
Physik IV

Atome, Moleküle, Wärmestatistik

Vorlesungsskript zur Vorlesung im SS 2003

Prof. Dr. Rudolf Gross

Walther-Meissner-Institut
Bayerische Akademie der Wissenschaften
und
Lehrstuhl für Technische Physik (E23)
Technische Universität München

Walther-Meissner-Strasse 8
D-85748 Garching
Rudolf.Gross@wmi.badw.de

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	xiii
I Physik der Atome und Moleküle	1
1 Einführung in die Quantenphysik	3
1.1 Der Welle-Teilchen Dualismus	4
1.1.1 Dualismus des Lichtes	4
1.1.2 Dualismus der Materie	6
1.2 Materiewellen und Wellenfunktionen	10
1.2.1 Wellenpakete	11
1.2.2 Die Heisenbergsche Unschärferelation	13
1.2.3 Messprozess und Observable	17
1.2.4 Dispersion von Materiewellen	17
1.2.5 Gegenüberstellung Quantenphysik – klassische Physik	19
1.3 Grundlagen der Quantenmechanik	22
1.3.1 Schrödinger-Gleichung und Materiewellen	22
1.3.2 Operatoren	29
1.3.3 Erwartungswerte	33
1.3.4 Eigenwerte und Eigenfunktionen	34
1.3.5 Zulässige Operatoren	36
1.3.6 Vertiefungsthema: Quantenmechanische Bewegungsgleichung	37
1.3.7 Vertiefungsthema: Vertauschungsrelationen und Heisenbergsche Unschärferelation	38
1.3.8 Anwendungen	40
1.4 Ununterscheidbarkeit	41
1.5 Fermionen und Bosonen	45

1.5.1	Der Spin von Quantenteilchen	45
1.5.2	Quantenteilchen mit ganz- und halbzahligem Spin	46
1.6	Austauschsymmetrie und Pauli-Verbot	48
1.6.1	Die Austauschsymmetrie	48
1.6.2	Das Pauli-Verbot	50
1.7	Vertiefungsthema: Zur Axiomatik der Quantenmechanik	52
2	Aufbau der Atome	57
2.1	Historisches	58
2.2	Experimenteller Nachweis der Existenz von Atomen	59
2.3	Größe, Masse und elektrischer Aufbau von Atomen	63
2.3.1	Größe von Atomen	63
2.3.2	Der elektrische Aufbau von Atomen	64
2.3.3	Bestimmung der Atommasse	65
2.4	Die Struktur von Atomen	69
2.4.1	Geschichtliche Entwicklung	69
2.4.2	Grundlagen zu Streuexperimenten	71
3	Das Einelektronenatom	81
3.1	Experimentelle Grundlagen	82
3.1.1	Spektralanalyse	82
3.1.2	Anregung von Atomen	83
3.1.3	Das Spektrum des Wasserstoffs	84
3.2	Das Bohrsche Atommodell	88
3.3	Die Schrödinger-Gleichung für Einelektronenatome	94
3.3.1	Schwerpunkt- und Relativbewegung	94
3.3.2	Teilchen im kugelsymmetrischen Potenzial	96
3.3.3	Winkelabhängigkeit	98
3.3.4	Der Drehimpuls	106
3.3.5	Die Radialabhängigkeit	113
3.3.6	Quantenzahlen	119
3.3.7	Aufenthaltswahrscheinlichkeiten	122
3.4	Der Elektronenspin	125
3.4.1	Experimentelle Fakten	125
3.4.2	Vertiefungsthema: Theoretische Beschreibung des Spins	127

4	Das Wasserstoffatom	135
4.1	Experimentelle Befunde	136
4.2	Relativistische Korrektur der Energieniveaus	137
4.3	Die Spin-Bahn-Kopplung: Feinstruktur	139
4.3.1	Der Spin-Bahn-Kopplungsterm	139
4.3.2	Der Gesamtdrehimpuls	141
4.3.3	Energieniveaus des Wasserstoffatoms bei Spin-Bahn-Kopplung	143
4.3.4	Die Feinstruktur beim Wasserstoffatom	145
4.4	Die Lamb-Shift	148
4.5	Die Hyperfeinstruktur	154
4.6	Das Wasserstoffatom im Magnetfeld: Normaler Zeeman-Effekt	159
4.6.1	Klassisches Teilchen im Magnetfeld	159
4.6.2	Vertiefungsthema: Quantenmechanische Beschreibung	165
4.7	Anomaler Zeeman- und Paschen-Back-Effekt	168
4.7.1	Der anomale Zeeman-Effekt	168
4.7.2	Der Paschen-Back-Effekt	172
4.8	Der Stark-Effekt	175
4.9	Vollständiges Termschema des Wasserstoffatoms	176
4.10	Vertiefungsthemen	178
4.10.1	Das Modell des Elektrons	178
4.10.2	Vertiefungsthema: Das Korrespondenzprinzip	180
5	Wasserstoffähnliche Systeme	185
5.1	He^+ , Li^{++} und Be^{+++}	186
5.2	Die schweren Wasserstoffisotope	187
5.3	Rydbergatome	188
5.4	Exotische Atome	191
5.4.1	Myonische Atome	191
5.4.2	Anti-Wasserstoff	193
5.4.3	Positronium	194
5.5	Quarkonium	196
5.6	Exzitonen	196

6	Übergänge zwischen Energieniveaus	199
6.1	Übergangswahrscheinlichkeiten	200
6.1.1	Spontane und stimulierte Übergänge	200
6.2	Lebensdauer angeregter Zustände	205
6.3	Linienbreiten von Spektrallinien	208
6.3.1	Natürliche Linienbreite	209
6.3.2	Dopplerverbreiterung	211
6.3.3	Stoßverbreiterung	213
6.4	Übergangsmatrixelemente	217
6.4.1	Parität	219
6.4.2	Auswahlregeln	221
6.4.3	Auswahlregeln für die Bahndrehimpulsquantenzahl – Paritätsauswahlregeln . . .	222
6.4.4	Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl	223
6.4.5	Auswahlregeln für die Spinquantenzahl	227
6.4.6	Stärke des Dipolübergangs	228
6.4.7	Vertiefungsthema: Multipol-Übergänge höherer Ordnung	232
6.4.8	Vertiefungsthema: Zwei-Photonen-Übergänge	232
6.4.9	Vertiefungsthema: Spektrales Lochbrennen	234
7	Mehrelektronenatome	237
7.1	Das Heliumatom	238
7.1.1	Die Zentralfeldnäherung	239
7.1.2	Symmetrie der Wellenfunktion	243
7.2	Numerische Methoden und Näherungsverfahren	249
7.2.1	Das Modell unabhängiger Elektronen	249
7.2.2	Das Hartree-Verfahren	250
7.3	Der Gesamtdrehimpuls	252
7.3.1	Die L-S - oder Russel-Saunders-Kopplung	252
7.3.2	Die j-j -Kopplung	253
7.3.3	Termschema bei L-S-Kopplung	255
7.3.4	Beispiele für Drehimpulskopplungen und Termschemata	256
7.4	Der Grundzustand des Vielelektronenatoms – Hundzsche Regeln	258

7.5	Vertiefungsthema: Atomarer Magnetismus	261
7.6	Die Elektronenstruktur von Vielelektronenatomen	262
7.6.1	Schalen und Unterschalen	263
7.6.2	Aufbau der Atomhülle mit zunehmender Kernladungszahl	265
7.6.3	Das Periodensystem der Elemente	270
7.7	Spektren der Mehrelektronenatomen	273
7.7.1	Termschema des Heliumatoms	273
7.7.2	Alkalimetalle	275
7.7.3	Erdalkalimetalle	278
8	Angeregte Atomzustände	281
8.1	Einfachanregungen	283
8.1.1	Anregung und Rekombination durch Stoßprozesse	284
8.2	Komplexere Anregungsprozesse	286
8.2.1	Anregung mehrerer Elektronen – Autoionisation	286
8.2.2	Innerschalenanregungen	287
8.3	Röntgenstrahlung	289
8.3.1	Erzeugung von Röntgenstrahlung	290
8.3.2	Das Röntgenspektrum	292
8.3.3	Die Feinstruktur der Röntgenlinien	301
8.3.4	Vertiefungsthema: Streuung und Absorption von Röntgenstrahlung	303
8.3.5	Vertiefungsthema: Röntgenfluoreszenz	307
8.3.6	Vertiefungsthema: Monochromatisierung von Röntgenstrahlung	308
9	Moleküle	313
9.1	Das Einelektronen-Molekül — H_2^+ -Molekülion	316
9.1.1	Die Schrödinger-Gleichung des Einelektronenmoleküls	316
9.1.2	Die adiabatische Näherung	317
9.1.3	Lösung der elektronischen Wellengleichung	318
9.2	Das Vielelektronen-Molekül — H_2 -Molekül	328
9.2.1	Die Molekülorbitalnäherung	328
9.2.2	Die Heitler-London Näherung	330

9.2.3	Vergleich der Näherungen	332
9.2.4	Die Molekülbindung	334
9.3	Elektronische Zustände zweiatomiger Moleküle	336
9.4	Die Kernbewegung	340
9.4.1	Der starre Rotator	340
9.4.2	Molekülschwingungen	343
II	Wärme-statistik	349
10	Grundlagen der Wärmelehre	351
10.1	Systeme, Phasen und Gleichgewicht	352
10.1.1	Systeme	352
10.1.2	Phasen	352
10.1.3	Gleichgewicht	353
10.2	Zustandsgrößen	355
10.2.1	Definitionen	355
10.2.2	Die Temperatur	357
10.2.3	Der Druck	357
10.2.4	Teilchenzahl, Stoffmenge und Avogadrozahl	358
10.2.5	Die Entropie	359
10.3	Die thermodynamischen Potenziale	360
10.3.1	Prinzip der maximalen Entropie und minimalen Energie	360
10.3.2	Innere Energie als Potenzial	360
10.3.3	Entropie als thermodynamisches Potenzial	361
10.3.4	Die freie Energie oder das Helmholtz-Potenzial	361
10.3.5	Die Enthalpie	362
10.3.6	Die freie Enthalpie oder das Gibbsche Potenzial	363
10.3.7	Die Maxwell-Relationen	364
10.3.8	Thermodynamische Stabilität	365
10.4	Die kinetische Gastheorie	367
10.4.1	Druck und Temperatur	367
10.4.2	Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung	368
10.4.3	Freiheitsgrade	369
10.4.4	Der Gleichverteilungssatz	370

10.5	Energieformen, Zustandsänderungen und Hauptsätze	371
10.5.1	Energieformen	371
10.5.2	Energieumwandlung	373
10.5.3	Die Wärmekapazität	374
10.5.4	Zustandsänderungen	375
11	Statistische Beschreibung	377
11.1	Grundbegriffe der Statistik	379
11.1.1	Wahrscheinlichkeiten	379
11.1.2	Mittelwert, Mittelwert der Abweichung, Schwankung	380
11.2	Phasenraum und Verteilungen	382
11.2.1	Mikro- und Makrozustände	382
11.2.2	Der Phasenraum	382
11.2.3	Verteilungen	383
11.3	Das Spin-1/2 System	386
11.3.1	Die Magnetisierung	387
11.3.2	Entartung der Zustände	388
11.3.3	Statistische Eigenschaften der Magnetisierung	390
11.3.4	Die Gauß-Verteilung für große N	392
11.3.5	Die Energie des Spin-1/2-Systems	393
11.4	Grundlegende Annahmen der Wärmephysik	394
11.4.1	Zeitmittel und Scharmittel	396
11.5	Systeme in thermischem Kontakt	399
11.6	Entropie, Temperatur und chemisches Potenzial	406
11.6.1	Entropie	406
11.6.2	Statistische Definition der Temperatur	408
11.6.3	Statistische Definition des chemischen Potenzials	408
11.6.4	Der 3. Hauptsatz	409
11.6.5	Der 2. Hauptsatz	409
11.6.6	Wärmefluss	410
11.6.7	Teilchenfluss	411
11.6.8	Zusammenhang zwischen statistischen und thermodynamischen Größen	412
11.7	Der Zeitpfeil	415
11.8	Magnetische Kühlung	416

12 Verteilungsfunktionen	423
12.1 Repräsentative Ensemble	424
12.1.1 Abgeschlossenes System	424
12.1.2 System in Kontakt mit einem Wärmereservoir	424
12.1.3 System in Kontakt mit einem Wärme- und Teilchenreservoir	425
12.2 Gibbs- und Boltzmann-Faktoren	426
12.2.1 Der Gibbs-Faktor	428
12.2.2 Der Boltzmann-Faktor	428
12.3 Zustandssummen und Mittelwerte	431
12.3.1 Große Zustandssumme	431
12.3.2 Mittelwerte	431
12.3.3 Zustandssumme	433
12.3.4 Verteilungsfunktionen und ihre Eigenschaften	436
12.4 Anwendungen der Verteilungsfunktionen	438
12.4.1 Das ideale einatomige Gas	438
12.4.2 Gültigkeit der klassischen Näherung	441
12.4.3 Der Gleichverteilungssatz	442
12.5 Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung	446
12.5.1 Verteilung des Geschwindigkeitsbetrages	448
12.5.2 Verteilung einer Geschwindigkeitskomponente	451
12.5.3 Die barometrische Höhenformel	453
12.5.4 Thermalisierung	454
13 Quantenstatistik	461
13.1 Identische Teilchen	462
13.1.1 Klassischer Fall: Maxwell-Boltzmann-Statistik	462
13.1.2 Quantenmechanischer Fall	462
13.2 Die quantenmechanischen Verteilungsfunktionen	465
13.2.1 Quantenstatistische Beschreibung	465
13.2.2 Photonen-Statistik	468
13.2.3 Die Fermi-Dirac-Statistik	469
13.2.4 Die Bose-Einstein-Statistik	472
13.2.5 Quantenstatistik im klassischen Grenzfall	473
13.3 Die Zustandsdichte	477

13.3.1	Das freie Elektronengas	480
13.3.2	Das Photonengas	484
13.4	Vertiefungsthema:	
	Die Bose-Einstein Kondensation	487
13.4.1	Historische Entwicklung	487
13.4.2	Temperatur der Bose-Einstein Kondensation	488
13.4.3	Realisierung eines Bose-Einstein Kondensats	494
13.4.4	Beobachtung der Bose-Einstein Kondensation	498
13.4.5	Atomlaser und Kohärenz	500
III	Anhang	505
A	Rutherfordsche Streuformel	507
B	Krummlinige Koordinaten	512
C	\hat{L}_i, \hat{L}^2 in Kugelkoordinaten	518
D	Vertauschungsrelationen \hat{L}_i, \hat{L}^2	520
E	Heliumatom	522
F	Literatur	525
G	SI-Einheiten	527
G.1	Geschichte des SI Systems	527
G.2	Die SI Basiseinheiten	529
G.3	Einige von den SI Einheiten abgeleitete Einheiten	530
G.4	Vorsätze	532
G.5	Abgeleitete Einheiten und Umrechnungsfaktoren	533
H	Physikalische Konstanten	537

Kapitel 11

Statistische Beschreibung

Wir haben in Teil I Atome und Moleküle als isolierte quantenmechanische Systeme betrachtet. Den physikalischen Zustand solcher Systeme konnten wir durch eine Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung beschreiben.¹ Die Beschreibung ist in diesem quantenmechanischen Sinne statistischer Natur. Allerdings ist unsere Kenntnis des Systems durch Angabe des Zustandsvektors komplett.² Die Schrödinger-Gleichung erlaubt es, die weitere Entwicklung des Systems deterministisch vorauszusagen.

Es ist mit modernen experimentellen Methoden (z.B. mit Atomfallen) durchaus möglich, einzelne Atome oder Moleküle zu untersuchen. Selbst in diesen Fällen ist das Atom aber nicht isoliert, sondern über das Strahlungsfeld an die Umgebung angekoppelt. Im Allgemeinen haben wir es mit komplexeren Systemen wie Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern zu tun, deren makroskopische Eigenschaften wir aus den atomaren Zuständen ableiten wollen. Wenn wir eine große Zahl von Atomen oder Molekülen betrachten (z.B. $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ Atome in einem Mol eines Gases), wird die Angabe des quantenmechanischen Zustandsvektors sehr schnell unpraktikabel und durch die angesprochene Ankopplung an äußere, fluktuierende Felder sogar prinzipiell unmöglich. Wir hatten dies schon bei der Diskussion der spontanen Emission festgestellt. Jedes Atom, welches sich in einem "stationären", angeregten Zustand befindet, wird auf Grund der Vakuumfluktuationen früher oder später in den Grundzustand zurückkehren. Wir müssen deshalb einen Formalismus erarbeiten, der es uns erlaubt, *ein makroskopisches System vieler Teilchen ohne Kenntnis der mikroskopischen Details zu beschreiben*. Dabei wird der Besetzungswahrscheinlichkeit der quantenmechanischen Zustände eine zentrale Rolle zukommen.³

Historisch betrachtet haben zwei Arbeiten die Entwicklung der Physik der Wärme wesentlich beeinflusst. Im Jahr 1901 schrieb **Max Planck**⁴ seinen bedeutenden Artikel zur Energieverteilung bei der Wärmestrahlung eines schwarzen Strahlers. Sein Artikel führte zur Theorie der Quanten, woraus sich die Quantenmechanik entwickelte. Im selben Jahr schrieb **J. W. Gibbs** eine Abhandlung mit dem Titel *Elementary Principles in Statistical Mechanics*.⁵ Diese Abhandlung bildete das Fundament der statistischen Beschreibung der Thermodynamik auf der Basis der klassischen Physik. Heute wissen wir, dass man bei der Beschreibung der Physik der Wärme besser vom quantenmechanischen Standpunkt ausgeht,

¹Dabei handelt es sich im Allgemeinen um Mehrteilchensysteme. So bezieht sich die quantenmechanische Wellenfunktion im Falle der Mehrelektronenatome auf die Gesamtheit der Elektronen. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Elektronen am Ort \mathbf{r}_1 und ein weiteres am Ort \mathbf{r}_2 zu finden.

