen $T \geq T_C$ hingegen verschwindet die spontane Magnetisierung. Allein daraus können wir schon entnehmen, dass das Ausmaß der spontanen Magnetisierung ebenfalls von der Temperatur abhängt. Die Temperaturabhängigkeit $M_s = M_s(T)$ wollen wir jetzt zeigen und gehen aus von der Magnetisierungsgleichung (21.33) für $B = 0$ und betrachten die Magnetisierung M an der Stelle M_s :

$$M = M_0 \cdot \tanh [\beta \mu_B \cdot (B + YM)] \quad (21.49)$$

$$\Rightarrow \frac{M_s}{M_0} = \tanh [\beta \mu_B Y \cdot M_s] . \quad (21.50)$$

Für den Faktor $\beta \mu_B Y$ im Argument auf der rechten Seite der Gleichung setzen wir

$$\beta \cdot \mu_B \cdot Y = \underbrace{\frac{1}{k_B T}}_{=\beta} \cdot \mu_B \cdot \underbrace{\frac{k_B T_C}{n \mu_B^2}}_{=Y} = \frac{T_C}{T} \cdot \underbrace{\frac{1}{n \mu_B}}_{=1/M_0} = \frac{T_C}{T} \cdot \frac{1}{M_0} \quad (21.51)$$

und erhalten die transzendente Gleichung

$$f(M_s) = \frac{1}{M_0} \cdot M_s = \tanh\left(\frac{T_C}{T M_0} \cdot M_s\right) = g(M_s) \quad \text{für } B = 0 \quad (21.52)$$

bzw.

$$M_s(T) = M_0 \cdot \tanh\left(\frac{T_C}{T} \cdot \frac{M_s}{M_0}\right) \quad \text{für } B = 0. \quad (21.53)$$

Schätzen wir zunächst den Verlauf der Funktion $M_s(T)$ ab:

Im Fall $T = 0$ und mit $\lim_{x \rightarrow \infty} \tanh(x) = 1$ liefert (21.53) $M_s = M_0$.

Im Fall $T \ll T_C$ ist $M_s \approx M_0 \Rightarrow M_s/M_0 \approx 1$ und es gilt $T_C/T = x \gg 1$. Setzen wir dies in (21.53) ein und verwenden wir die Entwicklung von $\tanh(x)$ für große x gemäß (21.38), also $\tanh(x) \approx 1 - 2e^{-2x}$, so erhalten wir $M_s \approx 1 - 2e^{-2T_C/T}$.

Im Fall $T \rightarrow T_C^-$ verwenden wir (21.47) für $B = 0$ und mit $T_C/T \approx 1$:

$$\begin{aligned} -Y \left(\frac{T}{T_C} - 1 \right) M_s &= \frac{k_B T}{3 \mu_B} \frac{M_s^3}{M_0^3} \Leftrightarrow \\ M_s^2 &= M_0^2 \cdot \frac{M_0 3 \mu_B}{k_B T} \cdot Y \cdot \left(\frac{T_C - T}{T_C} \right) \\ &= M_0^2 \cdot \frac{M_0 3 \mu_B}{k_B T} \cdot \underbrace{\frac{k_B T_C}{n \cdot \mu_B^2}}_{=Y} \cdot \left(\frac{T_C - T}{T_C} \right) \\ &= M_0^2 \cdot M_0 \underbrace{\frac{1}{n \cdot \mu_B}}_{=1/M_0} \underbrace{\frac{T_C}{T}}_{\approx 1} \cdot 3 \left(\frac{T_C - T}{T_C} \right), \\ M_s &\approx M_0 \cdot \sqrt{\frac{3(T_C - T)}{T_C}}. \end{aligned}$$

Im Fall $T \geq T_C$ ist $M_s = 0$. Dies hatten wir bereits bei der Diskussion des Kurvenverlaufs $B(M)$ auf der Grundlage von Abbildung 21.2 festgestellt.

Wir fassen zusammen:

$$T = 0 \quad : \quad M_s = M_0, \quad (21.54)$$

$$T \ll T_C \quad : \quad M_s \approx 1 - 2e^{-2T_C/T}, \quad (21.55)$$

$$T \rightarrow T_C^- \quad : \quad M_s \approx M_0 \cdot \sqrt{\frac{3(T_C - T)}{T_C}}, \quad (21.56)$$

$$T \geq T_C \quad : \quad M_s = 0. \quad (21.57)$$

Den exakten Verlauf der Funktion $M_s(T)$ liefern uns die graphischen Lösungen der transzendenten Gleichung (21.52) für verschiedene T . Wenn wir also die Funktionen

$f(M_s)$ und $g(M_s)$ für verschiedene T (bei festem M_0 und festem T_C) über M_s auftragen (s. Abb. 21.3 a), liefern die Schnittpunkte von f und g die in Abbildung 21.3 b dargestellte Lösungskurve $M_s(T)$.

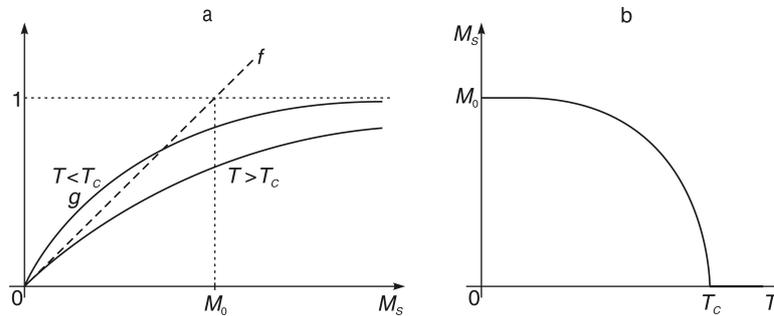


Abb. 21.3 Die Abhängigkeit der spontanen Magnetisierung M_s von der Temperatur. **a** Die graphische Ermittlung der Funktionswerte $M_s(T)$. **b** Werden diese Funktionswerte bzw. graphischen Lösungen M_s über T aufgetragen, resultiert der Graph der Funktion $M_s(T)$.

Wie wir sehen, ändert sich der Kurvenverlauf von $M_s(T)$ zwar kontinuierlich, besitzt aber bei T_C einen Knick. Ferromagnetika erfahren demzufolge bezüglich der spontanen Magnetisierung $M_s(T)$ bei der Curie-Temperatur T_C einen Phasenübergang 2. Ordnung.

Der Vollständigkeit halber veranschaulichen wir uns abschließend die aus dem Weiss'schen Modell ermittelte Abhängigkeit der Magnetisierung M der Ferromagnetika vom externen B -Feld und von der Temperatur (s. Abb. 21.4).

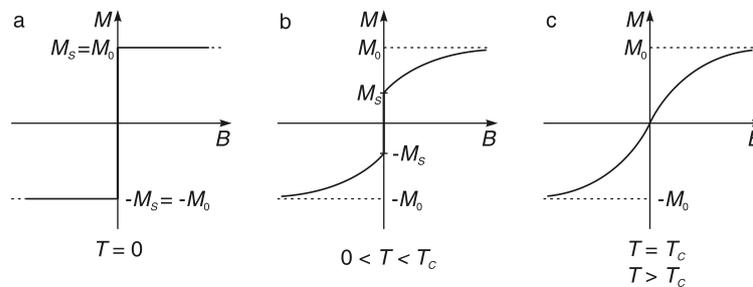


Abb. 21.4 Die Abhängigkeit der Magnetisierung eines Ferromagneten vom äußeren B -Feld und von der Temperatur.

Dabei sind drei qualitativ verschiedene Temperaturbereiche zu unterscheiden. Bei $0 < T < T_C$ (Abb. 21.4 b) tritt auch bei $B = 0$ die für Ferromagnetika charakteristische spontane Magnetisierung $|\vec{M}_s| = M_s$ auf und mit wachsendem externen B -Feld nähert sich die Magnetisierung M der Sättigungsmagnetisierung M_0 . Bei $T \geq T_C$ (Abb. 21.4 c) verschwindet die spontane Magnetisierung und das Verhalten der Ferromagnetika entspricht dem der Paramagnetika. Bei $T = 0$ (Abb. 21.4 a) befindet sich ein Ferromagnet, unabhängig vom externen B -Feld, stets im Zustand der Sättigungsmagnetisierung M_0 . Das bedeutet aber auch, dass die spontane Magnetisierung gleich der Sättigungsmagnetisierung ist.