²Zumindest nach der derzeit akzeptierten Interpretation der Quantenmechanik.

³Die mathematischen Ausdrücke für die Besetzungswahrscheinlichkeiten werden wir über eine kurze Einführung in die statistische Quantenmechanik explizit herleiten. Dabei muss allerdings die Diskussion in weiten Teilen oberflächlich bleiben. Eine ausführliche Diskussion folgt dann später in den Theorievorlesungen zur statistischen Physik.

⁴M. Planck, *Annalen der Physik* **4**, 553 (1901).

⁵J. W. Gibbs, *Elementary principles in statistical mechanics developed with especial reference to the rational formulation of thermodynamics*, Dover paperback S. 707, Yale University Press (1902).

als von dem der klassischen Physik, der Gibbs zur Verfügung stand. Überträgt man die Gibbsschen Annahmen in die Sprache der Quantenmechanik, so erhält man eine klare und einfache Darstellung der physikalischen Grundlagen der Thermodynamik und der statistischen Mechanik. Bei der Übertragung nützt man im Wesentlichen nur eine einzige Vorstellung der Quantenmechanik aus, nämlich die eines *stationären Zustandes*⁶ eines Systems von Teilchen. Wir werden sehen, dass, wenn es uns möglich ist, die stationären Zustände, in denen sich ein System befinden kann, zu zählen, wir die Entropie des Systems kennen, da die Entropie der Logarithmus der Anzahl der möglichen Zustände ist. Aus der Entropie erhalten wir dann die Temperatur, den Druck, das chemische Potenzial, das magnetische Moment und andere thermodynamische Größen. Wir sehen also, dass das Hauptproblem, mit dem wir konfrontiert werden, darin besteht, die stationären Zustände abzuzählen. Um es mit den Worten von **David L. Goodstein**⁷ zu formulieren *“The job of statistical mechanics is basically to count — or, more realistically, to find ways to avoid counting — the number of equally probable ways in which a system may divide up its energy.”*

Die Systeme, die wir im Folgenden betrachten werden, sind Systeme aus sehr vielen Teilchen. Jeder stationäre Quantenzustand hat eine bestimmte Energie, aber es kann auch vorkommen, dass verschiedene Zustände gleiche oder fast gleiche Energien besitzen. Wir werden deshalb den Begriff der *Entartung eines Energieniveaus* benutzen, der angibt, wie viele Quantenzustände einer bestimmten Energie oder in einem sehr engen Energieintervall vorliegen. In der Praxis hängt die Definition der Entartung eines Energieniveaus von der experimentell zur Verfügung stehenden Auflösung ab. Da die Quantenzustände, die wir im Folgenden betrachten wollen, alle stationär sein sollen, lassen wird die das Wort stationär künftig einfach weg.

Wir haben oben bereits erwähnt, dass bei der Beschreibung eines makroskopischen Systems vieler Teilchen ohne Kenntnis seiner mikroskopischen Details der Besetzungswahrscheinlichkeit der quantenmechanischen Zustände eine zentrale Rolle zukommt. Um die Besetzungswahrscheinlichkeiten zu bestimmen, bedarf es statistischer Werkzeuge. Insbesondere müssen wir die Begriffe Entropie und Temperatur einführen. Dies geschieht am besten an Hand einfacher Modellsysteme. Wir wollen im Folgenden die grundlegenden Konzepte der statistischen Physik an Hand eines Spinmodellsystems erarbeiten.⁸

Der Ausgangspunkt der statistischen Physik war sicherlich die kinetische Gastheorie. Sie beschäftigte sich mit der Berechnung von Mittelwerten (z.B. $\langle v^2 \rangle$) und deren Schwankungen sowie mit der Vorhersage des Gleichgewichtszustandes. Mit Hilfe der kinetischen Gastheorie fanden die Aussagen der phänomenologischen Thermodynamik eine mikroskopische Bestätigung. Heute reicht die Bedeutung der statistischen Physik weit über die Wärmelehre hinaus. Sie erstreckt sich von der Analyse der Finanzmärkte bis zur Bereitstellung neuer Berechnungsmethoden für komplizierte mathematische Probleme. Als Beispiele seien hier die Renormierungsgruppenanalyse und die Monte-Carlo-Methoden genannt.

⁶Wir haben in Teil I gelernt, dass die Vorstellung eines stationären Zustands ursprünglich von **Niels Bohr** stammt. Ein stationärer Zustand zeichnet sich dadurch aus, dass die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen in einem bestimmten Volumenelement zu finden, zeitlich konstant ist.

⁷D. L. Goodstein, *States of Matter*, Dover Publications, Inc., New York (1985).

⁸siehe hierzu auch Ch. Kittel und H. Krömer: *Physik der Wärme*, Oldenbourg Verlag München (1999).

11.1 Grundbegriffe der Statistik

11.1.1 Wahrscheinlichkeiten

Beispiel: Spielwürfel

Wir betrachten N Würfel, die gleichzeitig geworfen werden sollen. Dann kann die Augenzahl m zwischen N und $6N$ liegen, wobei die Augenzahlen N und $6N$ genau einmal realisiert werden. Alle dazwischen liegenden Augenzahlen m können dagegen wegen der größeren Kombinationsmöglichkeiten häufiger vorkommen. Da die Summe aller Wahrscheinlichkeiten $p(m)$ eine Augenzahl m zu erzielen

$$\sum_{m=N}^{6N} p(m) = 1 \quad (11.1.1)$$

sein muss, muss für die Wahrscheinlichkeit

$$p(m) = \frac{n(m)}{\sum_{m=N}^{6N} g(m)} \quad (11.1.2)$$

gelten. Hierbei ist $g(m)$ die Anzahl der Kombinationsmöglichkeiten für die Realisierung der Augenzahl m .

Als Beispiel betrachten wir nur zwei Würfel ($N = 2$) (siehe Abb. 11.1). In diesem Fall ist $\sum_{m=2}^{12} n(m) = 36$ und damit z.B. $p(2) = 1/36$, $p(3) = 2/36$, $p(4) = 3/36$, $p(5) = 4/36$, $p(6) = 5/36$, $p(7) = 6/36$ usw..

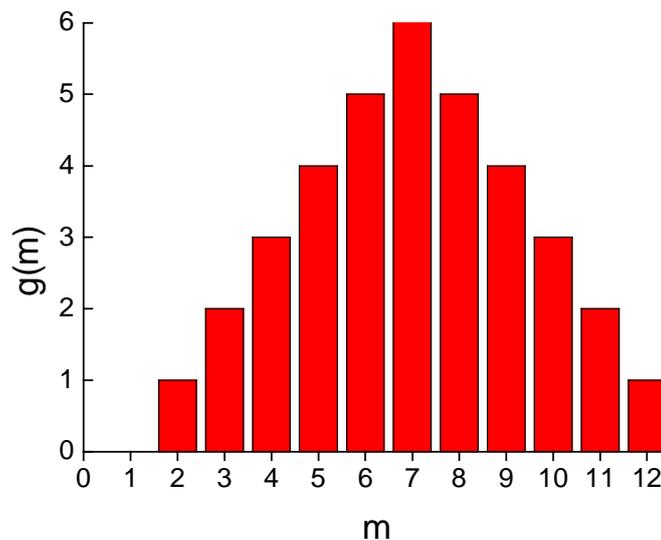


Abbildung 11.1: Anzahl der Kombinationsmöglichkeiten $g(m)$ zur Realisierung der Augenzahl m beim Wurf mit zwei Würfeln.

Beispiel: N Teilchen in N Zellen

Wir betrachten als nächstes N unterscheidbare Teilchen, die auf N Zellen verteilt werden sollen, so dass jede Zelle genau ein Teilchen enthält. Es gibt dafür genau

$$g = N! \quad (11.1.3)$$

Möglichkeiten, wobei N -Fakultät durch

$$N! = \prod_{i=1}^N i$$

definiert ist. Für große N ist $N!$ eine unhandlich große Zahl und man kann zu ihrer Berechnung die *Stirlingsche Näherungsformel*⁹

$$\ln N! = \sum_{i=1}^N \ln i \simeq \int_1^N \ln x \, dx \simeq N \ln N - N. \quad (11.1.4)$$

Zahlenbeispiel: Für $N = N_A = 6.23 \times 10^{23}$ gilt z.B. $\ln N \simeq 55$ und damit $\ln N! \simeq N \ln N$ oder $N! \simeq N^N$.

Sind von N Teilchen p ununterscheidbar, so gibt es nur

$$g = \frac{N!}{p!} \quad (11.1.5)$$

Möglichkeiten, die Teilchen auf die N Zellen zu verteilen.

11.1.2 Mittelwert, Mittelwert der Abweichung, Schwankung

Will man die mittlere Augenzahl nach N -maligem Würfeln oder bei einmaligem Würfeln mit N Würfeln ermitteln, so summiert man einfach die gewürfelten Augenzahlen auf und teilt sie durch die Zahl N der Würfelvorgänge oder Würfel. Überträgt man diese Vorgehensweise für die Mittelwertbildung auf eine System von mikroskopischen Teilchen, so hilft uns diese Definition des Mittelwerts oft nicht weiter. Will man z.B. den Mittelwert der Geschwindigkeit bestimmen, so scheitert dies daran, dass man die einzelnen Geschwindigkeiten der Teilchen gar nicht kennt. Es ist deshalb zweckmäßiger, den Mittelwert $\langle A \rangle$ einer Größe A über die Wahrscheinlichkeiten $p(m)$ zu berechnen. Dabei ist $p(m)$ als die Wahrscheinlichkeit definiert, einen Wert $A(m)$ der Größe A zu finden. Auf unser Beispiel mit dem Würfel übertragen bedeutet also z.B. $p(5)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, die Augenzahl 5 zu würfeln.

Wir überlegen uns nun, welche Mittelwert $\langle A \rangle$ wir erhalten, wenn wir sehr oft messen und den *Mittelwert* bilden. Wir erhalten

⁹ Diese Näherungsformel wird in den meisten mathematischen Formelsammlungen bzw. in den meisten Büchern über höhere Mathematik abgeleitet.

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{m=1}^M A(m)p(m)}{\sum_{m=1}^M p(m)} = \sum_{m=1}^M A(m)p(m) , \quad (11.1.6)$$

da $\sum_{m=1}^M p(m) = 1$. Hierbei ist auf den Würfel bezogen $M = 6$ die Zahl der möglichen Werte von A . Wir summieren jetzt also nicht mehr über eine große Zahl von Einzelmessungen auf (z.B. Würfelvorgängen), sondern nur noch über alle möglichen Messergebnisse (z.B. mögliche Augenzahlen), wobei wir mit deren Wahrscheinlichkeiten wichten müssen.

Wir wollen anhand unseres einfachen Beispiels noch zwei weitere wichtige statistische Größen in Erinnerung rufen, die aus der Fehlerrechnung bekannt sind. Als erstes betrachten wir den Mittelwert der Abweichungen

$$\begin{aligned} \langle A - \langle A \rangle \rangle &= \sum_m p(m)(A(m) - \langle A \rangle) = \sum_m p(m)A(m) - \langle A \rangle \sum_m p(m) \\ &= \langle A \rangle - \langle A \rangle = 0 . \end{aligned} \quad (11.1.7)$$

Der Mittelwert der Abweichungen verschwindet, weil positive und negative Abweichungen sich aufheben.

Wir wollen weiter die Schwankung betrachten. Darunter versteht man die Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung:

$$\Delta A = \sqrt{\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle} . \quad (11.1.8)$$

Sie verschwindet nicht, da die quadratische Abweichung stets positiv ist:

$$\begin{aligned} (\Delta A)^2 &= \sum_m P(m)(A(m) - \langle A \rangle)^2 = \sum_m P(m)A^2(m) - 2\langle A \rangle \sum_m P(m)A(m) + \langle A \rangle^2 \sum_m P(m) \\ &= \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 . \end{aligned} \quad (11.1.9)$$

Aus der Überlegung $(\Delta A)^2 > 0$ folgt eine wichtige Aussage der Statistik:

$$\langle A^2 \rangle \geq \langle A \rangle^2 . \quad (11.1.10)$$

Für das Würfelspiel erhält man $\langle A \rangle^2 \simeq 15$ und $\Delta A \simeq 1.7$.

11.2 Phasenraum und Verteilungen

11.2.1 Mikro- und Makrozustände

Wir betrachten als Beispiel ein ideales Gas, welches ein abgeschlossenes System darstellen soll. Seinen *Makrozustand* können wir durch Angabe der Zustandsgrößen (z.B. V, T, p) festlegen. Das System lässt sich aber auch beschreiben, indem wir die $6N$ Orts- und Impulskordinaten aller im System vorhandenen Teilchen zu jedem Zeitpunkt angeben. Diese definieren den *Mikrozustand* des Systems.

Wenn sich das System im thermischen Gleichgewicht befindet, so ändert sich sein Makrozustand zeitlich nicht. Trotzdem wird sich infolge der statistischen Teilchenbewegung der Mikrozustand des Systems ständig ändern. Dabei müssen allerdings bestimmte Randbedingungen erfüllt werden. Es muss gelten:

- die innere Energie $U = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2$ bleibt konstant,
- die Teilchenzahl N bleibt konstant und
- alle Ortskoordinaten liegen innerhalb des Volumens V .

Für reale Systeme ist N meist eine sehr große Zahl. Dann gehören zu einem einzigen Makrozustand offensichtlich sehr viele Mikrozustände.

11.2.2 Der Phasenraum

Um die große Zahl der Mikrozustände übersichtlicher behandeln zu können, führt man den Phasenraum ein. Darunter versteht man z.B. für ein freies Teilchen allgemein einen 6-dimensionalen Raum mit den Koordinaten x, y, z, p_x, p_y, p_z , also einen kombinierten Orts- und Impulsraum. Zu jedem Zeitpunkt ist jedes der N Teilchen eines Systems durch einen Punkt im Phasenraum dargestellt. Es existieren somit N Punkte im Phasenraum, die innerhalb des zulässigen Phasenvolumens liegen. Jedes Punktmuster im Phasenraum stellt einen speziellen Mikrozustand dar.

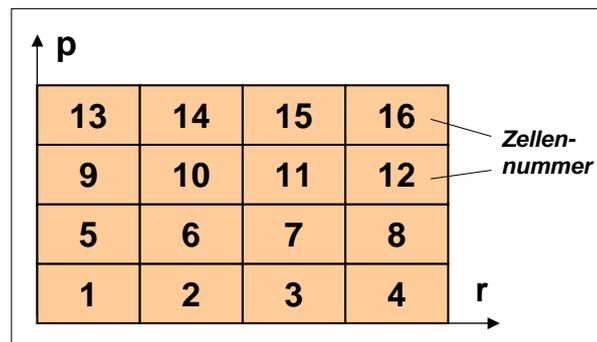


Abbildung 11.2: Einteilung des Phasenraumes in Zellen.

Zur einfachen Darstellung des 6-dimensionalen Phasenraumes benutzt man Orts- und Impulsvektoren \mathbf{r} und \mathbf{p} und reduziert somit den Phasenraum effektiv auf 2 Dimensionen (siehe Abb. 11.2). Um Wahrscheinlichkeitsaussagen machen zu können, müssen wir den Phasenraum in diskrete Volumenelemente. Dazu unterteilen wir die Koordinatenachsen in M Elemente und erhalten somit M^d Phasenraumelemente. Hierbei ist d die Dimension des Phasenraumes ($d = 6$ in dem diskutierten Fall). Damit man aus dieser

Zellenindex	i	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Teilchen - Nr.	k	3	18	9	2	1	4	10	12	23
		6		8	15	13	5		7	11
		16		21	22	19			24	
		20		17						
				14						
Besetzungszahl	n(i)	4	1	5	3	3	2	1	3	2

Tabelle 11.1: Beispiel einer Verteilung von Mikrozuständen auf verschiedenen Phasenraumzellen. Zu einer Verteilung gehört eine große Anzahl von Mikrozuständen.

Einteilung Vorteile ziehen kann, sollten in jedem Phasenraumelement mehrere Teilchen liegen. Das bedeutet, es muss

$$1 \ll M^d \ll N \quad (11.2.1)$$

gelten. Die so entstandenen *Phasenraumzellen* kennzeichnen wir durch einen Zellenindex i , der in unserem Beispiel in Abb. 11.2 von 1 bis 16 läuft.

Im Allgemeinen können Systemzustände klassischer Systeme mit $2f$ Koordinaten beschrieben werden und zwar durch f generalisierte Ortskoordinaten q_k und f generalisierte Impulse p_k , wobei f die Anzahl der Freiheitsgrade des Systems ist. Werden die q_k und p_k als kartesische Koordinaten aufgefasst, so spannen sie einen $2f$ dimensionalen Raum auf, den wir Phasenraum nennen.