21.4 Weiss'sche Bezirke

Ferromagnetika sind die Metalle Eisen, Nickel und Kobalt sowie einige ihrer Legierungen, außerdem z. B. Chromdioxid, Manganarsenid, Ferrite (eisenoxidhaltige Verbindungen bzw. Gemische) und einige Lanthanoide. Die Angaben zu ihrer Curie-Temperatur T_C differieren in der Literatur. So findet man z. B. für T_C von Eisen ≈ 1041 K, von Kobalt ≈ 1394 K und von Nickel ≈ 633 K. Unterhalb der Curie-Temperatur existieren in Ferromagnetika Raumbereiche, sog. *Weiss'sche Bezirke* oder *Domänen*, mit einer Größe im Nanometer- bis Mikrometerbereich, in denen die magnetischen Dipole gleichsinnig parallel ausgerichtet sind. Diese Weiss'schen Bezirke besitzen also eine spontane Magnetisierung und sind folglich kleine Dauermagnete. Ohne externes Magnetfeld, also bei $B = 0$, ist die Ausrichtung dieser Dauermagnete im Allgemeinen ungeordnet, sodass sich ihre Magnetisierungen gegenseitig aufheben können und die mittlere Magnetisierung $\langle \vec{M} \rangle = 0$ ist. Bei $B = 0$ erscheint der Ferromagnet dann nach außen nicht magnetisch. In einem externen \vec{B} -Feld jedoch richten sich die magnetischen Momente der Weiss'schen Bezirke parallel zu \vec{B} aus. Diese Ausrichtung der Weiss'schen Bezirke kostet Energie. Deshalb ist es möglich, aus einigen Ferromagnetika, den sog. hartmagnetischen Stoffen wie z. B. kohlenstoffreichem Stahl, durch das Anlegen ausreichend starker Magnetfelder große Dauer- oder Permanentmagnete herzustellen. In ihnen bleibt die gleichsinnig parallele Ausrichtung der Weiss'schen Bezirke bzw. Domänen auch bei $B = 0$ zumindest teilweise erhalten.

21.5 Die magnetische Suszeptibilität χ_m

Das Wort Suszeptibilität ist abgeleitet von den lateinischen Begriffen susceptio, -onis (Übernahme, Empfang) bzw. susceptibilitas, -atis (Übernahmefähigkeit, Empfänglichkeit). Die magnetische Suszeptibilität χ_m beschreibt die Magnetisierbarkeit von Materialien durch ein Magnetfeld und ist folglich eine Materialeigenschaft.

Zur Beschreibung der magnetischen Suszeptibilität wird meistens die *magnetische Feldstärke* \vec{H} bzw. das \vec{H} -Feld verwendet. Die magnetische Feldstärke \vec{H} und die Magnetisierung \vec{M} haben im MKS-Einheitensystem bzw. im IS die gleiche Maßeinheit, nämlich

$$[\vec{H}] = 1 \text{ A/m} = [\vec{M}]. \quad (21.58)$$

Zwischen dem externen \vec{B} -Feld und dem \vec{H} -Feld besteht die Beziehung

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \vec{H} \quad \Rightarrow \quad \frac{dB}{dH} = \mu_0. \quad (21.59)$$

Weil bei einem magnetisch anisotropen magnetisierbaren Körper die Magnetisierung \vec{M} und das zugehörige \vec{H} -Feld nicht die gleiche Richtung haben, ist die magnetische Suszeptibilität (allgemein) die tensorielle Größe

$$\chi_{mij} = \left(\frac{\partial M_i(\vec{H}, T)}{\partial H_j} \right)_T = \mu_0 \cdot \left(\frac{\partial M_i(\vec{B}, T)}{\partial B_j} \right)_T \quad (21.60)$$

bei festgehaltener Temperatur. χ_m ist dimensionslos. Vereinfachend werden wir im Folgenden aber nur magnetisch isotrope Körper betrachten. In diesem Fall können

wir die magnetische Suszeptibilität, d.h. die Änderung der Magnetisierung \vec{M} pro Änderung der externen magnetischen Flussdichte \vec{B} , einfach durch

$$\chi_m = \mu_0 \cdot \left(\frac{\partial M(B, T)}{\partial B} \right)_T \quad (21.61)$$

ausdrücken. Wenn sich also ein Körper mit der magnetischen Suszeptibilität χ_m in einem \vec{H} -Feld befindet und dabei die Magnetisierung \vec{M} erfährt, ist der Zusammenhang zwischen der magnetischen Feldstärke \vec{H} und dem resultierenden \vec{B}_{eff} -Feld gegeben durch⁴

$$\vec{H} + \vec{M} = \vec{H} + \chi_m \vec{H} = \vec{H} (1 + \chi_m) = \vec{H} \cdot \mu_r = \frac{1}{\mu_0} \vec{B}_{\text{eff}}, \quad (21.62)$$

$$\mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot \vec{H} = \mu_0 \cdot (1 + \chi_m) \cdot \vec{H} = \vec{B}_{\text{eff}} \quad (21.63)$$

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \mu_0 \vec{H} + \mu_0 \vec{M} = \vec{B} + \mu_0 \vec{M}. \quad (21.64)$$

Die Permeabilitätszahl bzw. relative Permeabilität $\mu_r = 1 + \chi_m$ ist folglich ebenfalls dimensionslos.

Auch bei Ferromagnetika mit einer großen spontanen Magnetisierung ist die Magnetisierung M bei $T > T_C$ und im Fall eines schwachen externen \vec{B} -Feldes gemäß $B \rightarrow 0$ viel kleiner als die Sättigungsmagnetisierung M_0 . Es ist dann also $M \ll M_0$, sodass wir den kubischen Term in (21.47) vernachlässigen können. Die verbleibende genäherte Gleichung lässt sich nach M auflösen:

$$B = Y \left[\frac{T}{T_C} - 1 \right] M \quad \Leftrightarrow \quad M(B, T) = \frac{B}{Y} \cdot \frac{T_C}{T - T_C}. \quad (21.65)$$

Daraus erhalten wir durch Ableitung nach B bei festem T die Suszeptibilität eines Ferromagnetikums für $T > T_C$ und für ein schwaches externes \vec{B} -Feld wie folgt:

$$\chi_{m \text{ ferro}} = \mu_0 \cdot \left(\frac{\partial M(B, T)}{\partial B} \right)_T \quad (21.66)$$

$$= \mu_0 \cdot \frac{1}{Y} \cdot \frac{T_C}{T - T_C} = \mu_0 \cdot \frac{n \mu_B^2}{k_B T_C} \cdot \frac{T_C}{T - T_C}, \quad (21.67)$$

$$\chi_{m \text{ ferro}} = \frac{\mu_0 n \mu_B^2}{k_B} \cdot \frac{1}{T - T_C} = \frac{\text{const}}{T - T_C}, \quad T > T_C. \quad (21.68)$$

(21.68) ist das *Curie-Weiss-Gesetz* (für Ferromagnetika). Wenn wir in (21.68) $T_C = 0$ setzen, resultiert das *Curie-Gesetz* (für Paramagneten):

$$\chi_{m \text{ para}} = \frac{\text{const}}{T}, \quad T_C = 0. \quad (21.69)$$

Im Weiss'schen Modell ist die Suszeptibilität der Ferromagnetika bei $T = T_C$ singulär. Die Suszeptibilität realer Ferromagnetika ist aber auch im Temperaturbereich $T \leq T_C$ endlich.⁵

⁴Bei Verwendung des in der theoretischen Physik gelegentlich bequemereren Gauß'schen CGS-Einheitensystems gilt $[\vec{B}] = [\vec{H}] = \text{J A}^{-1} \text{m}^{-2}$ und folglich $\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{H} + \mu_0 \vec{M}$.

⁵Näheres zum temperaturabhängigen Verhalten der Ferromagnetika und ihrer Suszeptibilität findet man z.B. in Wolfgang Nolting, Grundkurs Theoretische Physik 6, Statistische Physik, 5. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2005, Kapitel 4 Phasenübergänge, Seite 277 bis Seite 386.

A Anhang

A.1 Wechselwirkung zwischen Körper und Feld

Ausführliche Herleitungen und Erläuterungen zu diesem Thema findet man in G. Falk und W. Ruppel, Die Physik des Naturwissenschaftlers, Mechanik Relativität Gravitation, Springer-Verlag, 1973.

A.1.1 Felder vom ersten und vom zweiten Typ

- ❶ \vec{P} sei der *generalisierte Impuls* und $\vec{F} = d\vec{P}/dt$ die generalisierte Kraft. $\vec{p} = M\vec{v}$ sei der *kinetische Impuls* und $\vec{F}_{kin} = d\vec{p}/dt$ die (kinetische) Kraft.

- ❷ **Energieformen** sind Zustandsänderungen zugeordnet:
Bewegungsenergie resultiert aus der Impulsänderung gemäß

$$dE = \vec{v}(\vec{P}) \cdot d\vec{P}, \quad (\text{A.1})$$

Verschiebungsenergie resultiert aus der Kraftwirkung längs eines Weges gemäß

$$dE = -\vec{F}(\vec{r}) \cdot d\vec{r}. \quad (\text{A.2})$$

- ❸ Kinetische und potentielle Energie dagegen sind Systemzuständen zugeordnet.
❹ Immer gilt:

$$\text{Kraft } \vec{F} = \frac{d\vec{P}}{dt}, \quad \text{Geschwindigkeit } \vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt}, \quad (\text{A.3})$$

$$\begin{aligned} dE &= \vec{v}d\vec{P} - \vec{F}d\vec{r} \\ &= v_x dP_x + v_y dP_y + v_z dP_z - F_x dx - F_y dy - F_z dz, \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

$$\begin{aligned} dE(P_x, P_y, P_z, x, y, z) &= \frac{\partial E}{\partial P_x} dP_x + \frac{\partial E}{\partial P_y} dP_y + \frac{\partial E}{\partial P_z} dP_z + \\ &\quad \frac{\partial E}{\partial x} dx + \frac{\partial E}{\partial y} dy + \frac{\partial E}{\partial z} dz. \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Durch Vergleich von (A.5) mit (A.4) erhalten wir die *Hamiltonschen Gleichungen*

$$\frac{\partial E}{\partial P_i} = v_i = \frac{dx_i}{dt}, \quad \frac{\partial E}{\partial x_i} = -F_i = -\frac{dP_i}{dt}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{A.6})$$

mit $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$ und $P_1 = P_x$, $P_2 = P_y$, $P_3 = P_z$.

- ❺ Für *Felder vom ersten Typ* gilt $\vec{v} = \vec{v}(\vec{p})$, $\vec{p} = \vec{p}(\vec{v})$, $\vec{F} = \vec{F}(\vec{r})$ und $E = E(\vec{p}, \vec{r}) = E_{kin}(\vec{p}) + E_{pot}(\vec{r})$.

- ⑥ Für *Felder vom zweiten Typ* gilt:

$\vec{F} = \vec{F}(\vec{r}, \vec{P})$ sei die Kraft, die ein statisches Feld am Ort \vec{r} auf einen Körper ausübt und dort die Geschwindigkeit \vec{v} des Körpers bewirkt. Dann ist

$$\vec{F}(\vec{r}, \vec{P}) \Leftrightarrow \vec{v} = \vec{v}(\vec{P}, \vec{r}) \Leftrightarrow \vec{P} = \vec{P}(\vec{r}, \vec{v}) . \quad (\text{A.7})$$

A.1.2 Magnetfeld als Beispiel für ein Feld vom zweiten Typ

Im Folgenden wird die Wechselwirkung eines elektrisch geladenen Körpers mit einem Magnetfeld betrachtet. Nicht explizit aufgeführt wird dabei das Magnetfeld, das der geladene Körper besitzt, falls er sich in Bewegung befindet.

- ① Die Verschiebung eines geladenen Körpers kostet keine Energie. Sie erfolgt energie-neutral. „*Ein ruhender geladener Körper spürt das Magnetfeld gar nicht.*“¹
- ② Im Magnetfeld gilt stets

$$\frac{d\vec{v}}{dt} \perp \vec{v} \Leftrightarrow \vec{v} \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} (\vec{v}^2) = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} v^2 = 0 \quad (\text{A.8})$$

$$\Rightarrow v^2 = \text{const} \quad \text{bzw.} \quad |\vec{v}| = \text{const} . \quad (\text{A.9})$$

Das Magnetfeld ändert nur die Richtung der Geschwindigkeit des geladenen Körpers nicht aber den Betrag bzw. das Quadrat seiner Geschwindigkeit. Ein geladener Körper erfährt ohne Einwirkung äußerer Kräfte nur eine Beschleunigung senkrecht zu seiner Geschwindigkeit \vec{v} .

- ③ Wenn also ein geladener Körper im Magnetfeld seine Bahngeschwindigkeit v beibehält, ändert sich seine kinetische Energie nicht und es gilt

$$E_{kin} = \text{const} . \quad (\text{A.10})$$

- ④ Mit $\vec{a}(\vec{r}) = -q\vec{A}(\vec{r})$ ist das *Vektorpotential* \vec{A}

$$\vec{A}(\vec{r}) = -\frac{\text{„Impuls“}}{\text{Ladung}} = -\frac{\vec{a}(\vec{r})}{q} . \quad (\text{A.11})$$

- ⑤ Der generalisierte Impuls \vec{P} im Magnetfeld ist

$$\vec{P}(\vec{v}, \vec{r}) = M\vec{v} - \vec{a}(\vec{r}) = M\vec{v} + q\vec{A}(\vec{r}) . \quad (\text{A.12})$$

Der Unterschied zum kinetischen Impuls $\vec{p} = M\vec{v}$ besteht also im Term

$$-\vec{a}(\vec{r}) = q\vec{A}(\vec{r}) , \quad (\text{A.13})$$

sodass bei $\vec{v} = 0$ der generalisierte Impuls trotzdem

$$\vec{P} = q\vec{A}(\vec{r}) \neq 0 \quad (\text{A.14})$$

sein kann.

¹Zitiert aus G. Falk und W. Ruppel, Die Physik des Naturwissenschaftlers, Mechanik Relativität Gravitation, Springer-Verlag, 1973, Seite 181.

⑥ „Herleitung“ bzw. Plausibilisierung der *kinetischen Kraft*

$$\vec{F}_{kin} = \vec{F}_B = \text{Masse} \cdot \text{Beschleunigung} :$$

Aus (A.12), dem generalisierten Impuls $\vec{P} = M\vec{v} - \vec{a}(\vec{r})$, erhalten wir durch Äquivalenzumformung

$$\vec{v} = \frac{1}{M} \left[\vec{P} + \vec{a}(\vec{r}) \right] . \quad (\text{A.15})$$

Die i -te Komponente davon ist

$$v_i = \frac{1}{M} \left[P_i + a_i(\vec{r}) \right] . \quad (\text{A.16})$$

Aus

$$E = \frac{M}{2} v^2 \quad \Leftrightarrow \quad v^2 = \frac{2}{M} E \quad (\text{A.17})$$

und der Hamilton-Funktion

$$v_i = \frac{\partial E}{\partial P_i} \quad (\text{A.18})$$

resultiert

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (\text{A.19})$$

$$= \left(\frac{\partial E}{\partial P_x} \right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial P_y} \right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial P_z} \right)^2 = \frac{2}{M} E . \quad (\text{A.20})$$

(A.20) ist eine nichtlineare partielle Differentialgleichung für E mit der Lösung

$$E = \frac{1}{2M} \left\{ \left[P_x + a_x(\vec{r}) \right]^2 + \left[P_y + a_y(\vec{r}) \right]^2 + \left[P_z + a_z(\vec{r}) \right]^2 \right\} , \quad (\text{A.21})$$

wie man durch Einsetzen zeigen kann. Gemäß der Hamilton-Funktion

$$F_i = - \frac{\partial E}{\partial x_i} \quad (\text{A.22})$$

erhalten wir aus (A.21) und unter Verwendung von (A.16)

$$\begin{aligned} F_i &= - \frac{1}{M} \left\{ (P_x + a_x) \frac{\partial a_x}{\partial x_i} + (P_y + a_y) \frac{\partial a_y}{\partial x_i} + (P_z + a_z) \frac{\partial a_z}{\partial x_i} \right\} \\ F_i &= - \left\{ v_x \frac{\partial a_x}{\partial x_i} + v_y \frac{\partial a_y}{\partial x_i} + v_z \frac{\partial a_z}{\partial x_i} \right\} . \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

Durch Ableitung des generalisierten Impulses (A.12) erhalten wir die generalisierte Kraft, die in diesem Zusammenhang *Lorentz-Kraft* \vec{F}_L genannt wird, wie folgt:

$$\vec{F} = \vec{F}_L = \frac{d\vec{P}}{dt} = \frac{d}{dt} [M\vec{v} - \vec{a}(\vec{r})] = M \frac{d\vec{v}}{dt} - \frac{d\vec{a}(\vec{r})}{dt} . \quad (\text{A.24})$$

Äquivalenzumformung liefert daraus die kinetische Kraft

$$\vec{F}_{kin} = \vec{F}_B = M \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F} + \frac{d\vec{a}(\vec{r})}{dt} . \quad (\text{A.25})$$

Die i -te Komponente der kinetischen Kraft \vec{F}_B ist mit (A.23)

$$M \frac{dv_i}{dt} = F_i + \frac{da_i(\vec{r})}{dt} \quad (\text{A.26})$$

$$= - \left\{ v_x \frac{\partial a_x}{\partial x_i} + v_y \frac{\partial a_y}{\partial x_i} + v_z \frac{\partial a_z}{\partial x_i} \right\} + \frac{\partial a_i}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial a_i}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial a_i}{\partial z} \frac{dz}{dt} \quad (\text{A.27})$$

$$= -v_x \frac{\partial a_x}{\partial x_i} - v_y \frac{\partial a_y}{\partial x_i} - v_z \frac{\partial a_z}{\partial x_i} + v_x \frac{\partial a_i}{\partial x} + v_y \frac{\partial a_i}{\partial y} + v_z \frac{\partial a_i}{\partial z} . \quad (\text{A.28})$$

Die x -Komponente von \vec{F}_B ist dann mit $x_i = x$

$$M \frac{dv_x}{dt} = F_x + \frac{da_x(\vec{r})}{dt} \quad (\text{A.29})$$

$$= -v_y \left(\frac{\partial a_y}{\partial x} - \frac{\partial a_x}{\partial y} \right) - v_z \left(\frac{\partial a_z}{\partial x} - \frac{\partial a_x}{\partial z} \right) \quad (\text{A.30})$$

$$= - \left[\vec{v} \times (\nabla \times \vec{a}) \right]_x = F_{Bx} . \quad (\text{A.31})$$

Wir fassen die drei Komponenten der kinetischen Kraft zusammen und erhalten schließlich

$$M \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = -\vec{v} \times \left\{ \nabla \times \vec{a}(\vec{r}) \right\} \quad (\text{A.32})$$

$$= -\vec{v} \times \left\{ \nabla \times \left[-q\vec{A}(\vec{r}) \right] \right\} \quad (\text{A.33})$$

$$= q\vec{v} \times \left\{ \nabla \times \vec{A}(\vec{r}) \right\} \quad (\text{A.34})$$

$$M \cdot \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = q\vec{v} \times \vec{B}(\vec{r}) = \vec{F}_B . \quad (\text{A.35})$$

Wie wir sehen, gilt im Magnetfeld $d\vec{v}/dt \perp \vec{v}$ und $d\vec{v}/dt \perp \vec{B}$.