11.2.3 Verteilungen

Jedem Mikrozustand entspricht eine bestimmte Verteilung der N Teilchen des Systems auf die Zellen des Phasenraumes. Wir werden später auch den Begriff *Klasse* statt den Begriff *Verteilung* verwenden. Für eine bestimmte Verteilung ist demnach die Zahl der Teilchen, die sich in den verschiedenen Zellen befinden, maßgebend. Auf diese Weise ist die Besetzungszahl $n(i)$ der Phasenraumzelle i definiert. Man kann diese Besetzungszahl auf die lokale Phasenraumdichte D zurückführen, welche durch

$$D(i) = \frac{n(i)}{\Gamma(i)} \quad (11.2.2)$$

gegeben ist. Hierbei ist $\Gamma(i)$ das Phasenraumvolumen der Zelle i .

Es ist wichtig, sich klarzumachen, dass die Anzahl der möglichen Mikrozustände sehr viel größer ist als die Zahl der Verteilungen. So ändert sich z.B. eine Verteilung beim Austausch von zwei Teilchen nicht, wohl aber der Mikrozustand. Als veranschaulichendes Beispiel betrachten wir Tabelle 11.1. Gegeben ist dort ein System aus 24 Teilchen, die auf die 9 Zellen des Phasenraumes verteilt werden. Vertauscht man nun z.B. das Teilchen 6 mit dem Teilchen 18, so hat sich der Mikrozustand verändert, die Verteilung ist jedoch gleich geblieben.

Wir wollen nun die Anzahl der Mikrozustände, die zu einer bestimmten Verteilung gehören, bestimmen. Dazu müssen wir die Zahl der Vertauschungsmöglichkeiten der Teilchen zwischen den Phasenraumzellen berechnen. Es gibt insgesamt M^6 Zellen mit den Besetzungszahlen $n(i)$ mit $i = 1, 2, 3, \dots, M^6$. Aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung folgt für die Zahl der Vertauschungsmöglichkeiten

$$g = \frac{N!}{\prod_{i=1}^{M^6} n(i)!} . \quad (11.2.3)$$

Die Zahl g nennen wir auch die *Entartung* einer Verteilung. Die Entartung gibt an, wie viele Mikrozustände zu einer bestimmten Verteilung gehören. Analog haben wir in Teil I mit der Entartung eines Energieniveaus bei einem Atom die Zahl der Zustände bezeichnet, die zu einer bestimmten Energie gehören. Wir können aus (11.2.3) leicht das obige Ergebnis (11.1.3) für die Verteilung von N Teilchen auf N Zellen ableiten. Da in diesem Beispiel jede Zelle nur einfach besetzt sein sollte, folgt $n(i) = 1$, wodurch der Nenner in (11.2.3) eins wird und wir $g = N!$ erhalten.

Für das zweidimensionale Beispiel aus Tabelle 11.1 ergibt sich nach (11.2.3)

$$g = \frac{24!}{4! \cdot 1! \cdot 5! \cdot 3! \cdot 3! \cdot 2! \cdot 1! \cdot 3! \cdot 2!} \simeq 2.5 \times 10^{17} , \quad (11.2.4)$$

also eine bereits sehr hohe Zahl. Wir sehen auch, dass die absolute Größe von g von der Wahl der Zellengröße abhängt, da diese eine Bestimmungsgröße für die Besetzungszahlen $n(i)$ ist.

Wir verteilen nun die N Teilchen neu auf den Phasenraum, so dass sich die Besetzungszahlen $n(i)$ ändern. Dadurch wird eine neue Verteilung geschaffen. Solange man aber dafür sorgt, dass alle Teilchen innerhalb des durch die oben definierten Randbedingungen begrenzten Phasenraumvolumens liegen, wird der Makrozustand nicht geändert. Wir sehen also: *Zu einem Makrozustand gibt es eine Vielzahl von möglichen Verteilungen.* Dies gilt insbesondere dann, wenn N groß ist und M nicht zu klein gewählt wurde. Jede Verteilung enthält wiederum eine Vielzahl von Mikrozuständen.

Die Bedeutung der eben eingeführten Begriffe werden wir uns später im Zusammenhang mit dem Grundpostulat der statistischen Physik, dass alle erlaubten Mikrozustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit anzutreffen sind, weiter vertiefen. Aus diesem Postulat folgt hier unmittelbar, dass eine bestimmte Verteilung umso eher anzutreffen ist, je größer die Zahl g ihrer Mikrozustände ist. Anders formuliert können wir festhalten:

Die Wahrscheinlichkeit für die Realisierung einer Verteilung bei gegebenem Makrozustand ist proportional zur Zahl der zu dieser Verteilung gehörenden Mikrozustände. Die Zahl der zu einer Verteilung gehörenden Mikrozustände ist durch die Entartung g gegeben.

Wir wollen uns diesen Sachverhalt nochmals anhand unseres Würfelspiels klar machen. Wir können hier eine Verteilung so definieren, dass sie gerade einer bestimmten Augenzahl entspricht, man bezeichnet deshalb eine Verteilung auch als eine Klasse. Benutzen wir zwei Würfel, so liegen insgesamt 36 Mikrozustände (mögliche Wurfresultate) vor, die wir entsprechend der möglichen Augenzahlen von 2 bis 12

in genau 11 Verteilungen oder Klassen aufteilen müssen. Wir sehen, dass die Klasse, die der Augenzahl 2 oder 12 entspricht nur einen Mikrozustand enthält, während die Klasse mit der Augenzahl 7 sechs Mikrozustände enthält. Da alle Mikrozustände, also alle Wurfresultate gleich wahrscheinlich sind, bedeutet dies entsprechend der obigen Aussage, dass die Realisierung der Verteilung mit der Augenzahl 7 sechsmal wahrscheinlicher ist als die Realisierung der Verteilung mit der Augenzahl 2 oder 12. Dies entspricht unserer Erfahrung.

11.3 Das Spin-1/2 System

Wir betrachten jetzt als wichtigen Spezialfall ein System, bei dem es genau zwei Sorten von jeweils ununterscheidbaren Teilchen gibt. Ein solches System stellt z.B. ein System von N Elementarmagneten dar, dessen magnetisches Moment μ genau zwei Richtungen, z.B. nach oben und nach unten ($\pm\mu$) einnehmen kann. Das System kann durch eine Kette von Teilchen, die den Spin $\mathbf{S} = 1/2$ besitzen, realisiert werden, wobei zwischen den Spins keinerlei Wechselwirkung bestehen soll. Wir wollen anhand dieses Modellsystems einige bereits eingeführte Grundbegriffe vertiefen und explizit für ein System mit großer Teilchenzahl berechnen. Insbesondere werden wir uns mit der Entartungsfunktion g beschäftigen, die angibt, wie viele Möglichkeiten (Mikrozustände) es für die Realisierung eines Zustands mit einer bestimmten makroskopischen Eigenschaft (Makrozustand) gibt. Auf das Spin-1/2-System bezogen bedeutet das zum Beispiel, dass wir uns überlegen müssen, wie viele verschiedene Konfigurationen der Spins es für einen bestimmten Spinüberschuss in eine Richtung gibt.

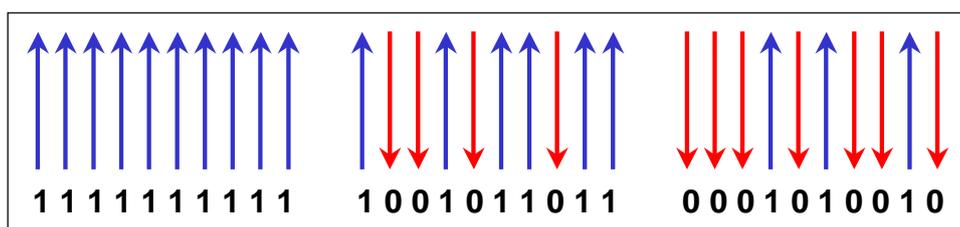


Abbildung 11.3: Drei von $2^{10} = 1024$ möglichen Zuständen eines Systems von 10 nicht miteinander wechselwirkenden Spin-1/2-Teilchen. Das Spin-1/2-System ist zur Darstellung der binären Zahlen isomorph. Die den Spinzuständen entsprechende (0,1)-Folgen sind im Bild unten gezeigt.

Im homogenen Magnetfeld, welches wir senkrecht zur Teilchenkette anlegen, kann jeder Spin die Einstellungen $m_s = \pm 1/2$ annehmen. Mit jeder Spineinstellung ist ein magnetisches Moment entlang der Feldrichtung von $\mu = -g_s \mu_B m_s = \pm \mu_B$ verbunden, da $g_s \simeq 2$ und $m_s = \pm 1/2$. Aufgrund der fehlenden Wechselwirkung sind die Einstellungen der einzelnen Spins nicht miteinander korreliert. Mögliche Zustände für den Spezialfall $N = 10$ sind in Abb. 11.3 gezeigt.¹⁰

Da jeder Spin zwei Einstellungen aufweisen kann, haben wir es mit 2^N möglichen Zuständen zu tun, die wir symbolisch mit geordneten Pfeilfolgen bezeichnen können.¹¹ Ein möglicher Zustand wäre z.B.

¹⁰Das Modell des Spin-1/2-Systems ist einer ganzen Reihe ähnlicher Systeme isomorph. Wir wollen hier den Zusammenhang mit der Darstellung von Zahlen unterstreichen. Indem wir die Abbildung $\uparrow \rightarrow 1$ und $\downarrow \rightarrow 0$ vornehmen, wird unmittelbar klar, dass das Spin-1/2-System zur Darstellung binärer Zahlen herangezogen werden kann. Insbesondere sind die uns interessierenden, statistischen Eigenschaften des Spin-1/2-Systems mit denen von binären Zahlenfolgen identisch. Da wir durch den Umgang mit Computern sehr gut mit binären Zahlen vertraut sind, werden wir diese Isomorphie des öfteren zur Illustration heranziehen. Insbesondere dürfen wir uns die Quantenzustände des Systems durch Computerworte veranschaulichen. Die angesprochene Isomorphie lässt sich weiter verallgemeinern: Alle Zahlensysteme mit Basen $n \in \{2, 3, \dots\}$ sind auf ideale Spin-Systeme mit $\mathbf{S} = (n-1)/2$ abbildbar. Für das Zehnersystem benötigen wir z.B. einen Spin $S = 9/2$. Das ideale Spin-System ist für $\mathbf{S} = 1/2$ außerdem mit einer Folge von Münzwürfen vergleichbar. Spin- \uparrow entspricht Zahl, Spin- \downarrow entspricht Kopf. Für $\mathbf{S} = 5/2$ erhalten wir ein System mit 6 Einstellungsmöglichkeiten. Im Nullfeld sind diese Einstellungen gleich wahrscheinlich, so dass das System statistisch gesehen dem Würfelspiel isomorph ist.

¹¹Wir erhalten also sehr schnell eine ganz beachtliche Anzahl von Zuständen. Wie groß diese Zahlen wirklich ist, wollen wir an zwei Beispielen ganz kurz verdeutlichen.

(i) Plexiglas (PMMA) ist ein Festkörper der aus organischen Makromolekülen aufgebaut ist. Deren mittlere Länge beträgt etwa 200 Monomere. Jedes Monomer kann bezüglich seines Nachbarn zwei Orientierungen einnehmen, welche wir mit den Spin- \uparrow und Spin- \downarrow Einstellungen in unserem Modell identifizieren dürfen. Sind die Orientierungen, wie experimentell verifiziert, mehr oder minder unkorreliert, so ergeben sich 2^{200} verschiedene Möglichkeiten aus 200 Monomeren Makromoleküle zu bilden. Da die Realisierung jeder dieser Möglichkeiten im Herstellungsprozess gleichwahrscheinlich ist, bedeutet dies, dass bisher mit an 100% grenzender Wahrscheinlichkeit noch keine zwei identischen PMMA-Moleküle produziert wurden. Kunststoffe sind daher äußerst ungeordnete Systeme.

(ii) Berechnet man, die Möglichkeiten aus 4 Aminosäuren RNA-Sequenzen der Länge $N \simeq 50$ zu bilden, so findet man, dass

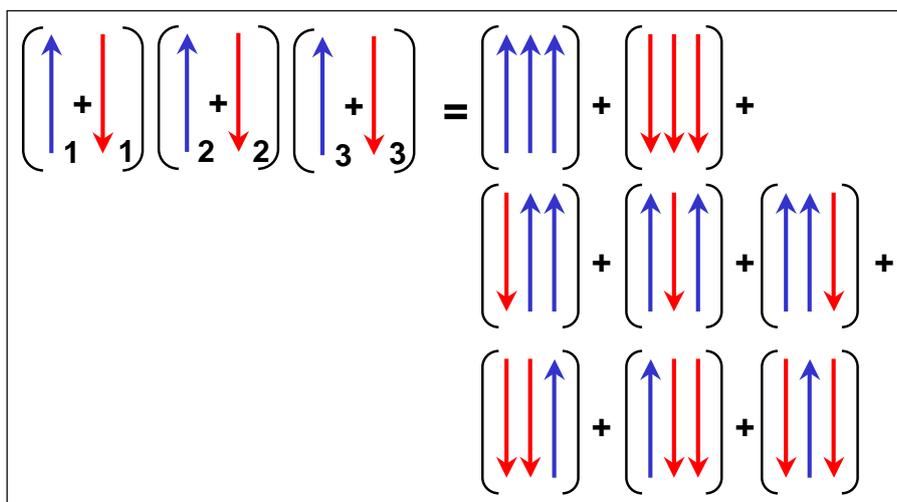


Abbildung 11.4: Zur Veranschaulichung der erzeugenden Funktion (11.3.2) für $N = 3$. Jeder Summand, den wir nach Ausmultiplizieren des Ausdrucks erhalten, entspricht einem der 8 möglichen Zustände unseres Modellsystems.

durch

$$\Psi_i = \uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow \dots = \uparrow_1\uparrow_2\downarrow_3\uparrow_4\downarrow_5\uparrow_6\uparrow_7 \dots \tag{11.3.1}$$

gegeben. Die Angabe der Position als Index erlaubt es uns, die Gesamtheit der Zustände in der Form

$$(\uparrow + \downarrow)^N = (\uparrow_1 + \downarrow_1) \cdot (\uparrow_2 + \downarrow_2) \cdot \dots \cdot (\uparrow_N + \downarrow_N) = \Psi_1 + \Psi_2 + \dots + \Psi_{2^N} \tag{11.3.2}$$

auszudrücken. Die Multiplikationsregel für die Symbolfolgen entspricht derjenigen für normale Zahlen. Die Erzeugung ist in Abb. 11.4 für den Fall $N = 3$ explizit aufgeführt.

11.3.1 Die Magnetisierung

Wir wollen nun eine Einteilung der möglichen Spin-Einstellungen des Spin-1/2-Systems in verschiedene Klassen vornehmen. Dies entspricht der bereits oben diskutierten Einteilung von Mikrozuständen in Verteilungen. Eine mögliche Unterteilung des Zustandsraumes des Spin-1/2-Systems kann mit Hilfe der Summe der magnetischen Einzelmomente, d.h. der Magnetisierung

$$M = \sum_{i=1}^N \mu_i \tag{11.3.3}$$

zu deren vollständiger Realisierung die gesamte Biomaterie der Erde nötig wäre. Derartige Überlegungen sind sehr wichtig, falls man ein glaubhaftes Szenario für das Entstehen von Leben auf der Erde entwickeln will. Man beachte, dass es im ganzen Universum nur etwa 10^{80} Atome gibt.

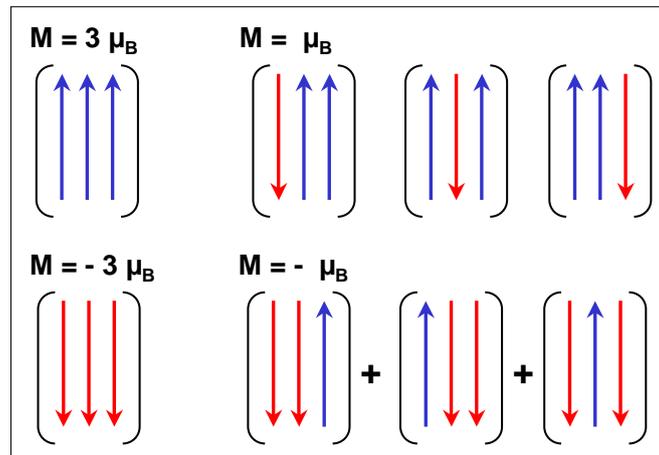


Abbildung 11.5: Mögliche Magnetisierungen mit den dazugehörigen Zuständen für $N = 3$.

realisiert werden. Die Magnetisierung besitzt als Extremalwerte

$$M_{\max} = N\mu_B \quad \text{und} \quad M_{\min} = -N\mu_B . \quad (11.3.4)$$

Alle Zustände mit einer bestimmten Magnetisierung $M \in \{-N\mu_B, \dots, +N\mu_B\}$ bilden eine Klasse. Die Extremalwerte der Magnetisierung entsprechen den Zuständen $\uparrow\uparrow\uparrow \dots$ und $\downarrow\downarrow\downarrow \dots$ und stellen für sich Klassen dar. Ausgehend davon können alle anderen Klassen erzeugt werden, indem man jeweils einen beliebigen Spin umkehrt. Dabei erhöht bzw. erniedrigt sich M jeweils um $2\mu_B$ (siehe Abb. 11.5).

Wie können dieses Ergebnis auch anders herleiten: Ein Zustand ist durch $\frac{1}{2}N + m$ \uparrow -Spins charakterisiert.¹² Die Anzahl der \downarrow -Spins ist durch $\frac{1}{2}N - m$ gegeben. Der Spinüberhang, d.h. die Anzahl der \uparrow -Spins minus die Anzahl der \downarrow -Spins beträgt somit $2m$.