- ⑦ Mit der kinetischen Kraft \vec{F}_B erhalten wir aus dem generalisierten Impuls die generalisierte Kraft im Magnetfeld, d. h. die Lorentz-Kraft \vec{F}_L :

$$\vec{F}(\vec{P}, \vec{r}) = \frac{d\vec{P}}{dt} = M \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} + q \cdot \frac{d\vec{A}(\vec{r})}{dt} \quad (\text{A.36})$$

$$= \vec{F}_L(\vec{v}, \vec{r}) = q\vec{v} \times \vec{B}(\vec{r}) + q \frac{d\vec{A}(\vec{r})}{dt} , \quad (\text{A.37})$$

$$\vec{F}_L(\vec{v}, \vec{r}) = q\vec{v} \times \vec{B}(\vec{r}) + q\vec{E} . \quad (\text{A.38})$$

(A.37) und (A.38) zeigen den Zusammenhang zwischen dem Vektorpotential \vec{A} und der elektrischen Feldstärke \vec{E} . Die zeitliche Änderung von \vec{A} ist nämlich gleich dem \vec{E} -Feld.

- ③ Wir betrachten jetzt Verschiebungen im Magnetfeld hinsichtlich der Geschwindigkeit des geladenen Körpers am Anfang und am Ende der Verschiebung bei konstantem generalisiertem Impuls, also bei $d\vec{P} = 0$. Aus

$$\vec{P} = M\vec{v} + q\vec{A}(\vec{r}) \quad \Leftrightarrow \quad \vec{v} = \frac{1}{M} \left[\vec{P} - q\vec{A}(\vec{r}) \right] = \frac{1}{M} \left[\vec{P} + \vec{a}(\vec{r}) \right] \quad (\text{A.39})$$

erhalten wir das totale Differential der Geschwindigkeit folgendermaßen:

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{1}{M} \left\{ \frac{d\vec{P}}{dt} + \frac{d}{dt} \vec{a}[\vec{r}(t)] \right\} \quad (\text{A.40})$$

$$= \frac{1}{M} \left[\frac{d\vec{P}}{dt} + \frac{\partial \vec{a}}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial \vec{a}}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial \vec{a}}{\partial z} \frac{dz}{dt} \right] \quad (\text{A.41})$$

$$d\vec{v} = \frac{1}{M} \left[d\vec{P} + \left(d\vec{r} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \right) \vec{a} \right] = \frac{1}{M} \left[d\vec{P} - q \left(d\vec{r} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \right) \vec{A} \right]. \quad (\text{A.42})$$

Für $d\vec{P} = 0$ ist somit das totale Differential der Geschwindigkeit

$$d\vec{v} = -\frac{q}{M} \left(d\vec{r} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \right) \vec{A}, \quad (\text{A.43})$$

also nicht unbedingt gleich Null. Wenn sich aber bei $d\vec{P} = 0$ während der Verschiebung die Geschwindigkeit des geladenen Körpers entsprechend $d\vec{v} \neq 0$ ändert, dann erfordert diese Verschiebung Energie. So kann im Magnetfeld eine Verschiebung auch bei konstantem generalisiertem Impuls \vec{P} Energie kosten. Nur Verschiebungen mit konstanter Geschwindigkeit entsprechend $d\vec{v} = 0$ kosten keine Energie. Es resultiert nämlich dann mit $q\vec{v}d\vec{A} = \vec{F}d\vec{r}$

$$dE = \vec{v}d\vec{P} - \vec{F}d\vec{r} \quad (\text{A.44})$$

$$= M \cdot \vec{v}d\vec{v} + q\vec{v}d\vec{A} - \vec{F}d\vec{r} \quad (\text{A.45})$$

$$dE = q\vec{v}d\vec{A} - \vec{F}d\vec{r} = 0. \quad (\text{A.46})$$

A.2 Drehmoment und magnetisches Moment einer stromdurchflossenen Leiterschleife

Es ist Konvention, hinsichtlich der Richtungsbeziehungen der vektoriellen Größen in der Elektrodynamik vom Verhalten der *positiven* elektrischen Ladung auszugehen. So gilt z. B. im Fall der magnetischen Kraft \vec{F}_B die Rechte-Hand-Regel nur für die Bewegung positiver Ladungen q mit der Driftgeschwindigkeit \vec{v} im \vec{B} -Feld gemäß $\vec{F}_B = q \cdot \vec{v} \times \vec{B}$. In metallischen elektrischen Leitern wird der elektrische Strom mit der Driftgeschwindigkeit \vec{v} jedoch von den (freien) Leitungselektronen mit der negativen Ladung $-q$ gebildet, sodass sich dann wegen $\vec{F}_B = -q \cdot \vec{v} \times \vec{B}$ die Richtung der magnetischen Kraft \vec{F}_B umkehrt.² Um Verwirrung zu vermeiden und im Einklang mit den gängigen Lehrbüchern werden wir in den folgenden Herleitungen nur elektrische Ströme *positiver* Ladungsträger betrachten.

Eine *Punktladung* q bewege sich mit der Geschwindigkeit \vec{v} im Magnetfeld \vec{B} bzw. befinde sich im elektrischen Feld \vec{E} . Aus der kinetischen bzw. magnetischen Kraft \vec{F}_B und der elektrostatischen Kraft \vec{F}_E sowie den zugehörigen Drehmomenten \vec{D} ergeben sich mit der Punktladung q das magnetische Dipolmoment $\vec{\mu}$ und das elektrische Dipolmoment \vec{p}_E wie folgt:

$$\begin{aligned} \vec{F}_B &= q \cdot \vec{v} \times \vec{B} & \vec{F}_E &= q \cdot \vec{E} \\ \vec{D} &= \vec{r} \times \vec{F} & \vec{D} &= \vec{r} \times \vec{F} \\ &= \vec{r} \times (q\vec{v} \times \vec{B}) & &= \vec{r} \times q\vec{E} \\ &= \underbrace{(q\vec{r} \times \vec{v})}_{\vec{\mu}} \times \vec{B} & &= q\vec{r} \times \vec{E} \\ \vec{D} &= \vec{\mu} \times \vec{B} & \vec{D} &= \vec{p}_E \times \vec{E} \\ \vec{\mu} &= q\vec{r} \times \vec{v} & \vec{p}_E &= q\vec{r} \end{aligned}$$

Allgemein ist $\vec{a} \times (\vec{b} \times \vec{c}) \neq (\vec{a} \times \vec{b}) \times \vec{c}$. Wie wir im Folgenden zeigen werden, gilt $\vec{D} = (q\vec{r} \times \vec{v}) \times \vec{B}$ aber für den speziellen Fall, dass q einen ebenen Stromkreis, z. B. einen Kreisstrom, mit dem Flächenvektor \vec{A} bildet, der sich in einem homogenen \vec{B} -Feld befindet. Vereinfachend kann man nämlich in diesem Fall das orthogonale Koordinatensystem so legen, dass \vec{A} und \vec{B} in der von zwei Koordinatenachsen aufgespannten Ebene liegen und gleichzeitig die Drehachse für \vec{D} mit der dritten Koordinatenachse zusammenfällt. An einem einfachen Beispiel veranschaulichen wir jetzt das Drehmoment und das magnetische Dipolmoment von stromdurchflossenen Leiterschleifen:³

Berechnen wir also das Drehmoment, das ein homogenes \vec{B} -Feld auf eine stromdurchflossene Rechteckschleife ausübt (s. Abb. A.1). Die Drehachse soll parallel zu den Seiten Y_l und Y_r der Länge Y durch das Rechteck verlaufen. Zur Vereinfachung positionieren wir die Rechteckschleife so, dass ihre Drehachse mit der y -Achse des

²Für negative Ladungsträger könnte man eine „Linke-Hand-Regel“ einführen. Andererseits ist aber ein Strom negativer Ladungsträger mit der Driftgeschwindigkeit \vec{v} äquivalent zu einem (virtuellen) Strom positiver Ladungsträger mit der Driftgeschwindigkeit $-\vec{v}$.

³Vgl. Gerthsen Physik, Springer-Lehrbuch, 20. Aufl. 1999, Abschn. 7.1.2 Lorentz-Kraft und Magnetfeld sowie Abschn. 7.1.3 Kräfte auf Ströme im Magnetfeld, S.354–S.356 und Demtröder, Experimentalphysik 2, Elektrizität und Optik, 3. Aufl., Springer 2004, Abschn. 3.5.1 Magnetische Dipole, S.105–S.106.