11.3.2 Entartung der Zustände

Wir wollen nun, ähnlich wie wir oben überlegt haben, wie viele Realisierungsmöglichkeiten es für eine bestimmte Augenzahl beim Würfeln mit N Würfeln gibt oder wieviele Mikrozustände es für eine bestimmte Verteilung von N Teilchen auf M^d Phasenraumzellen gibt, nun herleiten, wie viele Realisierungsmöglichkeiten es für eine bestimmte Magnetisierung M im Ensemble der N Spins gibt. Das heißt, wir fragen nach der Anzahl der Zustände in der durch M charakterisierten Verteilung oder Klasse. Um dieses Abzählen durchzuführen, benutzen wir das *Binomialtheorem*

$$\begin{aligned} (a+b)^N &= \sum_{s=0}^N \frac{N!}{(N-s)! s!} a^{N-s} b^s \\ &= \sum_{m=-\frac{1}{2}N}^{+\frac{1}{2}N} \frac{N!}{(\frac{1}{2}N+m)! (\frac{1}{2}N-m)!} a^{\frac{1}{2}N+m} b^{\frac{1}{2}N-m} . \end{aligned} \quad (11.3.5)$$

¹²Im Folgenden werden wir implizit annehmen, dass es sich bei N um eine gerade Zahl handelt, da uns dies die Diskussion erleichtert. Im Limes $N \rightarrow \infty$ ist dies keine starke Einschränkung.

Mit diesem Resultat wird der symbolische Ausdruck $(\uparrow + \downarrow)^N$ zu

$$(\uparrow + \downarrow)^N = \sum_{m=-\frac{1}{2}N}^{m=+\frac{1}{2}N} \frac{N!}{(\frac{1}{2}N+m)! (\frac{1}{2}N-m)!} \uparrow^{\frac{1}{2}N+m} \downarrow^{\frac{1}{2}N-m} . \quad (11.3.6)$$

Die Schreibweise $\uparrow^{\frac{1}{2}N+m} \downarrow^{\frac{1}{2}N-m}$ bezeichnet dabei keinen speziellen Zustand mehr, da wir ja die Platzhalter weggelassen haben. Der Koeffizient des Terms $\uparrow^{\frac{1}{2}N+m} \downarrow^{\frac{1}{2}N-m}$ gibt daher die Anzahl von verschiedenen Zuständen an, in denen $\frac{1}{2}N+m$ Spins nach oben und $\frac{1}{2}N-m$ Spins nach unten zeigen. Diese Zustände besitzen alle die gleiche Magnetisierung $M = 2m\mu_B$. D.h. der Koeffizient gibt die Anzahl der Zustände in der Klasse an, die durch die Magnetisierung $M = 2m\mu_B$ charakterisiert ist.

Der Entwicklungskoeffizient von $\uparrow^{\frac{1}{2}N+m} \downarrow^{\frac{1}{2}N-m}$ ist

$$g(N, m) = \frac{N!}{(\frac{1}{2}N+m)! (\frac{1}{2}N-m)!} . \quad (11.3.7)$$

gibt die Anzahl dieser Zustände mit der Magnetisierung $2m\mu_B$ an, das heißt die Anzahl der Zustände mit einem Spinüberschuss von $2m$ für ein System von N Spins. Die Größe $g(N, m)$ ist ein Binomialkoeffizient, wobei m jede beliebige ganze Zahl zwischen $-\frac{1}{2}N$ und $+\frac{1}{2}N$ ist.

Da $g(N, m)$ die Anzahl der Zustände mit gleicher Magnetisierung angibt, nennen wir $g(N, m)$ *Entartungsfunktion*. Sie ist in Abb. 11.6 für den Fall $N = 10$ gezeigt. Die Verteilung ist schon für diese relativ kleine Anzahl von Spins stark um den Wert $m = 0$ zentriert.

Es ist zu beachten, dass nach (11.3.5) die gesamte Anzahl von Zuständen durch

$$(1+1)^N = 2^N = \sum_{m=-\frac{1}{2}N}^{m=+\frac{1}{2}N} g(N, m) \quad (11.3.8)$$

gegeben ist. In der Wahrscheinlichkeitstheorie leitet man die Größe $g(N, m)$ oft als die Anzahl von Möglichkeiten, $\frac{1}{2}N+m$ nach oben und $\frac{1}{2}N-m$ nach unten gerichteter Spins aus einer Gruppe von N Spins auszuwählen, her. Die hier verwendete Argumentation ist äquivalent, führt aber etwas schneller zum Ziel.

Analog zu (11.1.2) erhalten wir die Wahrscheinlichkeit, den Spinüberschuss m anzutreffen, zu

$$p(m) = \frac{g(N, m)}{\sum_{m=-\frac{1}{2}N}^{m=+\frac{1}{2}N} g(N, m)} . \quad (11.3.9)$$

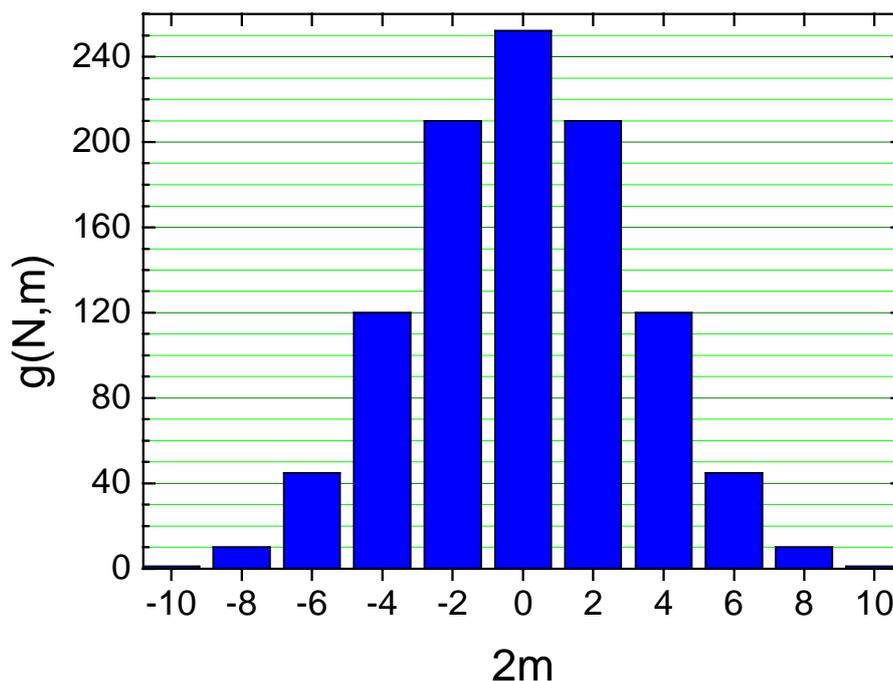


Abbildung 11.6: Entartungsfunktion $g(N, m)$ für $N = 10$. Die Gesamtzahl der Zustände ist $2^{10} = 1024$.

11.3.3 Statistische Eigenschaften der Magnetisierung

Wir wollen nun den Mittelwert der Magnetisierung über alle möglichen Zustände diskutieren. Da die Entartungsfunktion, die wir auch als Verteilungsfunktion bezeichnen können, bezüglich $m = 0$ symmetrisch ist, erhalten wir für den Mittelwert der Magnetisierung

$$\begin{aligned}
 \langle M \rangle &= \left\langle \sum_{s=1}^N \mu_s \right\rangle \\
 &= \sum_{m=-\frac{1}{2}N}^{m=+\frac{1}{2}N} g(N, m) \mu_m = 2\mu_B \sum_{m=-\frac{1}{2}N}^{m=+\frac{1}{2}N} g(N, m) m \\
 &= 0 .
 \end{aligned} \tag{11.3.10}$$

Hierbei bedeutet $\langle \dots \rangle$ den über alle Zustände des Systems gemittelten Wert.

Es ist instruktiv, dieses Ergebnis dadurch herzuleiten, indem man von der Vertauschbarkeit der Mittelung (entspricht Summation) über die Zustände mit der Summation über die Spins Gebrauch macht:

$$\begin{aligned}
 \langle M \rangle &= \left\langle \sum_{s=1}^N \mu_s \right\rangle = \sum_{s=1}^N \langle \mu_s \rangle \\
 &= \frac{1}{2^N} \sum_{s=1}^N \sum_{\sigma=1}^{2^N} \mu_s^\sigma .
 \end{aligned} \tag{11.3.11}$$

Dabei bezeichnet $\mu_s^\sigma = \pm\mu_B$ das Moment am Ort s im Zustand σ . Da μ_s^σ in der Summation über die Zustände genauso oft positiv wie negativ auftritt, ist das magnetische Moment an einem Ort s der Spinkette über alle Zustände gemittelt gleich Null, d.h. $\langle\mu_s\rangle = 0$.

Wir betrachten nun den Mittelwert des Quadrats der Magnetisierung:

$$\langle M^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{s=1}^N \mu_s \right)^2 \right\rangle = \sum_{r=1}^N \sum_{s=1}^N \langle \mu_r \mu_s \rangle . \quad (11.3.12)$$

Hierbei laufen r und s unabhängig voneinander von 1 bis N .

In der Doppelsumme treten Terme auf, für die $r = s$. Der Beitrag dieser Term zu $\langle M^2 \rangle$ ist

$$\langle \mu_r \mu_s \rangle = \langle \mu_r^2 \rangle = \frac{1}{2} [(+\mu_B)^2 + (-\mu_B)^2] = \mu_B^2 . \quad (11.3.13)$$

Für $r \neq s$ ist $\langle \mu_r \mu_s \rangle = 0$, was sich anhand des Beispiels $N = 2$ noch anschaulich zeigen lässt:

$$\langle \mu_1 \mu_2 \rangle = \frac{1}{4} [(+\mu_B)(+\mu_B) + (+\mu_B)(-\mu_B) + (-\mu_B)(+\mu_B) + (-\mu_B)(-\mu_B)] = 0 . \quad (11.3.14)$$

Wir erhalten daher insgesamt

$$\langle M^2 \rangle = N \mu_B^2 . \quad (11.3.15)$$

Der quadratische Mittelwert ist als $\langle M^2 \rangle^{1/2}$ definiert und wird üblicherweise als M_{rms} bezeichnet. Es gilt also

$$M_{\text{rms}} = \sqrt{N} \mu_B . \quad (11.3.16)$$

Wie wir aus der Statistik wissen, stellt M_{rms} ein Maß für die Breite der Verteilung um den Mittelwert dar. In der Physik spricht man auch von Fluktuation, insbesondere wenn die Mittelung über die Zustände dadurch zustande kommt, dass diese vom System in zeitlicher Abfolge durchlaufen werden. Vergleichen wir die Fluktuation der Magnetisierung mit deren Maximalwert, so ergibt sich

$$\frac{M_{\text{rms}}}{M_{\text{max}}} = \frac{\sqrt{N} \mu_B}{N \mu_B} = \frac{1}{\sqrt{N}} . \quad (11.3.17)$$

Wenn N groß ist, werden die Fluktuationen — an der maximalen Magnetisierung gemessen — immer geringer. Ist $N = 10^{24}$ (also etwa die Anzahl der Atome in einem Mol eines Gases), so finden wir

$$\frac{M_{\text{rms}}}{M_{\text{max}}} \simeq 10^{-12} .$$

11.3.4 Die Gauß-Verteilung für große N

Bei sehr großen N wird es unpraktikabel, mit Fakultäten zu arbeiten. Man benutzt zu deren Darstellung Näherungsformeln, wie z.B. diejenige von **Stirling**:

$$N! = \sqrt{2\pi N} N^N \exp\left(-N + \frac{1}{12N} + \dots\right). \quad (11.3.18)$$

Für große N erhält man daraus den Ausdruck (11.1.4).

Wird der Näherungsformalismus, auf den wir hier nicht weiter eingehen wollen, konsequent angewendet, so findet man, dass die Entartungsfunktion bei großen N gut durch eine Gauß-Funktion beschrieben wird:

$$g(N, m) = 2^N \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-\frac{2m^2}{N}}. \quad (11.3.19)$$

Mit der Standardabweichung $\sigma(N)$, die die halbe Breite der Gauß-Kurve an der Stelle bezeichnet, an der die Funktion auf $1/e$ -tel ihres Maximalwertes abgefallen ist, erhalten wir

$$\sigma(N) = \frac{\sqrt{N}}{2} \quad (11.3.20)$$

und somit

$$M_{\text{rms}} = 2 \sigma(N) \mu_B = \sqrt{N} \mu_B. \quad (11.3.21)$$

Für makroskopische N ist die Magnetisierungskurve bezogen auf den Maximalwert beliebig schmal (vergleiche (11.3.17)). Beispiele sind in Abb. 11.7 gezeigt.

Unter Benutzung von $\sigma(N) = \frac{\sqrt{N}}{2}$ erhalten wir

$$g(N, m) = g(N, 0) e^{-\frac{m^2}{2\sigma^2}} = 2^N \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{m^2}{2\sigma^2}}. \quad (11.3.22)$$

Diese in der Statistik sehr häufig auftretende Verteilungsfunktion nennt man *Normalverteilung*. Die Normalverteilung ist eine Gauß-Funktion, sie ist symmetrisch zum Mittelwert. Aufgrund ihrer glockenförmigen Form wird sie auch häufig Glockenkurve genannt.

Anmerkung: Ein Vorteil der Näherungsfunktion (11.3.19) bzw. (11.3.22) ist, dass das Integral dieser Funktion über m den korrekten Wert 2^N für die Gesamtzahl der Zustände liefert. Das heißt, es gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} dm g(N, m) = 2^N,$$

was man durch Ausführen der Integration leicht zeigen kann.

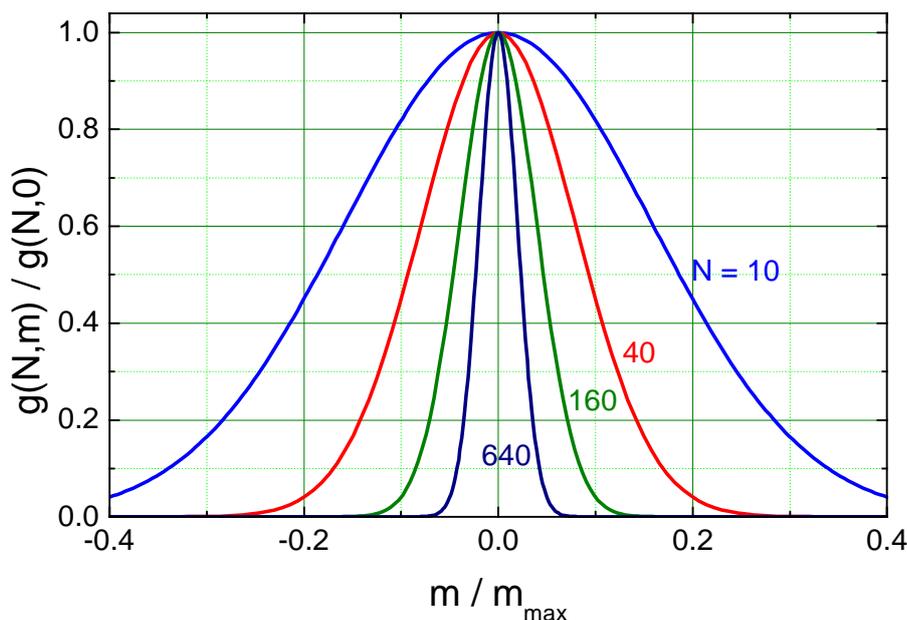


Abbildung 11.7: Verteilungsfunktion in der Gauß-Näherung für $N = 10, 40, 160$ und 640 . Die Breite der Verteilungsfunktion (bezogen auf m_{\max}) nimmt um den Faktor $\sqrt{640}/\sqrt{10} = 8$ ab.

11.3.5 Die Energie des Spin-1/2-Systems

Nachdem wir uns mit der Magnetisierung beschäftigt haben, wollen wir uns der Energie des Systems zuwenden. Da die Spins nicht miteinander wechselwirken, besitzt das System ohne äußeres Magnetfeld \mathbf{B} keine potentielle Energie.¹³ Um eine Energieabhängigkeit der verschiedenen Zustände zu erhalten, ist ein äußeres Feld also zwingend notwendig. Wie wir beim Zeeman-Effekt gelernt haben, ist die Energie eines Zustands im äußeren Feld durch das Skalarprodukt von magnetischem Moment und Magnetfeld gegeben. Für ein Modellsystem aus N Elementarmagneten, von denen jeder zwei erlaubte Einstellmöglichkeiten in einem homogenen Magnetfeld besitzt, ist die gesamte potentielle Energie durch

$$U_{\text{magn}} = E_{\text{magn}} = -B \sum_{i=1}^N \mu_i = -2m\mu_B B = -M \cdot B . \quad (11.3.23)$$

gegeben. Die Energien sind diskret und besitzen einen konstanten Abstand $\Delta E = 2\mu_B B$. Dieser Abstand entspricht der Energie, die aufgewendet werden muss, um einen Spin im äußeren Feld zu flippen. Die Energiewerte sind aufgrund des linearen Zusammenhangs (11.3.23) wie die Magnetisierung verteilt. Die Bezeichnung U_{magn} wurde gewählt, da diese für innere Energien in der statistischen Physik üblich ist.

Wir wissen, dass nur Zustände mit wohldefinierter Energie stationär sind. Eine zeitliche Entwicklung dieser Zustände muss daher bei der statistischen Betrachtung nicht berücksichtigt werden. Die Klassifizierung von Quantenzuständen nach der Energie nimmt daher in der Physik eine Sonderstellung ein. Dies hat, wie wir später sehen werden, weitreichende Konsequenzen. Sie ist z.B. für die Rolle, welche die Temperatur in unserem täglichen Leben spielt, verantwortlich.

¹³Ein kinetischer Energieterm tritt ebenfalls nicht auf, da wir die Spins nicht als dynamische Einheiten betrachten. Dies ist der Preis, den wir dafür bezahlen müssen, dass wir dieses einfachste aller Systeme gewählt haben. Um an die physikalische Realität anzuknüpfen, dürfen wir unser Modell mit Atomen im Magnetfeld vergleichen. Der Energienullpunkt entspricht dem elektronischen Niveau im Nullfeld.

11.4 Grundlegende Annahmen der Wärmephysik

Um in der statistischen Beschreibung von Systemen weiterzukommen, ist es notwendig, einige Postulate darüber zu machen, wie groß die relativen Wahrscheinlichkeiten sind, ein System in irgendeinem seiner *zugänglichen Zustände* vorzufinden. Dabei nehmen wir zunächst an, dass das betrachtete System *abgeschlossen* sei und somit keine Energie oder Teilchen mit seiner Umgebung austauschen kann. Gemäß den Gesetzen der Mechanik ist dann die Energie und die Teilchenzahl eine Erhaltungsgröße. Wir wollen ferner annehmen, dass sich das System im *Gleichgewicht* befindet.

Wir wollen zunächst die Begriffe abgeschlossenes System, zugängliche Zustände und Gleichgewicht definieren:

- Ein System wird als *abgeschlossen* bezeichnet, wenn eine konstante Energie, konstante Teilchenzahl und ein konstantes Volumen besitzt.
- Ein System befindet sich im Gleichgewicht, wenn die Wahrscheinlichkeit dafür, das System in irgendeinem seiner zugänglichen Zustände zu finden, zeitunabhängig ist. Alle makroskopischen Parameter, die zum abgeschlossenen System gehören, sind dann ebenfalls zeitunabhängig.
- Ein Zustand des Systems wird als *zugänglich* bezeichnet, wenn er mit der makroskopischen Charakterisierung durch Teilchenzahl, Energie, Volumen, sowie allen anderen dem System auferlegten Randbedingungen kompatibel ist.

Hinsichtlich der Zugänglichkeit eines Zustandes kommt es nicht darauf an, wie gut wir die Parameter Energie, Volumen und Teilchenzahl kennen, sondern wie gut sie prinzipiell auf Grund der Präparation des Systems bekannt sein können. In anderen Worten, es zählen nicht die uns bekannten Zwangsbedingungen, sondern die Zwangsbedingungen, denen das System tatsächlich unterliegt. Werden die Zwänge nicht korrekt eingeschätzt, so wird dies durch falsche, d.h. durch das Experiment nicht bestätigte, statistische Voraussagen offenbar.¹⁴

Für ein abgeschlossenes System sind die Werte von E , N und V fixiert. Auf unser Spin-Modell übertragen bedeutet dies, dass nur die Zustände mit einem durch die Energie wohldefiniertem Spinüberhang $m = -E_{\text{magn}}/2\mu_B B$ zugänglich sind. Dies ist in Abb. 11.8 veranschaulicht.

Wenn wir ein solches abgeschlossenes System im Gleichgewicht betrachten, so besteht die einzige Information, die über das System vorhanden ist, darin, dass sich das System in einem seiner Zustände befindet, die mit dem Wert seiner Energie und Teilchenzahl verträglich ist. Legt man die Gesetze der klassischen Mechanik zugrunde, so lässt sich in diesen kein Argument finden, das Anlass zu der Annahme geben könnte, dass das System sich in einem seiner zugänglichen Zustände bevorzugt aufhalten würde. Daher scheint es außerordentlich einleuchtend, einfach anzunehmen, dass das System in jeden der ihm zugänglichen Zustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit vorgefunden werden kann. Tatsächlich kann man mit den Gesetzen der klassischen Mechanik explizit zeigen, dass aus der Annahme, das betreffende System sei zu einem bestimmten Zeitpunkt gleichmäßig über seine zugänglichen Zustände verteilt, die gleichmäßige Verteilung *zu allen Zeiten* folgt.¹⁵ Dies zeigt, dass eine gleichmäßige Verteilung des Systems über seine möglichen Zustände tatsächlich einer möglichen Gleichgewichtssituation entspricht,

¹⁴Das Prinzip der Zugänglichkeit wird im Falle der binären Worte eines Computers besonders deutlich. So können wir verlangen, dass bei der Datenübertragung das letzte Bit eines n -Bit Datenwortes ein Paritätsbit ist. Es ist daher durch die Summe aller anderen $n - 1$ Bits bestimmt und kann nicht frei gewählt werden. Die maximale Anzahl der zugänglichen Worte ist damit nicht 2^n , sondern 2^{n-1} . Tritt ein Wort, das nicht zur Klasse der zugänglichen Worte gehört, beim Empfänger auf, so kann es sich nur um eine Folge fehlerhafter Übertragung handeln. Das Wort wird dann verworfen.

¹⁵Dies ist eine Folgerung aus dem Theorem, das als Liouvillescher Satz bezeichnet wird. Der Beweis dieses Satzes kann in den einschlägigen Lehrbüchern zur Statistischen Mechanik gefunden werden.

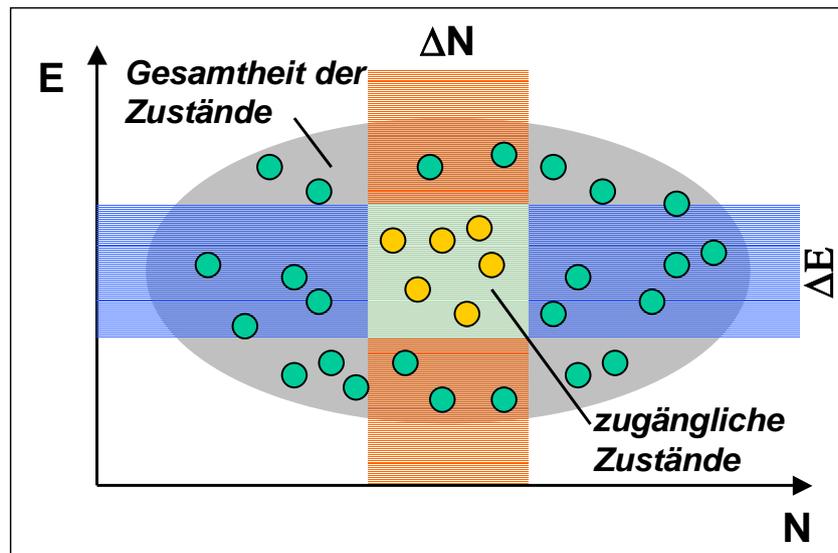


Abbildung 11.8: Schematische Veranschaulichung des Prinzips der zugänglichen Zustände. Nur die Quantenzustände, die mit der "makroskopischen" Energie und Teilchenzahl innerhalb der vorgegebenen Grenzen übereinstimmen, können vom System überhaupt eingenommen werden. Dabei hängen die Grenzen selbst von der Präparation des Systems ab.

die sich zeitlich nicht ändert. Die Gesetze der klassischen Mechanik geben also keinen Anhaltspunkt dafür, dass einige Zustände des Systems auf Kosten von anderen bevorzugt werden, da ja keine Tendenz dafür besteht, die gleichmäßige Verteilung dadurch zu zerstören, dass einige Zustände bevorzugt besetzt werden.

Unsere bisherige Diskussion legt nahe, dass alle zugänglichen Zustände eines abgeschlossenen Systems die gleiche Besetzungswahrscheinlichkeit besitzen. Dies führt uns zur Einführung des grundlegenden Postulates der Wärmetatistik:

In einem abgeschlossenen System im Gleichgewicht ist jeder der dem System zugänglichen Quantenzustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt.

Diese grundlegende Annahme wird bei der Definition der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes und bei der Definition des Mittelwerts einer physikalischen Größe benutzt. Man verwendet sie aber auch, wenn man untersucht, was passiert, wenn man zwei Systeme in Kontakt miteinander bringt. Aus diesem Grundpostulat folgt unmittelbar, dass eine bestimmte Verteilung um so eher anzutreffen ist, je größer die Zahl ihrer Mikrozustände ist. Das heißt, *die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung einer Verteilung ist bei gegebenem Makrozustand proportional zu der Zahl der zu dieser Verteilung gehörenden Mikrozustände.*

Das grundlegende Postulat ist äußerst einsichtig und widerspricht zweifellos keinem der Gesetze der Mechanik. Ob das Postulat wirklich gilt, kann natürlich nur dadurch entschieden werden, dass mit seiner Hilfe theoretische Vorhersagen gemacht werden, die experimentell überprüft werden können. In der Tat haben eine große Anzahl von Berechnungen, die auf diesem Postulat beruhen, zu Ergebnissen geführt, die sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Die Gültigkeit dieses Postulates kann deshalb als gut gesichert angenommen werden und als Basis für unsere weiteren Überlegungen verwendet werden.

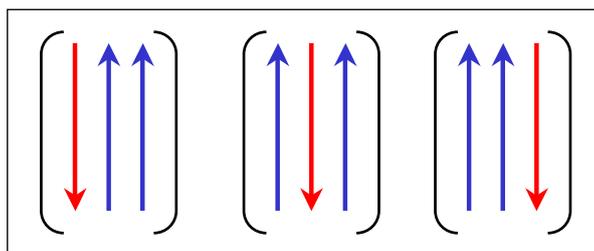


Abbildung 11.9: Mögliche Zustände eines Systems aus drei Spin-1/2-Teilchen, dessen Gesamtenergie $-\mu_B B$ beträgt.

Beispiel: System mit 3 Spins

Wir wollen das Grundpostulat anhand eines einfachen Beispiels erläutern. Hierzu betrachten wir ein abgeschlossenes System aus 3 Spins-1/2-Teilchen. Seine Gesamtenergie ist bekannt und entspricht einem Wert $-\mu_B B$. Daraus können wir schließen, dass das System nur Zustände einnehmen kann, in denen zwei Spins nach oben und einer nach unten zeigen (siehe hierzu Abb. 11.9). Das Postulat bedeutet nun auf dieses System bezogen, dass im Gleichgewicht das System in allen drei in Abb. 11.9 gezeigten Zuständen mit gleicher Wahrscheinlichkeit vorgefunden wird.

Wir wollen darauf hinweisen, dass es natürlich nicht stimmt, dass die beiden Zustände eines Einzelspins (nach oben und nach unten) gleichwahrscheinlich sind. Dies liegt daran, dass die Einzelspins in dem betrachteten System aus drei Spins keine abgeschlossenen Systeme darstellen.

11.4.1 Zeitmittel und Scharmittel

Wir unterscheiden in der statistischen Physik der Wärme zwei Arten von Mittelwerten, und zwar das Scharmittel und das Zeitmittel. Wir betrachten zunächst das Zeitmittel.

Das Zeitmittel

Präparieren wir das physikalische System z.B. durch Messung der Energie, der Teilchenzahl etc. zum Zeitpunkt $t = 0$ so, dass es einen bestimmten Quantenzustand einnimmt, so ist nicht klar, ob die Realisierung aller anderen, prinzipiell zugänglichen Quantenzustände im Laufe der Zeit auch wirklich eintreten wird.¹⁶ Im Bild unseres Spin-Modells heißt dies konkret, dass der Übergang von einem Zustand $|\sigma\rangle$ mit Magnetisierung M in einen anderen Zustand $|\sigma'\rangle$ unter Beibehaltung der Magnetisierung M (z.B. über einen Doppelspinflip) einer gewissen Zeitkonstanten unterliegt. Wir hatten schon erwähnt, dass Störungen des Systems bei der Festlegung dieser Zeitkonstante eine zentrale Rolle spielen. Sind diese Störungen zu schwach, so ist es möglich, dass das System in einem Unterraum der a priori zugänglichen Zustände verweilt. Dies ist z.B. bei einem Glas der Fall. Während in der Flüssigkeit die Moleküle frei diffundieren, sind ihre Positionen in Gläsern eingefroren. Dabei ist jeder Glaszustand, den wir durch Abschrecken der Flüssigkeit erhalten, verschieden. Die Barriere zwischen den Zuständen ist allerdings zu hoch, um innerhalb der Beobachtungszeit überwunden zu werden.

¹⁶Dies gilt übrigens im verstärkten Maße für klassische, statistische Systeme. Auf Grund der deterministischen Teilchenbewegung legen dort die Anfangsbedingungen die Trajektorien der Teilchen für immer fest. Diese können insbesondere periodisch sein. Gewisse Punkte im Phasenraum, d.h. Orts-Geschwindigkeits-Kombinationen werden dann nicht mehr durchlaufen. Die Chaostheorie zeigt, unter welchen Bedingungen, jeder Punkt erreicht wird und somit eine gute Mittelung (Ergodizität) zu erwarten ist.

Führen wir am System zu sehr vielem aufeinanderfolgenden Zeitpunkten t_1, t_2, \dots, t_q periodisch Beobachtungen durch, die als Ergebnis jeweils einen der möglichen Eigenzustände $|m\rangle$ liefern, so ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit

$$p(m) = \frac{n(m)}{\sum_m n(m)} = \frac{1}{q} n(m) , \quad (11.4.1)$$

wobei $n(m)$ die Trefferzahl des Zustandes $|m\rangle$ bezeichnet. Dieser Ausdruck ist äquivalent zur Wahrscheinlichkeit (11.1.2), eine bestimmte Augenzahl beim Würfeln mit N Würfeln zu erhalten. Wir bemerken, dass die Definition der Wahrscheinlichkeit festlegt, dass

$$\sum_m p(m) = 1 . \quad (11.4.2)$$

Das heißt, die Gesamtwahrscheinlichkeit, das System in irgendeinem Zustand anzutreffen, ist eins.

Die durch (11.4.1) definierte Wahrscheinlichkeit führt in einfacher Weise auf die Definition des *Mittelwertes* einer beliebigen physikalischen Größe. Die physikalische Eigenschaft A (z.B. Energie, Magnetisierung) soll die Größe $A(m)$ haben, wenn sich das System im Zustand $|m\rangle$ befindet. Der Mittelwert $\langle A \rangle$ unserer Beobachtungsgröße ist dann definiert durch (vergleiche hierzu (11.1.6))

$$\langle A \rangle = \sum_m A(m)p(m) = \frac{1}{q} \sum_m A(m)n(m) . \quad (11.4.3)$$

$p(m)$ ist hierbei die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich das System in einem Zustand m befindet, während $n(m)$ die Häufigkeit angibt, mit der das System bei einer Reihe von q Messungen im Zustand m angetroffen wird. Der Mittelwert ist ein zeitlicher Mittelwert eines einzelnen Systems, da die Werte der $n(m)$ an aufeinanderfolgenden Zeitpunkten bestimmt werden. Man spricht deshalb von einem *Zeitmittel*.

Im Zusammenhang mit der obigen Definition der Wahrscheinlichkeit ist wichtig, dass die Beobachtungszeitraum so lange gewählt wird, dass $p(m)$ nicht mehr von der Zeit abhängt. Man spricht in diesem Zusammenhang von der Relaxationszeit des Systems.¹⁷ Die Störungen des Systems sollen einerseits so schwach sein, dass die Eigenzustände $|m\rangle$ des Systems nicht wesentlich beeinflusst werden, und andererseits so stark, dass die Relaxationszeiten wesentlich kleiner als der Beobachtungszeitraum sind.

Auf der Basis dieser Überlegungen können wir folgende statistische Definition des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes machen:

Ein System, für das $p(m)$ nicht explizit von der Zeit abhängt, ist im thermodynamischen Gleichgewicht.

¹⁷Die Relaxationszeiten müssen nicht für alle Beobachtungsgrößen gleich sein. Darauf wollen wir hier nicht weiter eingehen.

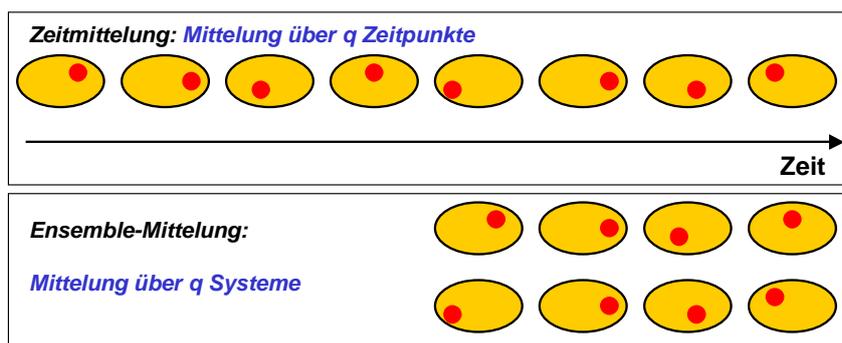


Abbildung 11.10: Zur Veranschaulichung der Zeit- und Ensemble-Mittelung.

Das Scharmittel

Falls sich ein System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, ist es möglich, die im Experiment vollzogene Zeitmittelung durch eine Ensemblemittelung zu ersetzen (siehe hierzu Abb. 11.10). Dieses Konzept geht auf **Ludwig Boltzmann** (1844-1906) und **Josiah Willard Gibbs** (1839-1903) zurück. Wir duplizieren dazu das System so oft, wie dies aufgrund der Anzahl der zugänglichen Zustände nötig ist. Alle Mittelungen werden dann über das so entstandene Ensemble durchgeführt. Ein *Ensemble* besteht also aus sehr vielen Systemen, die alle gleich sind. Die Systeme des Ensembles besitzen keine Dynamik. Die Zeit tritt deshalb in der Mittelung nicht mehr in Erscheinung. Im Fall unseres Spin-Modells besteht das Ensemble ohne Magnetfeld aus 2^N unterschiedlichen Spinfolgen.