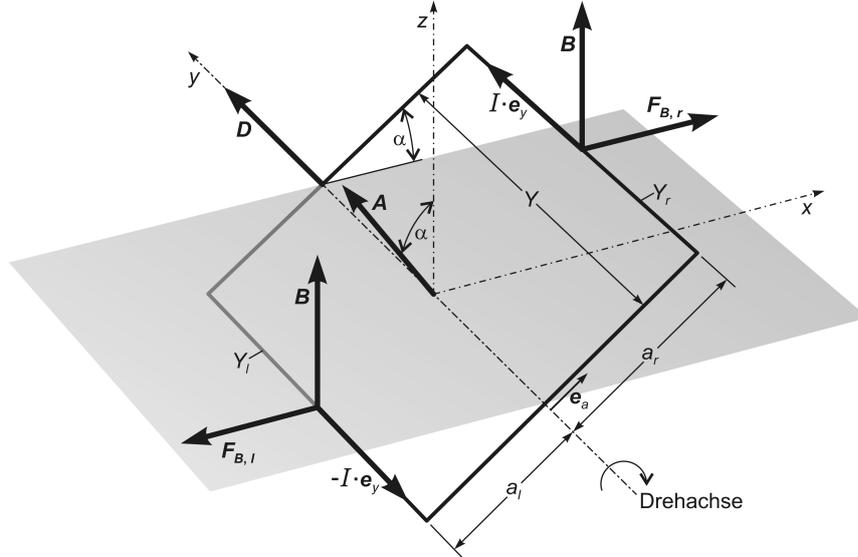


Abb. A.1 Eine vom elektrischen Strom der Stärke I durchflossene rechteckige Leiterschleife befindet sich derart in einem homogenen \vec{B} -Feld, dass \vec{B} stets senkrecht auf den Leiterstücken Y_l und Y_r der Länge Y steht. Diese Leiterstücke verlaufen parallel zur Drehachse. Folglich bilden die Driftgeschwindigkeit \vec{v} der Ladungsträger entsprechend $-I \cdot \vec{e}_y$ bzw. $I \cdot \vec{e}_y$, der Feldvektor \vec{B} und die magnetischen Kräfte $\vec{F}_{B,l}$ bzw. $\vec{F}_{B,r} = -\vec{F}_{B,l}$ jeweils ein rechtshändiges und rechtwinkliges Dreibein. Zur leichteren Orientierung wurde die (x, y) -Ebene des orthogonalen (x, y, z) -Koordinatensystems eingezeichnet. Die Drehachse der Rechteckschleife fällt mit der y -Achse zusammen und das homogene \vec{B} -Feld zeigt in die Richtung der z -Achse.

rechtwinkligen x, y, z -Koordinatensystems zusammenfällt und dass \vec{B} in die Richtung der z -Achse zeigt, also stets senkrecht auf den Leiterstücken Y_l und Y_r steht. Die in den senkrecht zur Drehachse verlaufenden Leiterstücken entstehenden magnetischen Kräfte können nicht zum Drehmoment beitragen, weil sie stets parallel zur Drehachse gerichtet sind. Unser gesuchtes Drehmoment \vec{D} bezüglich der Drehachse der Rechteckschleife resultiert also allein aus den in den Leiterstücken Y_l und Y_r entstehenden magnetischen Kräften $\vec{F}_{B,l}$ und $\vec{F}_{B,r}$ mit den zugehörigen Hebelarmen $a_l \cdot (-\vec{e}_a) = -a_l \vec{e}_a$ und $a_r \vec{e}_a$. Hierbei ist \vec{e}_a der Einheitsvektor, der die Richtung der Leiterstücke senkrecht zur Drehachse hat. Wir setzen $a_l + a_r = a$, sodass die Rechteckschleife den Flächenvektor

$$\vec{A} = a \vec{e}_a \times Y \vec{e}_y = a \vec{e}_a \times \vec{Y} = a \cdot Y \cdot \vec{n}^0 \quad (\text{A.47})$$

und den Flächeninhalt $A = a \cdot Y$ hat. Mit der Ladungsträgerdichte (Anzahldichte) n , der Ladungsträgergeschwindigkeit $\vec{v} = v \cdot \vec{e}_y$ und dem Leitungsquerschnitt S erhalten wir die Stromdichte $\vec{j} = \rho \cdot \vec{v} = qn \cdot \vec{v}$ und daraus die Stromstärke

$$\vec{j} \cdot S = \underbrace{qn \cdot S \cdot v}_{I} \cdot \vec{e}_y = I \cdot \vec{e}_y. \quad (\text{A.48})$$

Im Leiterstück Y_r der Länge Y befinden sich $n \cdot Y \cdot S$ Ladungsträger mit der Ladung q , die sich mit der Geschwindigkeit $\vec{v}_r = v \cdot \vec{e}_y$ bewegen. Auf jeden einzelnen dieser Ladungsträger wirkt das \vec{B} -Feld durch die magnetische Kraft

$$\vec{F}_B = q\vec{v} \times \vec{B}, \quad (\text{A.49})$$

sodass insgesamt die magnetische Kraft

$$\vec{F}_{B,r} = nYS \cdot q\vec{v}_r \times \vec{B} \quad (\text{A.50})$$

$$= qnSv \cdot Y \cdot \vec{e}_y \times \vec{B} \quad (\text{A.51})$$

$$\vec{F}_{B,r} = I \cdot \vec{Y} \times \vec{B} \quad (\text{A.52})$$

auf das Leiterstück Y_r wirkt. Im gegenüberliegenden Leiterstück Y_l der Länge Y bewegen sich die Ladungsträger mit der Geschwindigkeit $\vec{v}_l = -v \cdot \vec{e}_y$, sodass wir dort in analoger Weise insgesamt die Kraft

$$\vec{F}_{B,l} = -I \cdot \vec{Y} \times \vec{B} = -\vec{F}_{B,r} \quad (\text{A.53})$$

erhalten. Dieses Kräftepaar liefert das Drehmoment

$$\vec{D} = -a_l \vec{e}_a \times \vec{F}_{B,l} + a_r \vec{e}_a \times \vec{F}_{B,r} \quad (\text{A.54})$$

$$= -a_l \vec{e}_a \times (-I \cdot \vec{Y} \times \vec{B}) + a_r \vec{e}_a \times (I \cdot \vec{Y} \times \vec{B}) \quad (\text{A.55})$$

$$= a_l \vec{e}_a \times (I \cdot \vec{Y} \times \vec{B}) + a_r \vec{e}_a \times (I \cdot \vec{Y} \times \vec{B}) \quad (\text{A.56})$$

$$\vec{D} = I \cdot a \vec{e}_a \times (\vec{Y} \times \vec{B}) . \quad (\text{A.57})$$

Weil

$$Y \vec{e}_y = \vec{Y} \perp \vec{B} = B \vec{e}_z \quad (\text{A.58})$$

gilt, zeigt $\vec{F}_{B,r} = I \cdot \vec{Y} \times \vec{B} = F_{B,r} \cdot \vec{e}_x$ in die Richtung der x -Achse, sodass

$$\vec{F}_{B,r} = IY \cdot B \cdot \vec{e}_x . \quad (\text{A.59})$$

Die Vektoren $a \vec{e}_a$ und \vec{A} liegen stets in der (z, x) -Ebene. Deshalb zeigt das Drehmoment \vec{D} in die Richtung der y -Achse bzw. des Einheitsvektors \vec{e}_y . Mit dem Winkel

$$\alpha = \sphericalangle(a \vec{e}_a, F_{B,r} \vec{e}_x) = \sphericalangle(\vec{e}_a, \vec{e}_x) = \sphericalangle(\vec{A}, \vec{B}) = \sphericalangle(\vec{A}, B \vec{e}_z) \quad (\text{A.60})$$

dürfen wir für (A.57) schreiben:

$$\vec{D} = a \vec{e}_a \times \vec{F}_{B,r} = a \vec{e}_a \times IY \cdot B \cdot \vec{e}_x \quad (\text{A.61})$$

$$= I \cdot \underbrace{aY}_{A} \cdot B \cdot \vec{e}_a \times \vec{e}_x \quad (\text{A.62})$$

$$= I \cdot A \cdot B \cdot \sin \sphericalangle(\vec{e}_a, \vec{e}_x) \quad (\text{A.63})$$

$$= I \cdot A \cdot B \cdot \sin \sphericalangle(\vec{A}, \vec{B}) \quad (\text{A.64})$$

$$\boxed{\vec{D} = I \cdot \vec{A} \times \vec{B} = \vec{\mu} \times \vec{B} = IA \cdot \vec{n}^0 \times \vec{B}} , \quad (\text{A.65})$$

$$D = IA \cdot B \cdot \sin \sphericalangle(\vec{A}, \vec{B}) = \mu \cdot B \cdot \sin \sphericalangle(\vec{A}, \vec{B}) . \quad (\text{A.66})$$

Wir stellen fest, dass das magnetische Dipolmoment einer stromdurchflossenen Leiterschleife (hier einer Rechteschleife) mit der eingeschlossenen Fläche $\vec{A} = A \cdot \vec{n}^0$

$$\boxed{\vec{\mu} = I \cdot \vec{A} \quad \Rightarrow \quad |\vec{\mu}| = \mu = I \cdot A} \quad (\text{A.67})$$

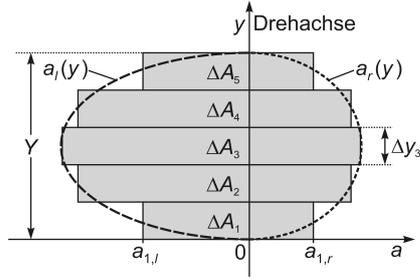


Abb. A.2 Aufteilung einer unsymmetrisch-ovalen Leiterschleife in fünf, senkrecht zur Dreh- bzw. y -Achse ausgerichtete kleine Rechtecke mit den Flächeninhalten ΔA_1 bis ΔA_5 .