Das Gibbs'sche Schema ersetzt Zeitmittelwerte eines einzelnen Systems durch Ensemble-Mittelwerte, die auch *Scharmittel* genannt werden. Physikalische Systeme, für die die Ensemblemittelung die gleichen Resultate liefert wie die Zeitmittelung, werden als *ergodisch* bezeichnet. Der Beweis der Äquivalenz von Scharmittel und Zeitmittel ist schwierig und hat viele Mathematiker herausgefordert. Es ist bisher in vielen Fällen noch nicht gelungen, notwendige und hinreichende Bedingungen für die Ergodizität mathematisch sauber zu definieren. Es ist aber z.B. intuitiv klar, dass der Übergang von der idealen Flüssigkeit zu einem Glas ein Übergang von einem ergodischen zu einem nicht-ergodischen System sein muss.

Beispiel: Der Spielwürfel

Der Vorteil der Wahrscheinlichkeitsdefinition von Mittelwerten ist der, dass wir oftmals über Wahrscheinlichkeiten allgemeine Aussagen machen können. Zum Beispiel wissen wir, dass die Wahrscheinlichkeit $p(m)$, mit einem Spielwürfel die Augenzahl $A(m) = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ zu würfeln, unabhängig von m gleich $1/6$ ist. Somit erhalten wir

$$\langle A \rangle = \sum_m A(m)p(m) = \frac{1+2+3+4+5+6}{6} = \frac{7}{2}. \quad (11.4.4)$$

Um diesen Wert im Experiment zu realisieren, müssen wir entweder einen Würfel sehr oft werfen (Zeitmittel) oder mit einer sehr großen Zahl von Würfeln einmal werfen (Scharmittel).

11.5 Systeme in thermischem Kontakt

Wir hatten Systeme als abgeschlossen bezeichnet, wenn ihre Energie und Teilchenzahl erhalten ist. Verbinden wir zwei abgeschlossene Systeme so miteinander, dass sie zwar Energie aber keine Teilchen austauschen können, so sind sie im thermischen Kontakt. Physikalisch kann dies durch eine wärmeleitende Barriere geschehen. Ist die Barriere auch für die Teilchen durchlässig, so spricht man von diffusivem Kontakt zwischen den Systemen. Die verschiedenen Kontaktmodi für zwei Systeme sind in Abb. 11.11 dargestellt. Etablieren wir zwischen zwei ursprünglich isolierten Systemen einen thermischen Kontakt, so wird es zum Energieaustausch kommen, wir sprechen dann davon, dass "Wärme" zwischen den beiden Systemen fließt. Dies ist ein uns aus dem Alltag äußerst vertrauter Prozess, der bekanntlich durch die Temperatur geregelt wird. Es wird daher unsere Aufgabe sein, die *Temperatur als Konzept der statistischen Mechanik* zu etablieren. Dabei wird sich herausstellen, dass es sich bei der Temperatur um eine abgeleitete Größe handelt. Die zentrale Rolle kommt der *Entropie* zu. Während die Entropie in der klassischen Thermodynamik eine nur schwer fassbare und schwierig zu vermittelnde Größe darstellt, ist ihre Definition im Rahmen der statistischen Mechanik von bestechender Einfachheit.

Wie bisher wollen wir die Diskussion exemplarisch an Hand des Spin-Modells führen. Im Spin-Modell sind die beiden Teilsysteme durch die Anzahl N_1 und N_2 ihrer jeweiligen Spinzustände festgelegt. Abhängig von den quantenmechanischen Mikrozuständen, die ihnen zugänglich sind, beträgt ihr jeweiliger Spinüberhang $2m_1$ bzw. $2m_2$. Dabei sind m_1 und m_2 durch die Energien U_1 und U_2 der Teilsysteme eindeutig festgelegt. Die Magnetisierung des Gesamtsystems ist durch

$$M = 2m\mu_B = (2m_1 + 2m_2)\mu_B \quad (11.5.1)$$

gegeben. Da die Bedingung

$$U(m) = U_1(m_1) + U_2(m_2) \quad (11.5.2)$$

bei thermischen Kontakt erfüllt sein muss, und $U = -M \cdot B$ linear von der Magnetisierung abhängt, verändert sich der Spinüberhang m durch das Zustandekommen des thermischen Kontakts nicht.

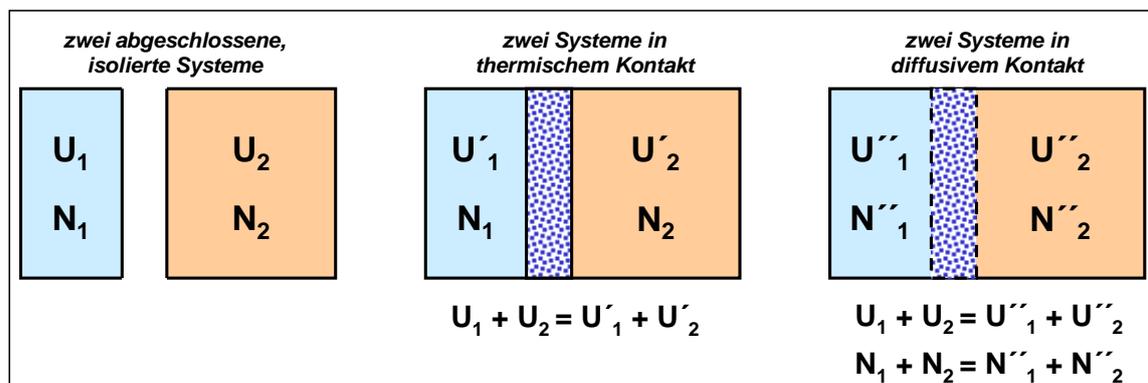


Abbildung 11.11: Mögliche Kontaktarten von zwei thermodynamischen Systemen.

Uns interessiert nun, welche Kombination von m_1 und m_2 , d.h. von U_1 und U_2 nach der Relaxation des Systems die größte Entartung und damit die höchste Wahrscheinlichkeit aufweist. Haben wir diese Frage beantwortet, so wissen wir auch, welches System aufgrund der Relaxation Energie aufnimmt und welches Energie abgibt, d.h. wir haben die Richtung des Energieflusses etabliert. Besitzt das Gesamtsystem den Entartungsgrad $g(N, m)$ und das erste Untersystem¹⁸ den Entartungsgrad $g_1(N_1, m_1)$, so folgt für den Entartungsgrad des zweiten Systems aufgrund der durch (11.5.1) zum Ausdruck gebrachten Kopplung¹⁹

$$g_2(N_2, m_2) = g_2(N_2, m - m_1) . \quad (11.5.3)$$

Indem wir m_1 innerhalb der Grenzen $[-\frac{1}{2}N_1, \frac{1}{2}N_1]$ variieren, erhalten wir den Zusammenhang

$$g(N, m) = \sum_{m_1 = -\frac{1}{2}N_1}^{+\frac{1}{2}N_1} g_1(N_1, m_1) g_2(N_2, m - m_1) . \quad (11.5.4)$$

Wegen der direkten Beziehung zwischen Spin und innerer Energie können wir dieses Ergebnis auch als

$$g(N, U) = \sum_{U_1} g_1(N_1, U_1) g_2(N_2, U - U_1) \quad (11.5.5)$$

schreiben.

Unsere Frage nach der wahrscheinlichsten Kombination von m_1 und m_2 ist beantwortet, wenn wir den größten Summanden in (11.5.4) bestimmt haben. Dies ist eine natürliche Folge der a priori Annahme, dass alle Zustände gleich wahrscheinlich sind. Es geht daher der Unterraum von Zuständen mit der höchsten Mächtigkeit als Sieger aus dem Relaxationsprozess hervor. Dabei sind wir hier an den Unterräumen von Quantenzuständen interessiert, die einen festen Spinüberhang $2m_1$ im System 1 und damit $2m_2 = 2(m - m_1)$ im System 2 aufweisen. Wir wollen den Spinüberhang im System 1 dieses "maximalen" Unterräumen mit \tilde{m}_1 bezeichnen.²⁰ Damit ist

$$g(N_1, N_2, m, \tilde{m}_1) = g_1(N_1, \tilde{m}_1) \cdot g_2(N_2, m - \tilde{m}_1) \quad (11.5.6)$$

der größte Summand, der in (11.5.4) auftritt. Es wird sich herausstellen, dass bei großen Systemen dieser Summand die Summe (11.5.4) dominiert.

¹⁸Dabei sei das erste System dasjenige, für welches $N_1 > N_2$.

¹⁹Wir betrachten die Konfiguration des kombinierten Systems, bei dem das erste System einen Spinüberschuß von $2m_1$ und das zweite von $2m_2$ hat. Die kombinierte Konfiguration besteht aus dem Satz von Zuständen, die durch feste Werte von m_1 und m_2 charakterisiert sind. Das erste System hat $g_1(N_1, m_1)$ mögliche Zustände, das zweite $g_2(N_2, m_2)$. Die Gesamtzahl von Zuständen in einer Konfiguration des kombinierten Systems ist durch das Produkt $g_1 g_2$ gegeben. Da aber $m = m_1 + m_2 = \text{const}$, können wir $m_2 = m - m_1$ setzen.

²⁰Wir stellen einmal mehr die Bedeutung der Einteilung in Klassen fest. Im vorliegenden Fall werden Quantenzustände nach ihrer Magnetisierung in den beiden Teilsystemen klassifiziert. Das Problem ist also zuerst algebraisch. Im zweiten Schritt müssen dann die Mächtigkeiten der Klassen errechnet werden. Hier kommt die Arithmetik und insbesondere die Kombinatorik ins Spiel.

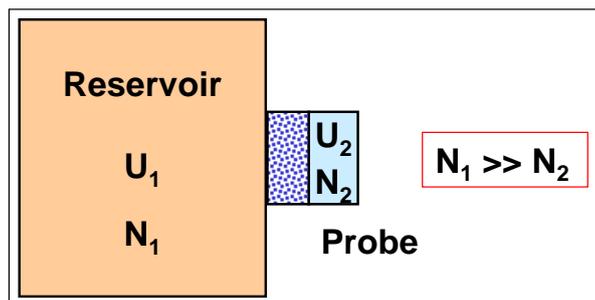


Abbildung 11.12: Systeme im thermischen Kontakt: Ist eines der beiden Systeme sehr groß ist, so können wir dieses als Reservoir betrachten. Diese Betrachtungsweise entspricht den meisten experimentellen Situationen, bei denen eine Probe an ein "Wärmebad" thermisch gekoppelt wird.

Es ist mit Hilfe der Kombinatorik möglich, das Maximum der Funktion $g(N_1, N_2, m, m_1)$ zu bestimmen. In Abb. 11.13 ist dies am Beispiel zweier kleiner Spinsysteme gezeigt. Da wir aber in der Physik nur gekoppelte Systeme betrachten wollen, von denen zumindest eines sehr groß ist — dieses wird dann als Reservoir bezeichnet (siehe hierzu Abb. 11.12) — ist diese kombinatorische Lösungsmethode sehr schwerfällig. In diesen Fällen können wir für unser Spin-Modell die Näherung (11.3.19) bzw. (11.3.22)

$$g(N, m) = g(N, 0) e^{-\frac{2m^2}{N}} \quad (11.5.7)$$

verwenden.

Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} g(N_1, N_2, m, m_1) &= g_1(N_1, 0) g_2(N_2, 0) e^{-\frac{2m_1^2}{N_1}} e^{-\frac{2(m-m_1)^2}{N_2}} \\ &= g_1(N_1, 0) g_2(N_2, 0) e^{-\left(\frac{2m_1^2}{N_1} + \frac{2(m-m_1)^2}{N_2}\right)} \end{aligned} \quad (11.5.8)$$

Dieses Produkt gibt die Zahl der für das kombinierte System möglichen Zustände an, wenn der Spinüberschuss des ersten Systems $2m_1$ ist. Die schematische Darstellung in Abb. 11.14 soll ein Gefühl für das Produkt vermitteln, obwohl die Darstellung nur für kleine Systeme gilt.

Wir suchen das Maximum dieser Funktion bzgl. der Variablen m_1 . Elementares Ableiten ergibt

$$\frac{\partial}{\partial m_1} g(N_1, N_2, m, m_1) = \left(-\frac{4m_1}{N_1} + \frac{4(m-m_1)}{N_2} \right) g(N_1, N_2, m, m_1) \quad (11.5.9)$$

Die Ableitung ist Null, falls

$$\frac{m_1}{N_1} = \frac{m-m_1}{N_2} = \frac{m_2}{N_2} \quad (11.5.10)$$

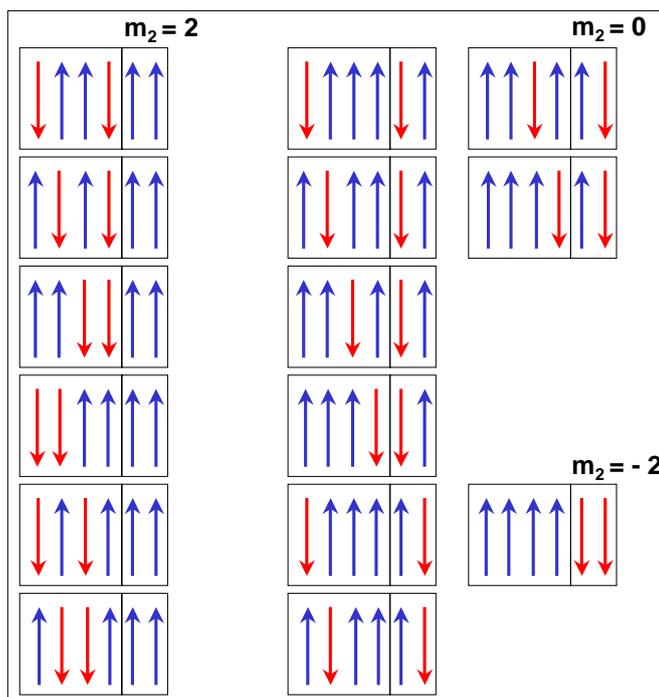


Abbildung 11.13: Zwei Spinsysteme mit $(N_1 = 4, M = 0)$ und $(N_2 = 2, M = 2\mu_B)$ werden in thermischen Kontakt gebracht. Die Spalte links zeigt alle 6 möglichen Quantenzustände vor dem Relaxationsprozess. Durch den thermischen Kontakt kommen neun weitere mögliche Quantenzustände hinzu. Der Gesamtzustand $(N_1 = 6, M = 2\mu_B)$ ist also 15-fach entartet. Dabei tragen die Quantenzustände mit $M_2 = 0$ (d.h. $M_1 = 2\mu_B$) am meisten zur Entartung bei. Sie stellen somit den maximalen nach M_1 charakterisierten Unterraum dar. $M_1 = -4\mu_B$ enthält nur einen Quantenzustand und ist damit der minimale nach M_1 charakterisierte Unterraum.

Durch die Berechnung der zweiten Ableitung kann man sich davon überzeugen, dass es sich bei dem identifizierten Extremum wirklich um ein Maximum handelt.

Das Ergebnis ist anschaulich klar. Das System vermeidet die Clusterung von Spins. Energie wird solange ausgetauscht, bis die Spindichte m/N in den beiden Untersystemen gleich, d.h. im gesamten System homogen verteilt ist. Das hätten wir vermutet, handelt es sich doch dabei um die einzige wirklich ausgezeichnete Verteilung. Man muss aber in diesem Zusammenhang beachten, dass unser ideales Spinsystem keine Wechselwirkung zwischen den Spins aufweist, die eine Clusterung fördern könnte.

Für das in Abb. 11.13 gezeigte Spin-Modell finden wir das Maximum der Entartung für $\tilde{m}_1 = 2$

$$g(N_1 = 4, N_2 = 2, m = 2, \tilde{m}_1 = 2) = 8. \quad (11.5.11)$$

Für den Term $\tilde{m}_1 = 0$ ergibt sich

$$g(N_1 = 4, N_2 = 2, m = 2, \tilde{m}_1 = 0) = 6. \quad (11.5.12)$$

Das Maximum in der Entartungsfunktion ist somit nur sehr schwach ausgeprägt. Zugegebenermaßen handelt es sich dabei nicht um große Systeme. Es wäre also in dem gegebenen Fall falsch, thermodynamisch zu argumentieren und die Eigenschaften des Systems unter ausschließlicher Einbeziehung der wahrscheinlichsten Quantenzustände zu berechnen.

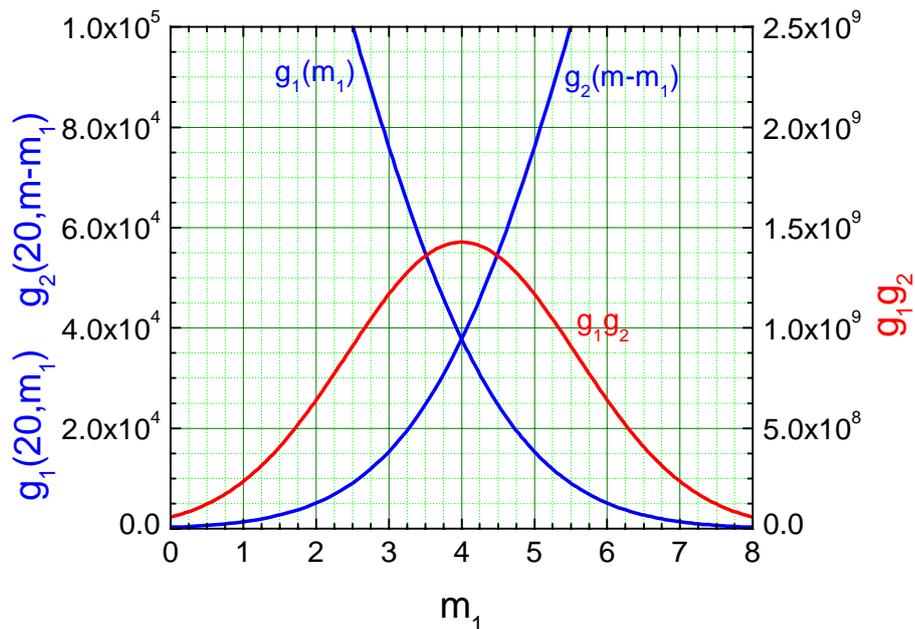


Abbildung 11.14: Schematische Darstellung von g_1 , g_2 sowie $g_1 g_2$ für zwei kleine Systeme mit $N_1 = N_2 = 20$ und $m = 8$.

Was passiert nun im Falle wirklich großer Systeme? Führen wir eine kleine Fluktuation δ ein, so dass

$$m_1 = \tilde{m}_1 + \delta \quad \text{und} \quad m_2 = \tilde{m}_2 - \delta, \quad (11.5.13)$$

so ergibt sich für die Quadrate

$$m_1^2 = \tilde{m}_1^2 + 2\tilde{m}_1\delta + \delta^2 \quad \text{und} \quad m_2^2 = \tilde{m}_2^2 - 2\tilde{m}_2\delta + \delta^2, \quad (11.5.14)$$

und somit

$$g(N_1, N_2, m_1, m_2) = g_1(N_1, \tilde{m}_1) g_2(N_2, \tilde{m}_2) \exp\left(-4\delta \left[\frac{\tilde{m}_1}{N_1} - \frac{\tilde{m}_2}{N_2}\right] - 2\delta^2 \left[\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2}\right]\right) \quad (11.5.15)$$

Dabei haben wir die Gleichverteilung (11.5.10) ausgenutzt.

Zahlenbeispiel: Wählen wir für die Teilchenzahl $N_1 = N_2 = 10^{22}$ und betrachten Fluktuationen $\delta = 10^{12}$, was einer relativen Abweichung von $\delta/N \simeq 10^{-10}$ entspricht, so ergibt sich

$$\frac{g(N_1, N_2, m_1, m_2)}{g(N_1, N_2, \tilde{m}_1, \tilde{m}_2)} = e^{-200} = 10^{-173}. \quad (11.5.16)$$

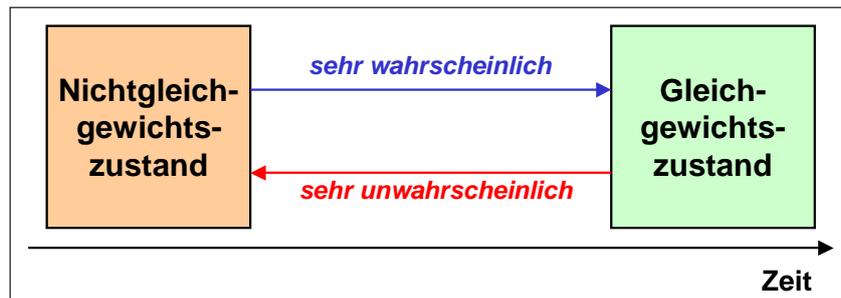


Abbildung 11.15: Zum Begriff des irreversiblen Übergangs von einem Nichtgleichgewichts- in einen Gleichgewichtszustand.

Daraus lernen wir, dass selbst eine Fluktuation dieser geringen Stärke — von den 10^{22} Spins im System 1 ist im Mittel jeder 10^{10} -te falsch herum orientiert — wird daher praktisch nie beobachtet. Setzen wir für die Zeit, die zu einem Spinflip benötigt wird, eine Femtosekunde an, so werden in einer Sekunde etwa $10^{15} \cdot 10^{22} = 10^{37}$ zugängliche Quantenzustände durchlaufen. Bevor das System einmal in einen Zustand mit Spinüberhang $2m_1 = 2(\tilde{m}_1 + \delta)$ gelangt, wird es 10^{173} Zustände mit $2m_1 = 2\tilde{m}_1$ durchlaufen. Dazu benötigt es $10^{173} \cdot 10^{-37} = 10^{136}$ Sekunden. Das Alter des Universums wird auf 10^{18} Sekunden geschätzt. Das Ereignis tritt also statistisch gesehen nie ein. Dieses Ergebnis hat eine interessante Konsequenz für die Ergodizität. Man könnte ja annehmen, dass ein ergodisches System innerhalb der Relaxationszeit alle zugänglichen Zustände durchläuft. Dies ist, wie die obige Rechnung zeigt, selbst innerhalb der Lebenszeit unseres Universums definitiv nicht möglich. Es werden bei den uns umgebenden makroskopischen Systemen deshalb nie alle zugänglichen Quantenzustände realisiert.²¹

Wir weisen darauf hin, dass die in Abb. 11.7 bzw. in Abb. 11.6 gezeigten Entartungsfunktionen die Situation für kleine N darstellen. Z.B. ist die Wahrscheinlichkeit für eine völlig parallele Ausrichtung der Spins für das in Abb. 11.6 gezeigte System aus nur 10 Spins immerhin noch $1/2^{10} = 1/1024$, also noch so wahrscheinlich, dass wir diese Situation irgendwann auch beobachten könnten. Dies kann nicht auf die Situation für thermodynamische Systeme mit großen $N \sim N_A$ übertragen werden. Die Wahrscheinlichkeit für eine parallele Ausrichtung der Spins wäre in diesem Fall nur $1/2^{N_A} \simeq 10^{-10^{23}}$ und damit verschwindend klein. Die Abhängigkeit $g(N, m)$ entwickelt sich für diese großen N praktisch zu einer δ -Funktion beim Gleichgewichtswert. Dies bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit, in einem abgeschlossenen System mit großer Teilchenzahl eine andere Verteilung als die Gleichgewichtsverteilung zu finden äußerst gering ist. Man erkennt weiter, dass sich das System, falls es sich anfänglich in einem Zustand befindet, der nicht dem Gleichgewichtszustand entspricht, von selbst in den Gleichgewichtszustand einlaufen wird und dann dort verbleiben wird. Diese Situation ist in Abb. 11.15 dargestellt.

Insgesamt können wir folgendes wichtige Resultat festhalten:

Der Übergang eines Nichtgleichgewichtszustandes in einen Gleichgewichtszustand ist irreversibel.

Beispiel Affen-Hamlet: Wir nehmen an, dass im Laufe des Alters unseres Universum (10^{18} sec) 10^{10} Affen an Schreibmaschinen gesetzt werden. Ein Affe soll in der Lage sein, 10 Schreibmaschinentasten pro Sekunde anzuschlagen, eine Schreibmaschine soll 44 Tasten haben, wobei wir nur kleine Buchstaben

²¹Zitat von Boltzmann (1898): "Man darf sich nicht vorstellen, dass zwei Gase in einem Behälter, die ursprünglich unvermischt waren, sich vermischen, nach ein paar Tagen wieder entmischen, dann wieder mischen usw. Man findet im Gegenteil, dass innerhalb einer Zeitspanne, die verglichen mit $10^{10^{10}}$ Jahren ungeheuer lang ist, keine merkbare Entmischung der Gase eintreten wird. Man darf wohl anerkennen, dass dies praktisch gleichbedeutend ist mit nie"

berücksichtigen wollen. Die Frage stellt sich dann, werden die Affen per Zufall irgendwann einmal auf Shakespeares Hamlet stoßen, wenn man annimmt, dass Hamlet aus etwa 100 000 Buchstaben besteht. Die Antwort ist nein. Die Wahrscheinlichkeit, die 100 000 Buchstaben in der richtigen Reihenfolge anzuschlagen ist $(1/44)^{100\,000} = 10^{-164\,243}$. Bei 10^{10} Affen, der angegebenen Anschlaggeschwindigkeit und dem Alter unseres Universums ist die Wahrscheinlichkeit für den Affen-Hamlet nur $10^{-164\,316}$, was wir als Null bezeichnen können. Nehmen wir an, dass es zur Zeit etwa 10^8 Buchtitel gibt, so ist auch die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Affen durch Zufall irgendein existierendes Buch produzieren würden, immer noch verschwindend gering.

11.6 Entropie, Temperatur und chemisches Potenzial

Wir wollen in diesem Abschnitt die statistischen Definitionen für die Größen Entropie, Temperatur und chemisches Potenzial geben. Dazu betrachten wir zwei Systeme die in thermischem und diffusivem Kontakt stehen, also sowohl Energie als auch Teilchen austauschen können.

11.6.1 Entropie

Wir sagen, dass zwei Systeme miteinander im *thermischen und diffusiven Gleichgewicht* stehen, wenn sich das kombinierte System in seiner wahrscheinlichsten Konfiguration befindet, d.h in der Konfiguration, für welche die Anzahl der möglichen Zustände ein Maximum ist.

Unter den Bedingungen

$$U = U_1 + U_2 = \text{const} \qquad N = N_1 + N_2 = \text{const} \qquad (11.6.1)$$

ist die wahrscheinlichste Kombination des kombinierten Systems dasjenige, für die die Zahl der möglichen Zustände ein Maximum hat. Diese ist maximal, wenn das Produkt

$$g(N_1, N_2, U, U_1) = g_1(N_1, U_1) \cdot g_2(N - N_1, U - U_1) \qquad (11.6.2)$$

der Zahlen der möglichen Zustände der getrennten Systeme hinsichtlich einer unabhängigen Variation von N_1 und U_1 ein Maximum hat. Betrachten wir sehr große N , so kann die Energie als kontinuierlich angesehen werden, und die Summe kann durch das Integral

$$g(N, U) = \int dg = \int \left[\left(\frac{\partial g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} g_2 dU_1 + \left(\frac{\partial g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} g_1 dU_2 \right] + \int \left[\left(\frac{\partial g_1}{\partial N_1} \right)_{U_1} g_2 dN_1 + \left(\frac{\partial g_2}{\partial N_2} \right)_{U_2} g_1 dN_2 \right] \qquad (11.6.3)$$

ausgedrückt werden. Der Integrand besitzt ein Extremum, falls das totale Differential $dg = 0$ ist, falls also

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} g_2 dU_1 + \left(\frac{\partial g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} g_1 dU_2 + \left(\frac{\partial g_1}{\partial N_1} \right)_{N_1} g_2 dN_1 + \left(\frac{\partial g_2}{\partial N_2} \right)_{N_2} g_1 dN_2 = 0 . \qquad (11.6.4)$$

Dieser Ausdruck stellt somit die Bedingung dafür dar, dass sich die beiden Systeme im thermischen und diffusiven Gleichgewicht befinden.

Wegen (11.6.1) ist

$$dU_1 = -dU_2 \quad \text{und} \quad dN_1 = -dN_2, \quad (11.6.5)$$

womit dann

$$\frac{1}{g_1} \left(\frac{\partial g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} + \frac{1}{g_1} \left(\frac{\partial g_1}{\partial N_1} \right)_{U_1} = \frac{1}{g_2} \left(\frac{\partial g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} + \frac{1}{g_2} \left(\frac{\partial g_2}{\partial N_2} \right)_{U_2} \quad (11.6.6)$$

folgt. Wegen der Identität

$$\frac{1}{f(x)} \frac{df}{dx} = \frac{d}{dx} \ln f(x)$$

erhalten wir

$$\left(\frac{\partial \ln g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} + \left(\frac{\partial \ln g_1}{\partial N_1} \right)_{U_1} = \left(\frac{\partial \ln g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} + \left(\frac{\partial \ln g_2}{\partial N_2} \right)_{U_2}. \quad (11.6.7)$$

Die Werte der jeweiligen Entartung von g sind gewöhnlich sehr große Zahlen. Es ist bequem, mit einer kleineren Zahl σ zu arbeiten, die als natürlicher Logarithmus von g definiert ist.²² Wir führen also die folgende Definition ein:

Der Logarithmus der Entartungsfunktion

$$\sigma(N, U) \equiv \ln g(N, U) \quad (11.6.8)$$

werde als Entropie bezeichnet. Die Entropie ist somit der Logarithmus der Anzahl der Zustände, die dem System zugänglich sind.

Man sagt, dass die Entropie ein Maß für die Unordnung eines Systems ist. Diese Feststellung wird durch die Definition $\sigma \equiv \ln g$ präzisiert. Je mehr Zustände möglich sind, desto größer die Entropie. In der obigen Definition haben wir eine Abhängigkeit der Entropie von der Teilchenzahl und der inneren Energie angedeutet. Die Entropie kann aber auch von zusätzlichen unabhängigen Parametern abhängen (z.B. vom Volumen).

Mit der Definition der Entropie können wir (11.6.6) schreiben als

$$d\sigma = \left[\left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial N_1} \right)_{U_1} - \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial N_2} \right)_{U_2} \right] dN_1 + \left[\left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} - \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} \right] dU_1. \quad (11.6.9)$$

Aus dieser Beziehung können wir folgern, dass sich die beiden Systeme im thermischen und diffusiven Gleichgewicht befinden, wenn die beiden Terme in den eckigen Klammern verschwinden:

$$\left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} \quad \left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial N_1} \right)_{U_1} = \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial N_2} \right)_{U_2}. \quad (11.6.10)$$

²²Weitere Vorteile dieser Wahl wie z.B. die Additivität des Logarithmus werden wir im Laufe der Diskussion kennenlernen.

11.6.2 Statistische Definition der Temperatur

Wir betrachten jetzt zwei Systeme im thermischen Gleichgewicht, d.h. es ist kein Teilchenaustausch erlaubt. In diesem Fall gilt wegen (11.6.7) und (11.6.10)

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial U_1}\right)_{N_1} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U_2}\right)_{N_2}. \quad (11.6.11)$$

Dies führt uns unmittelbar auf die statistische Definition der Temperatur τ

$$\frac{1}{\tau} \equiv \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\right)_N. \quad (11.6.12)$$

Wir werden im Folgenden auch häufig die Größe $\beta \equiv 1/\tau$ verwenden. Nach dieser Definition sind zwei Systeme im thermischen Gleichgewicht, wenn sie die gleiche Temperatur τ aufweisen. Dabei hätten wir aber, im Prinzip jede beliebige Funktion $F(\partial\sigma/\partial U)$ wählen können, um eine "statistische" Temperatur τ zu etablieren. Wir wollen nun zeigen, dass die getroffene Konvention sicherstellt, dass die Energie von einem System hoher Temperatur zu einem System niedriger Temperatur fließt.

Wir wollen hier noch anmerken, dass die Entropie definitionsgemäß keine Dimension besitzt. Die Temperatur τ hat somit die Dimension einer Energie.

11.6.3 Statistische Definition des chemischen Potentials

Wir betrachten nun zwei Systeme, die sich sowohl in thermischem als auch diffusivem Kontakt befinden. Da nun Teilchenaustausch erlaubt ist, müssen beide Bedingungen in (11.6.10) erfüllt sein. Die zweite Bedingung führt uns auf die Definition des chemischen Potentials μ :

$$-\frac{\mu}{\tau} \equiv \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_U. \quad (11.6.13)$$

Die Tatsache, dass in dieser Definition des chemischen Potentials die Temperatur τ auftritt, zerstört leider die Symmetrie der Formulierung, hat aber zur Folge, dass das chemische Potential, wie wir das fordern müssen, die Dimension einer Energie besitzt. Wesentlich für uns ist, dass das chemische Potential eine Funktion der Ableitung der Entropie nach der Teilchenzahl und die Temperatur eine Funktion der Ableitung der Entropie nach der Energie darstellt. Diese beiden Ableitungen sind die grundlegenden Größen.

Das chemische Potential gibt an, wie sich die Zahl der zugänglichen Zustände mit der Teilchenzahl ändert. Bringt man zwei Systeme in diffusiven Kontakt, so werden, wie wir weiter unten zeigen werden, die Teilchen zum System mit dem kleineren Potential wandern, da dies einer Steigerung der Anzahl der zugänglichen Zustände entspricht. Dies ist durch das Minuszeichen in (11.6.13) sichergestellt. Das chemische Potential ist experimentell nicht so leicht zugänglich wie die Temperatur, aber von ähnlicher Bedeutung. Es sorgt dafür, dass Teilchen die Tendenz haben den Zustandsraum gleichmäßig auszufüllen, selbst wenn dies energetisch für den einzelnen Zustand ungünstig sein sollte.

Für zwei Systeme mit der gleichen Temperatur τ gilt unmittelbar

$$-\frac{\mu_1}{\tau} = -\frac{\mu_2}{\tau} \quad \text{oder} \quad \mu_1 = \mu_2 . \quad (11.6.14)$$

Insgesamt können wir also das folgende wichtige Resultat festhalten:

Zwei Systeme, die Energie und Teilchen austauschen können, sind im Gleichgewicht, wenn ihre Temperaturen und chemischen Potenziale gleich sind.