ist. Dies gilt unabhängig von der Form der Flächenbegrenzung durch die Leiterschleife (s. Abb. A.2). Wir können nämlich jede Fläche in kleine Rechteckstreifen $\Delta \vec{A}_i$ senkrecht zur Drehachse aufteilen, die durch Summation

$$\sum_i I \cdot \Delta \vec{A}_i \times \vec{B} \approx I \cdot \vec{A} \times \vec{B} = \vec{\mu} \times \vec{B} = \vec{D} \quad (\text{A.68})$$

ergeben. Für den Übergang zum Integral stellen wir uns in Anlehnung an die Abbildung A.1 vor, dass die Leiterschleife in der Ebene liegt, die von der a -Achse und der senkrecht dazu verlaufenden y -Achse aufgespannt wird. Die Drehachse der Leiterschleife falle mit der y -Achse zusammen, laufe also senkrecht durch $a = 0$. Aus (A.68) erhalten wir dann das Integral für das Drehmoment dieser stromdurchflossenen Leiterschleife wie folgt:

$$\vec{D} \approx \sum_i I \cdot \Delta \vec{A}_i \times \vec{B} = I \cdot \vec{n}^0 \times \vec{B} \cdot \sum_i \Delta A_i \quad \Rightarrow \quad (\text{A.69})$$

$$\vec{D} = I \cdot \vec{n}^0 \times \vec{B} \cdot \lim_{\Delta \rightarrow 0} \sum_i \Delta A_i \quad (\text{A.70})$$

$$= I \cdot \vec{n}^0 \times \vec{B} \cdot \lim_{\Delta \rightarrow 0} \sum_i \Delta y_i \cdot \lim_{\Delta \rightarrow 0} \sum_j \Delta a_{i,j} \quad \Rightarrow \quad (\text{A.71})$$

$$\boxed{\vec{D} = I \cdot \vec{n}^0 \times \vec{B} \cdot \int_{y=0}^Y dy \int_{a_l(y)}^{a_r(y)} da} \quad (\text{A.72})$$

Dabei haben wir die Integrationsgrenzen so gewählt und bezeichnet, dass sich der Flächeninhalt der Rechteckschleife von Abbildung A.1 aus dem Flächenintegral sofort mit $[a_r(y) - a_l(y)] \cdot Y = (a_r + a_l) \cdot Y = a \cdot Y = A$ ergibt. $a_l(y) = -a_l$ ist dabei die linke, im negativen Bereich liegende Begrenzung und $a_r(y) = a_r$ ist die rechte Begrenzung der Rechteckschleife. Der „Durchmesser“ der Rechteckschleife in y -Richtung beträgt Y , wobei wir die untere Begrenzung auf die a -Achse gelegt haben.

A.3 Der Zusammenhang zwischen Kreisstrom, magnetischem Dipolmoment und Drehimpuls

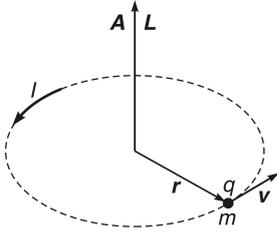


Abb. A.3 Wenn sich eine Menge von Ladungsträgern mit der Gesamtladung q und der Gesamtmasse m auf einer Kreisbahn mit dem Radius r bewegt, erzeugt sie dabei den elektrischen Kreisstrom der Stärke I . Gleiches gilt aber auch für eine Punktladung q mit der Masse m auf dieser Kreisbahn. \vec{L} ist der resultierende Drehimpuls der Ladungsträger und \vec{A} der Flächenvektor des Flächenstücks, das vom Kreisstrom eingeschlossen wird.

Wir den Drehimpuls und das magnetische Dipolmoment für einen Kreisstrom mit dem Radius $\vec{r} = r \cdot \vec{e}_r$. Wir gehen also davon aus, dass sich die Ladungsträger mit einer gleichförmigen Kreisbewegung der Geschwindigkeit $\vec{v} = v \cdot \vec{e}_\varphi$ bewegen. Die Gesamtladung dieser Ladungsträger sei q und die Gesamtmasse sei m . Bei einer Bahngeschwindigkeit v benötigen die Ladungsträger die Zeit T für einen Umlauf der Länge $2\pi r$, sodass $v = 2\pi r/T$. Das entspricht einer Umlauffrequenz von $f = 1/T = v/(2\pi r)$ und einer Kreisfrequenz

$$\omega = 2\pi f = v/r. \quad (\text{A.73})$$

Damit erhalten wir die Stromstärke

$$I = \frac{q}{T} = q \frac{v}{2\pi r}. \quad (\text{A.74})$$

$\vec{A} = A \cdot \vec{n}^0$ sei der Flächenvektor der Kreisfläche und stehe senkrecht auf ihr. In die gleiche Richtung wie der Normaleneinheitsvektor \vec{n}^0 zeigt auch der Kreisfrequenzvektor $\vec{\omega}$. Der Gesamtdrehimpuls aller Ladungsträger ist

$$\vec{L} = m\vec{r} \times \vec{v} = m\vec{r} \times (\vec{\omega} \times \vec{r}). \quad (\text{A.75})$$

Wegen

$$\vec{n}^0 \parallel \vec{\omega} \quad (\text{A.76})$$

und wegen

$$\vec{v} = \vec{\omega} \times \vec{r}, \quad \vec{\omega} \perp \vec{r} \quad \Rightarrow \quad \vec{v} \perp \vec{r}, \quad \vec{L} \parallel \vec{\omega} \quad (\text{A.77})$$

vereinfachen sich unsere Betrachtungen und wir erhalten schließlich für das magnetische Dipolmoment

$$\vec{\mu} = I \cdot \vec{A} = q \frac{v}{2\pi r} \cdot \vec{A} \quad (\text{A.78})$$

$$= q \frac{v}{2\pi r} \cdot \pi r^2 \cdot \vec{n}^0 = \frac{1}{2} q v r \cdot \vec{n}^0 \quad (\text{A.79})$$

$$= q \frac{\vec{\omega} r}{2\pi r} \cdot \pi r^2 = \frac{1}{2} q \cdot r^2 \vec{\omega}. \quad (\text{A.80})$$

Aus (A.75) und (A.77) folgt für den Drehimpuls

$$\vec{L} = m r^2 \vec{\omega} \quad \Leftrightarrow \quad r^2 \vec{\omega} = \frac{\vec{L}}{m}. \quad (\text{A.81})$$

Dies liefert uns den Zusammenhang zwischen dem magnetischen Dipolmoment und dem Drehimpuls eines Kreisstroms aus Ladungsträgern der Gesamtmasse m :

$$\vec{\mu} = \frac{1}{2} qvr \cdot \vec{n}^0 = \frac{q}{2m} \vec{L} \quad \Leftrightarrow \quad \vec{L} = rmv \cdot \vec{n}^0 . \quad (\text{A.82})$$

Für ein einzelnes Elektron mit der Ladung $q = -e$ und mit der Masse m_e auf einer Kreisbahn gilt damit

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} \quad (\text{A.83})$$

und wir sehen, dass das magnetische Dipolmoment im Fall negativer Ladungen entgegengesetzt gerichtet ist zum Drehimpuls.

A.4 Anhang zum Abschnitt 12.2

Die stationäre Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen der Masse m im dreidimensionalen (mehrdimensionalen) Ortsraum ist

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (\text{A.84})$$

mit dem Hamilton-Operator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \hat{U}(\vec{r}) . \quad (\text{A.85})$$

Wenn sich dieses Teilchen im unendlich hohen dreidimensionalen Potentialtopf mit der kinetischen Energie $\vec{p}^2/(2m) = \hbar^2 \vec{k}^2/(2m) = \hbar^2 k^2/(2m)$ frei bewegt, ist innerhalb des Topfs die potentielle Energie⁴ $\hat{U} = 0$. Die stationäre Schrödinger-Gleichung hat unter diesen Bedingungen die einfache Form

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \Psi(\vec{r}) . \quad (\text{A.86})$$

Entsprechende Äquivalenzumformung führt auf die homogene lineare partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung

$$\Delta \Psi(\vec{r}) + k^2 \Psi(\vec{r}) = 0 , \quad (\text{A.87})$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(x, y, z) + (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \Psi(x, y, z) = 0 . \quad (\text{A.88})$$

Der Lösungsansatz

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi(x, y, z) = e^{\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} = e^{\lambda_x x + \lambda_y y + \lambda_z z} \quad (\text{A.89})$$

⁴Es ist üblich aber nicht korrekt für die potentielle Energie den Begriff „Potential“ zu verwenden.

liefert durch Einsetzen in die Differentialgleichung (A.88)

$$\lambda_x^2 e^{\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} + \lambda_y^2 e^{\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} + \lambda_z^2 e^{\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} + (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) e^{\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} = 0, \quad (\text{A.90})$$

$$\underbrace{\lambda_x^2 e^{\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} + k_x^2 e^{\vec{\lambda} \cdot \vec{r}}}_{\lambda_x^2 + k_x^2 = 0} + \underbrace{\lambda_y^2 e^{\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} + k_y^2 e^{\vec{\lambda} \cdot \vec{r}}}_{\lambda_y^2 + k_y^2 = 0} + \underbrace{\lambda_z^2 e^{\vec{\lambda} \cdot \vec{r}} + k_z^2 e^{\vec{\lambda} \cdot \vec{r}}}_{\lambda_z^2 + k_z^2 = 0} = 0, \quad (\text{A.91})$$

drei voneinander unabhängige quadratische Bestimmungsgleichungen für die Parameter λ_i . Deren Lösungen

$$\lambda_{x1} = +ik_x, \quad \lambda_{y1} = +ik_y, \quad \lambda_{z1} = +ik_z \quad (\text{A.92})$$

und

$$\lambda_{x2} = -ik_x, \quad \lambda_{y2} = -ik_y, \quad \lambda_{z2} = -ik_z \quad (\text{A.93})$$

setzen wir jeweils in den Ansatz (A.89) ein und erhalten so die Fundamentalebasis:

$$\Psi(\vec{r}) = e^{\lambda_{x1}x + \lambda_{y1}y + \lambda_{z1}z} + e^{\lambda_{x2}x + \lambda_{y2}y + \lambda_{z2}z} = e^{+i\vec{k} \cdot \vec{r}} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}. \quad (\text{A.94})$$

Mit dieser Fundamentalebasis ist die allgemeine Lösung der mehrdimensionalen stationären Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen im unendlich hohen Potentialtopf schließlich

$$\Psi(\vec{r}) = C_1 e^{+i\vec{k} \cdot \vec{r}} + C_2 e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}. \quad (\text{A.95})$$

A.4.1 Produktansatz bzw. Separationsansatz

Wir zeigen ein allgemeines Verfahren zur Lösung von partiellen linearen Differentialgleichungen mit Hilfe des Produkt- bzw. Separationsansatzes am Beispiel des Hamilton-Operators für die drei Ortsraumdimensionen.

Der dreidimensionale Hamilton-Operator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{U} \quad (\text{A.96})$$

ist die Summe der entsprechenden drei eindimensionalen Hamilton-Operatoren:

$$\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + (U_x(x) + U_y(y) + U_z(z)) \quad (\text{A.97})$$

mit der potentiellen Energie $U(\vec{r}) = U_x(x) + U_y(y) + U_z(z)$. Die dreidimensionale stationäre Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (\text{A.98})$$

lässt sich dann mit dem Produktansatz bzw. dem Separationsansatz

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi_x(x) \cdot \Psi_y(y) \cdot \Psi_z(z) \quad (\text{A.99})$$

und wegen z. B.

$$\hat{H}_x \Psi(\vec{r}) = \hat{H}_x \Psi_x(x) \Psi_y(y) \Psi_z(z) = \Psi_y \Psi_z \cdot \hat{H}_x \Psi_x \quad (\text{A.100})$$

wie folgt in drei eindimensionale stationäre Schrödinger-Gleichungen separieren:

$$\Psi_y \Psi_z \cdot \hat{H}_x \Psi_x + \Psi_z \Psi_x \cdot \hat{H}_y \Psi_y + \Psi_x \Psi_y \cdot \hat{H}_z \Psi_z = E \Psi_x \Psi_y \Psi_z . \quad (\text{A.101})$$

Die Division durch $\Psi_x \Psi_y \Psi_z$ ergibt schließlich

$$\underbrace{\frac{\hat{H}_x \Psi_x}{\Psi_x}}_{=E_x} + \underbrace{\frac{\hat{H}_y \Psi_y}{\Psi_y}}_{=E_y} + \underbrace{\frac{\hat{H}_z \Psi_z}{\Psi_z}}_{=E_z} = E_x + E_y + E_z = E . \quad (\text{A.102})$$

Wie man sieht, vereinfacht sich die Lösung der partiellen (mehrdimensionalen) linearen Differentialgleichung durch die Separation in eindimensionale lineare Differentialgleichungen. Diese sind, jede für sich, leicht lösbar.

A.5 Lösung des Integrals $\int_0^\infty dr r^{N-1} e^{-r^2}$

Die Substitution $r^2 = x \Rightarrow r = x^{\frac{1}{2}}, dx/dr = 2r, dr = \frac{1}{2} \cdot x^{-\frac{1}{2}} dx$ liefert

$$\int_0^\infty r^{N-1} e^{-r^2} dr = \int_0^\infty \left(x^{\frac{1}{2}}\right)^{N-1} e^{-x} \cdot \frac{1}{2} x^{-\frac{1}{2}} \cdot dx \quad (\text{A.103})$$

$$= \frac{1}{2} \cdot \underbrace{\int_0^\infty x^{\frac{N}{2}-1} \cdot e^{-x} dx}_{\Gamma(1/2)} \quad (\text{A.104})$$

$$\int_0^\infty r^{N-1} e^{-r^2} dr = \frac{1}{2} \cdot \Gamma(N/2) . \quad (\text{A.105})$$

A.6 Integrale zu den Abschnitten 18.4, 18.6 und 19.5

Lösung des Integrals $\int_0^\infty dx x^3 \frac{1}{e^x - 1} = \int_0^\infty dx x^3 \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} :$

Weil $0 < x \Rightarrow 0 < e^{-x} = q < 1$ gilt, können wir $e^{-x}/(1 - e^{-x}) = q/(1 - q)$ in die folgende unendliche geometrische Reihe überführen:

$$\frac{q}{1 - q} + 1 = \frac{1}{1 - q} = \sum_{n=0}^\infty q^n \Rightarrow \quad (\text{A.106})$$

$$\frac{q}{1 - q} = \sum_{n=1}^\infty q^n \Rightarrow \quad (\text{A.107})$$

$$\frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \sum_{n=1}^\infty (e^{-x})^n = \sum_{n=1}^\infty e^{-nx} . \quad (\text{A.108})$$

Jetzt setzen wir diese unendliche geometrische Reihe in das Integral ein und erhalten

$$\int_0^{\infty} dx x^3 \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \int_0^{\infty} dx x^3 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx} = \sum_{n=1}^{\infty} \cdot \int_0^{\infty} dx x^3 \cdot e^{-nx}. \quad (\text{A.109})$$

Die Substitution von $nx = y \Leftrightarrow x = y/n$, $dx = \frac{1}{n} dy$ liefert

$$\sum_{n=1}^{\infty} \cdot \int_0^{\infty} dx x^3 \cdot e^{-nx} = \sum_{n=1}^{\infty} \cdot \int_0^{\infty} \frac{1}{n} dy \frac{y^3}{n^3} \cdot e^{-y} \quad (\text{A.110})$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} \cdot \underbrace{\int_0^{\infty} dy y^3 \cdot e^{-y}}_{=3!=6} = 6 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4}, \quad (\text{A.111})$$

wobei wir die Γ -Integralfunktion (4.1), also

$$\Gamma(N + 1) = \int_0^{\infty} dy e^{-y} y^N = N! \quad (\text{A.112})$$

verwendet haben. Für die unendliche Reihe findet man⁵

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90}. \quad (\text{A.113})$$

Die gesuchte Lösung des Integrals ist damit

$$\boxed{\int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}}. \quad (\text{A.114})$$

Lösung des Integrals $\int_0^{\infty} dx x^2 \ln(1 - e^{-x})$

durch partielle Integration mit $x^2 = u'$ und $\ln(1 - e^{-x}) = v$:

$$\int_0^{\infty} dx x^2 \ln(1 - e^{-x}) = \underbrace{\frac{1}{3} x^3 \ln(1 - e^{-x})}_{=0} \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} dx \frac{1}{3} x^3 \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} \quad (\text{A.115})$$

$$= -\frac{1}{3} \int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = -\frac{1}{3} \frac{\pi^4}{15}, \quad (\text{A.116})$$

⁵Siehe z. B. Bronstein, Semendjajew, Musiol, Mühlig, Taschenbuch der Mathematik, Verlag Harri Deutsch, Abschnitt 7.2.4.1 Summenwerte einiger Reihen mit konstanten Gliedern.

$$\boxed{\int_0^{\infty} dx x^2 \ln(1 - e^{-x}) = -\frac{\pi^4}{45}} \quad (\text{A.117})$$

Gezeigt wird jetzt $\frac{1}{3} x^3 \ln(1 - e^{-x}) \Big|_0^{\infty} = 0$ bzw.

$$\lim_{\substack{x \rightarrow 0 \\ x \rightarrow \infty}} \frac{1}{3} x^3 \ln(1 - e^{-x}) = \lim_{\substack{x \rightarrow 0 \\ x \rightarrow \infty}} \ln(1 - e^{-x})^{x^3/3} = 0 \quad \Rightarrow \quad (\text{A.118})$$

$$\lim_{\substack{x \rightarrow 0 \\ x \rightarrow \infty}} e^{\frac{1}{3} x^3 \ln(1 - e^{-x})} = \lim_{\substack{x \rightarrow 0 \\ x \rightarrow \infty}} (1 - e^{-x})^{x^3/3} = \lim_{\substack{x \rightarrow 0 \\ x \rightarrow \infty}} \left(1 - \frac{1}{e^x}\right)^{x^3/3} = 1. \quad (\text{A.119})$$

- $x \rightarrow 0$:

Aus (A.119) folgt

$$\lim_{x \rightarrow 0} \left(1 - \frac{1}{e^x}\right)^{x^3/3} = \frac{\lim_{x \rightarrow 0} (e^x - 1)^{x^3/3}}{\lim_{x \rightarrow 0} e^{x \cdot x^3/3}} = \frac{\lim_{x \rightarrow 0} (e^x - 1)^{x^3/3}}{1} = 1, \quad (\text{A.120})$$

weil $|x^3/3|$ nahe $x = 0$ stets kleiner ist als $|e^x - 1|$ (s. Abb. A.4).

- $x \rightarrow \infty$:

Es ist

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{1}{e^x}\right)^{x^3/3} = 1, \quad (\text{A.121})$$

weil e^x schneller gegen ∞ geht als $x^3/3$ und damit $1/e^x$ schneller gegen 0 geht als $x^3/3$ gegen ∞ (s. Abb. A.5).

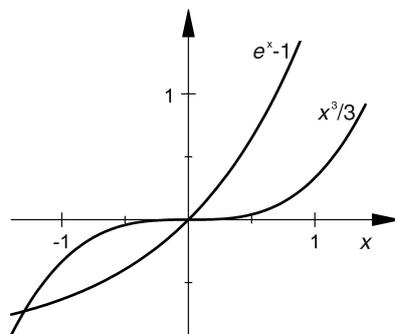


Abb. A.4 Wie man sieht, ist der Betrag der Funktionswerte von $x^3/3$ nahe $x = 0$ kleiner als der Betrag der Funktionswerte von $e^x - 1$.

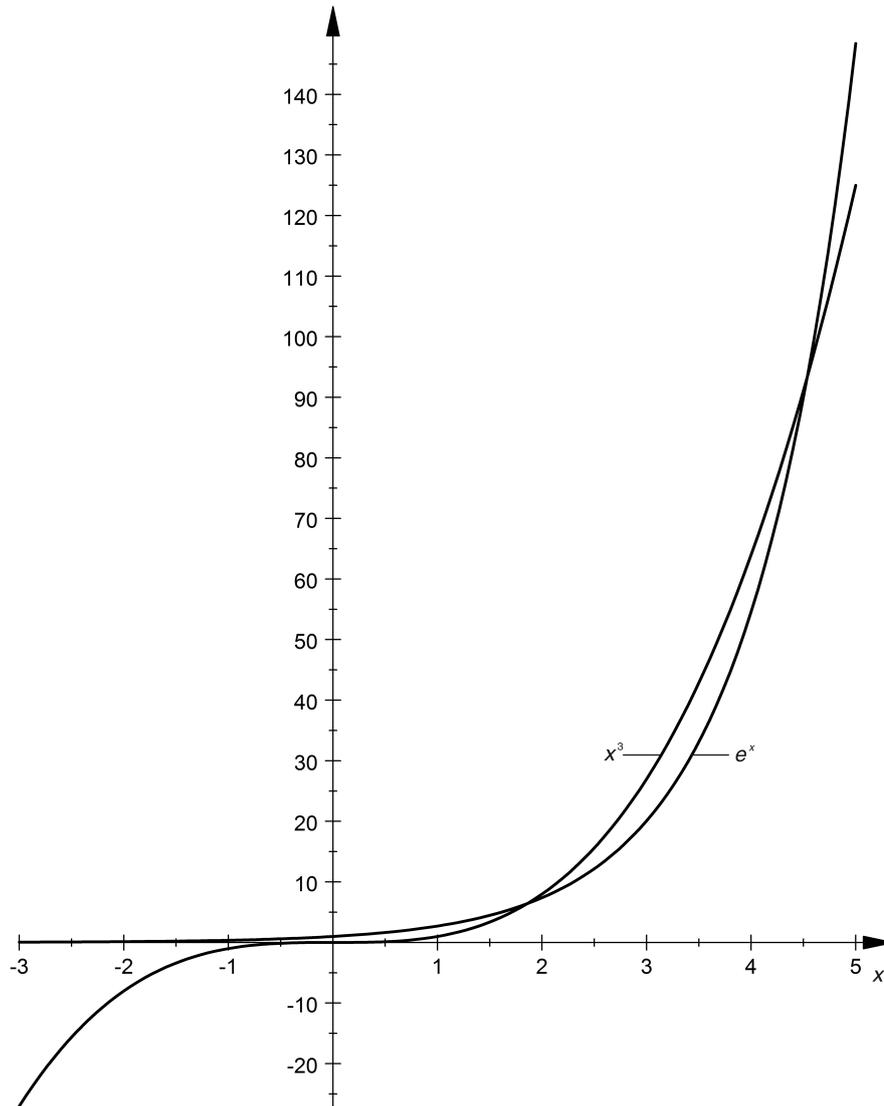
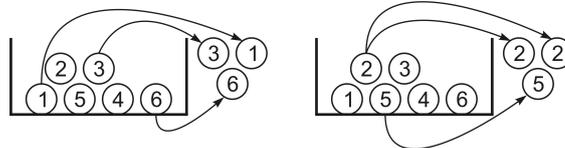


Abb. A.5 Die Exponentialfunktionen e^x aber auch $e^x - 1$ gehen schneller gegen unendlich als die Potenzfunktionen x^3 und erst recht schneller als $x^3/3$.

A.7 Kombinationen mit Wiederholung

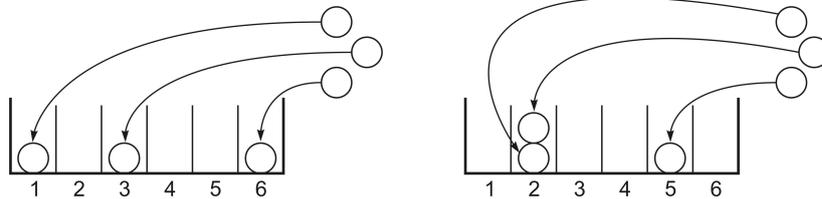
(Vollständig zitiert aus: http://www.dieter-heidorn.de/Mathematik/S4/Kap3_Kombinatorik/K3_4_Kombinationen/K3_4_Kombinationen.html)

Eine Urne enthält 6 nummerierte Kugeln. Es werden 3 Kugeln mit Zurücklegen gezogen; die Reihenfolge wird nicht berücksichtigt. Die Abbildung zeigt zwei mögliche Ergebnisse dieses Zufallsexperiments. Ein Pfeil verbindet eine Kugel in der Urne mit einer Kugel außerhalb der Urne, wenn diese Kugel gezogen wurde.



Die Umkehrung der Pfeilrichtungen lässt sich als eine Umkehrung des Urnenmodells deuten:

3 nicht unterscheidbare Kugeln sind irgendwie auf 6 Urnen zu verteilen. (Die Nicht-Unterscheidbarkeit entspricht der Nicht-Berücksichtigung der Reihenfolge bei obigem Ziehen der Kugeln.)



Zur Beschreibung der möglichen Verteilungen wird folgende Darstellungsweise gewählt:

Für eine Kugel wird eine „0“ geschrieben, für eine Trennwand zwischen zwei Urnen wird eine „1“ notiert. Die in der Abbildung dargestellten Verteilungen lauten in dieser Schreibweise:

$$0\ 1\ 1\ 0\ 1\ 1\ 1\ 0 \quad \text{bzw.} \quad 1\ 0\ 0\ 1\ 1\ 1\ 0\ 1.$$

Eine Verteilung wird also durch 8-Tupel erfasst, dessen Stellen jeweils mit 3 Nullen und 5 Einsen belegt sind.

Zunächst gibt es genau $8!$ verschiedene Möglichkeiten, die 8 Plätze mit 8 verschiedenen Objekten zu belegen. Nun sind die 3 Nullen aber nicht unterscheidbar; alle Belegungen, die durch Vertauschen der 3 Nullen untereinander entstehen, stellen dasselbe 8-Tupel dar; dies sind jeweils $3!$ verschiedene Möglichkeiten.

Auch die 5 Einsen sind nicht unterscheidbar; alle Belegungen, die durch Vertauschen der 5 Einsen untereinander entstehen, stellen ebenfalls dasselbe 8-Tupel dar; dies sind jeweils $5!$ verschiedene Möglichkeiten.

Somit gibt es insgesamt

$$\frac{8!}{3! 5!} = \frac{6 \cdot 7 \cdot 8}{1 \cdot 2 \cdot 3} = 56$$

verschiedene Belegungen der 8 Stellen mit 3 Nullen und 5 Einsen.

In Verallgemeinerung dieses Beispiels wird eine Urne mit n Kugeln betrachtet. Es werden k Kugeln mit Zurücklegen gezogen und die Reihenfolge wird nicht berücksichtigt. Die Umkehrung lautet: Es sollen k nicht unterscheidbare Kugeln irgendwie auf n Urnen verteilt werden.

Die möglichen Verteilungen sind in der oben beschriebenen Darstellung $(k + n - 1)$ -Tupel, deren Stellen mit k Nullen und $n - 1$ Einsen zu belegen sind. Die Gesamtzahl der möglichen Verteilungen ist dann

$$\frac{(k + n - 1)!}{k! (n - 1)!}.$$

Die Anzahl K_{mW} der k -Kombinationen mit Wiederholung aus einer Menge mit n Elementen beträgt

$$K_{mW} = \binom{n + k - 1}{k}.$$