11.6.4 Der 3. Hauptsatz

Die Definition der Entropie führt unmittelbar zu einer Feststellung, die man den *dritten Hauptsatz der Thermodynamik* nennt. Zum dritten Hauptsatz ist allerdings zu bemerken, dass er im Wesentlichen eine Definition darstellt und deshalb nicht zu einem Naturgesetz erhoben werden sollte.²³

Eine wesentliche Aussage des *dritten Hauptsatzes der Thermodynamik* ist:

Die Entropie eines Systems wird zu Null, wenn das System sich in seinem tiefsten Energieniveau befindet, wie etwa am absoluten Nullpunkt der Temperatur.

$$\sigma \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad \tau \rightarrow 0$$

Dieses Ergebnis folgt direkt aus der Definition der Entropie, wenn das tiefste Energieniveau nur einem einzigen Zustand des Systems mit $g = 1$ und daher $\sigma = \ln g = 0$ entspricht.²⁴

11.6.5 Der 2. Hauptsatz

Wir betrachten zunächst zwei isolierte Systeme. In diesem Fall ist die Anzahl der Zustände des Gesamtsystems durch das Produkt

$$g(N_1, N_2, U_1, U_2) = g_1(N_1, U_1) \cdot g_2(N_2, U_2) \quad (11.6.15)$$

gegeben, da es zu jedem Zustand aus dem System 1 genau $g(N_2, U_2)$ Zustände im System 2 gibt.²⁵ Für die Entropie bedeutet dies

²³Im Frühstadium der Physik der Wärme war man sich nicht über den Begriff der Entropie klar. Man glaubte, dass diese nicht unmittelbar einer messbaren physikalischen Größe entspricht, sondern vielmehr nur eine mathematische Funktion darstellt, die sich aus der Definition der Temperatur ergibt. Heute wissen wir aber, welche physikalische Eigenschaft die Entropie misst und dass die Entropie in der Physik der Wärme eine zentrale Rolle spielt.

²⁴Für viele Systeme kann allerdings das tiefste Energieniveau entartet sein, so dass g nicht gleich eins und σ nicht gleich Null ist.

²⁵Mathematisch kann man sich den gemeinsamen Zustandsraum als direktes Produkt zweier Vektoren vorstellen.

$$\begin{aligned}\sigma(N_1, N_2, U_1, U_2) &= \ln[g_1(N_1, U_1) \cdot g_2(N_2, U_2)] = \ln g_1(N_1, U_1) + \ln g_2(N_2, U_2) \\ &= \sigma(N_1, U_1) + \sigma(N_2, U_2)\end{aligned}\quad (11.6.16)$$

Wir sehen, dass *Entropien additiv sind*.

Bringen wir jetzt die ursprünglich isolierten Systeme in thermischen Kontakt, so kann sich die Anzahl der zugänglichen Quantenzustände dadurch nur vergrößern. Im Extremfall bleibt sie konstant. Damit ergibt sich

$$\sigma(N_1, N - N_1, U_1, U - U_1) \geq \sigma(N_1, U_1) + \sigma(N_2, U_2) \quad (11.6.17)$$

Die Entropie nimmt also zu, falls der Ausgangszustand als Nicht- Gleichgewichtszustand präpariert wurde. Dies ist die *statistische Formulierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik*. Er ist eine direkte Folge der Annahme, dass alle zugänglichen Zustände gleich wahrscheinlich sind.

Die Tendenz der Entropie eines abgeschlossenen Systems anzuwachsen ist unmittelbar einsehbar. Zwei getrennte Systeme sind jeweils eigenen Vorschriften für ihre inneren Energien U_1 und U_2 unterworfen. Das kombinierte System hat jedoch nur noch eine einzige Vorschrift $U = U_1 + U_2$ für die Energie anstelle von zwei. Die Beseitigung eines Zwanges erlaubt dem System, die Zahl der möglichen Zustände zu vermehren.

Anmerkung: Man sollte bei der Anwendung des zweiten Hauptsatzes immer beachten, unter welchen Voraussetzungen er abgeleitet wurde. Ein System wie die Sonne, das ständig Energie an das Reservoir Weltall verliert, besitzt z.B. eine Entropie, die mit der Zeit abnimmt. Es handelt sich dabei aber um kein abgeschlossenes System.

11.6.6 Wärmefluss

Wir betrachten 2 Systeme mit $\tau_1 > \tau_2$, die miteinander in thermischen Kontakt gebracht werden. Wir wollen überlegen, ob und in welche Richtung eine Energieausgleich zwischen den beiden Systemen stattfindet.

Das totale Differential der Entropie zweier Systeme im thermischen Kontakt als Funktion der Temperaturen τ_1 und τ_2 ist gegeben durch

$$d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} dU_1 + \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2}\right)_{N_2} dU_2 = \left[-\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}\right] dU . \quad (11.6.18)$$

Hierbei haben wir die Vorzeichenkonvention $dU = -dU_1 = +dU_2$ verwendet. Da die Entropieänderung positiv sein muss, gilt wegen

$$\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1} > 0 \quad \text{für } \tau_1 > \tau_2 \quad (11.6.19)$$

für die Änderung der inneren Energie

$$dU = dU_2 > 0 . \quad (11.6.20)$$

Aus $dU > 0$ folgt mit der obigen Vorzeichenkonvention unmittelbar $dU_1 = -dU < 0$ und $dU_2 = +dU > 0$. Das heißt, die Energie fließt von einem System höherer Temperatur zu einem System niedrigerer Temperatur. Auf ähnliche Weise lässt sich zeigen, dass die Energie eines Systems mit steigender Temperatur zunimmt. Es wäre aber falsch anzunehmen, dass die Energie eines Systems A , das eine höhere Temperatur als B aufweist, notwendigerweise die Energie von B übersteigen müsse.

11.6.7 Teilchenfluss

Wir wollen jetzt überlegen, in welche Richtung der Teilchenfluss geht, wenn wir zwei Systeme mit $\mu_1 > \mu_2$ mit gleicher Temperatur in diffusiven Kontakt bringen.

Das totale Differential der Entropie zweier Systeme im diffusiven Kontakt als Funktion der chemischen Potentiale μ_1 und μ_2 ist gegeben durch

$$d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial N_1} \right)_{U_1} dN_1 + \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial N_2} \right)_{U_2} dN_2 = \left[\frac{\mu_1}{\tau} - \frac{\mu_2}{\tau} \right] dN . \quad (11.6.21)$$

Hierbei haben wir die Vorzeichenkonvention $dN = -dN_1 = +dN_2$ verwendet. Da die Entropieänderung positiv sein muss, gilt wegen²⁶

$$\frac{\mu_1}{\tau} - \frac{\mu_2}{\tau} > 0 \quad \text{für } \mu_1 > \mu_2 \quad (11.6.22)$$

für die Änderung der Teilchenzahl

$$dN = dN_2 > 0 . \quad (11.6.23)$$

Aus $dN > 0$ folgt mit der obigen Vorzeichenkonvention unmittelbar $dN_1 = -dN < 0$ und $dN_2 = +dN > 0$. Das heißt, Teilchen fließen von einem System höherem chemischen Potenzial zu einem System niedrigerem chemischen Potenzial. Auf ähnliche Weise lässt sich zeigen, dass die Teilchenzahldichte eines Systems mit steigendem chemischen Potenzial zunimmt (siehe hierzu Abb. 11.16).

²⁶Die Temperatur τ kann nur positive Werte annehmen.

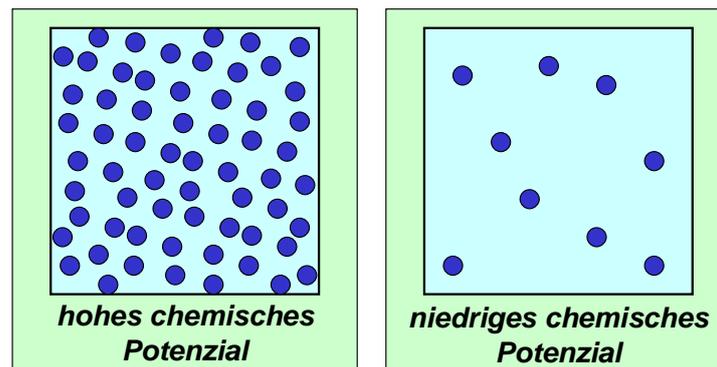


Abbildung 11.16: Bei gleicher Temperatur besitzt das System mit einer höheren Teilchendichte ein höheres chemisches Potenzial als das System mit niedrigerer Teilchendichte.

11.6.8 Zusammenhang zwischen statistischen und thermodynamischen Größen

Der Zusammenhang zwischen den statistischen Größen σ und τ und den thermodynamischen Größen, der Entropie S und der konventionellen Temperatur T kann z.B. vollzogen werden, indem man einen thermodynamischen Carnot-Zyklus mit den Werkzeugen der statistischen Mechanik analysiert.

Das Ergebnis lautet²⁷

$$S = k_B \cdot \sigma \qquad T = \frac{1}{k_B} \cdot \tau, \qquad (11.6.24)$$

wobei

$$k_B = 1.38062 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} = 8.617 \times 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{K}} = 0.695 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{eV/K}} \qquad (11.6.25)$$

die *Boltzmann-Konstante* ist. Gleichung (11.6.24) stellt die statistische Definition der thermodynamischen Größen S und T dar. Dieses Resultat war einer der größten Triumphe der statistischen Mechanik. Die Formel $S = k_B \cdot \ln g$ findet sich auf dem Grabstein Boltzmanns in Wien und stellt auch die originale Definition der Boltzmann-Konstante k_B dar.

Wir werden bei der Diskussion der Fermi-Dirac-Verteilung ein Verfahren kennenlernen, mit dem man k_B experimentell ohne Umweg über den Carnot-Prozess bestimmen kann. Die Dimension von k_B ist J/K. Da σ dimensionslos ist, folgt, dass auch S die Dimension J/K haben muss, was mit der thermodynamischen Definition $dS = dQ/T$ verträglich ist.

Beispiel: Führt man einer Substanz bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ eine Energie von einem Joule zu, so erhöht sich die Entropie um $S = Q/T = 0.01 \text{ J/K}$. Damit ergibt sich $\sigma = 10^{21}$. Wenn man bedenkt, dass dies der Logarithmus der Entartung ist, kommt man auf enorm hohe Zahlen.

²⁷Den Beweis dieses Zusammenhangs wollen wir der Theorievorlesung zur Statistischen Mechanik überlassen. Er kann in den meisten Theorielehrbüchern gefunden werden, siehe z.B. W. Brenig, *Statistische Theorie der Wärme*, Springer, Berlin (1996).

Beispiel: Entropie eines idealen Gases

Wir wollen in diesem Abschnitt den Zusammenhang zwischen statistischen und thermodynamischen Größen explizit am Beispiel der Entropie eines idealen Gases aufzeigen. In Kapitel 10 hatten wir für die Entropieänderung bei der adiabatischen Expansion eines Mols eines idealen Gases vom Volumen V_1 auf das Volumen V_2 folgende thermodynamische Entropieänderung abgeleitet:

$$\Delta S = k_B N_A \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) = k_B \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right)^{N_A} . \quad (11.6.26)$$

Betrachten wir die Situation auf der Basis unserer statistischen Betrachtung, so gilt vor der Expansion des Gases

$$\sigma_a = \ln g_1(U_1) = \ln g_a(U_1) \quad (11.6.27)$$

und danach

$$\sigma_b = \sum_{U_1} \ln [g_1(U_1) \cdot g_2(U - U_1)] . \quad (11.6.28)$$

Wir haben gesehen, dass wir für große Systeme in der Summe nur den größten Term berücksichtigen müssen, so dass wir

$$\sigma_b \simeq \ln g_1(\tilde{U}_1) + \ln g_2(U - \tilde{U}_1) = \ln g_b(U_1) \quad (11.6.29)$$

schreiben können. Für die Entropieänderung erhalten wir dann

$$\Delta \sigma = \sigma_b - \sigma_a = \ln g_b - \ln g_a = \ln \left(\frac{g_b}{g_a} \right) . \quad (11.6.30)$$

Wir betrachten nun ein Mol eines idealen Gases, dessen Energie nur durch die kinetische Energie der Gasteilchen bestimmt ist. Die Zahl der Zustände $g(U)$, die zwischen U und $U + \delta U$ liegt, ist dann gleich der Anzahl der Phasenraumzellen, die zwischen diesen beiden Energien liegen. Somit ist $g(U)$ proportional zum Phasenraumvolumen zwischen den Energieschalen U und $U + \delta U$:

$$g(U) \propto \int_U^{U+\delta U} d^3 r_1 \dots d^3 r_{N_A} d^3 p_1 \dots d^3 p_{N_A} . \quad (11.6.31)$$

Für ein ideales Gas ist die Energie unabhängig vom Ort Teilchen. Somit kann die Integration über die Ortsvektoren sofort ausgeführt werden. Jedes Integral über \mathbf{r}_i ergibt gerade das Volumen V , in das das Gas eingeschlossen ist. Da N_A solcher Integrale vorhanden sind, wird aus (11.6.31)

$$g(U) \propto V^{N_A} g'(U)$$

mit
$$g'(U) \propto \int_U^{U+\delta U} d^3 p_1 \dots d^3 p_{N_A} . \quad (11.6.32)$$

Mit diesem Ergebnis können wir schreiben:

$$g_a(U) \propto V_1^{N_A} g'(U) \qquad g_b(U) \propto (V_1 + V_2)^{N_A} g'(U) \quad (11.6.33)$$

und erhalten damit

$$\Delta\sigma = \ln\left(\frac{g_b}{g_a}\right) = \ln\left(\frac{V_1 + V_2}{V_1}\right)^{N_A} = N_A \ln\left(\frac{V_1 + V_2}{V_1}\right) . \quad (11.6.34)$$

Der Vergleich des statistischen Ausdrucks (11.6.34) mit dem thermodynamischen Ausdruck (11.6.26) ergibt

$$\Delta S = k_B \Delta\sigma . \quad (11.6.35)$$

11.7 Der Zeitpfeil

In Abb. 11.15 haben wir die Tatsache illustriert, dass in einem thermodynamischen System die Entwicklung der Entropie nur in Richtung auf den Gleichgewichtszustand laufen kann. Dies legt die zeitliche Entwicklung des Systems fest, wie dies durch den Zeitpfeil in Abb. 11.15 angedeutet wurde. Hierzu wollen wir noch einige allgemeine Anmerkungen machen.

Für viele physikalische Prozesse gilt das Prinzip der Zeitumkehrinvarianz. Sowohl die Bewegungsgleichung von Newton wie auch diejenige von Schrödinger legen keine bestimmte Zeitrichtung fest. Betrachtet man z.B. einen klassischen Massepunkt, der sich nach der Newtonschen Bewegungsgleichung auf einer klassischen Trajektorie bewegt, so bewegt sich der Massepunkt bei Zeitumkehr auf der gleichen Trajektorie nur in die entgegengesetzte Richtung. Betrachtet man z.B. den Stoß zweier gleicher Kugeln, so ist der zeitumgekehrte Prozess von dem Originalprozess prinzipiell nicht unterscheidbar.

Die Situation ändert sich, wenn wir ein System aus vielen Teilchen betrachten. Ein solches System bewegt sich stets in Richtung zunehmender Entropie und zwar so lange, bis der Gleichgewichtszustand (maximale Entropie) erreicht ist. In diesem Zustand verbleibt dann das System. Ein anschauliches Beispiel ist die Expansion eines Gases, das zunächst in einer Hälfte eines Volumens eingesperrt ist, auf das gesamte zur Verfügung stehende Volumen. Nach Entfernen der Trennwand liegt zunächst ein sehr unwahrscheinlicher Zustand (minimale Entropie) vor. Die Gasteilchen werden sich dann auf das gesamte Volumen ausdehnen, bis sie statistisch gleichmäßig im Gesamtvolumen verteilt sind. Dieser Zustand maximaler Entropie bleibt dann bestehen. Den zeitumgekehrten Prozess, dass sich die Teilchen spontan in die eine Hälfte des Volumens zurückziehen, werden wir nicht beobachten, die Wahrscheinlichkeit dafür ist verschwindend gering. Bis der Gleichgewichtszustand (maximale Entropie) erreicht ist, können wir die Richtung der zeitlichen Entwicklung eindeutig ablesen. Wir können daraus folgern:

In einem abgeschlossenen Vielteilchensystem, das sich nicht im Gleichgewichtszustand befindet, ist die Richtung des Zeitablaufes eindeutig festgelegt. Spätere Zeiten entsprechen einer größeren Entropie.

Bemerkung: Unser Universum ist thermodynamisch nicht im Gleichgewicht. Wir können also frühere und spätere Zeiten eindeutig erkennen. Falls das Weltall aber irgendwann einen Gleichgewichtszustand erreichen sollte, wäre seine Entropie maximal und Zeitabläufe würden keinen Sinn mehr machen. In diesem Zusammenhang stellt sich auch eine andere interessante Frage. Nimmt man an, dass unser Weltall für immer, beginnend mit dem Urknall, expandiert, so ist die Zeitrichtung eindeutig festgelegt. Es wird aber auch die Möglichkeit diskutiert, dass unser Weltall irgendwann wieder kollabiert. Bedeutet diese Situation dann eine Zeitumkehr gegenüber dem jetzigen Standpunkt? Muss dann der 2. Hauptsatz lauten, dass ein System (vom jetzigen Standpunkt aus betrachtet) einen Zustand minimaler Entropie anstrebt? Einen eindeutigen Zeitpfeil müssen wir auf jeden Fall fordern, da sich das Weltall auch beim Kollabieren ständig verändert. Dies ist eine interessante philosophische Frage, die wir hier nicht vertiefen wollen.

11.8 Magnetische Kühlung

Wir wollen die in den vorangegangenen Abschnitten entwickelten Konzepte weiter am Beispiel des idealen Spin-1/2-Systems verdeutlichen. Ist der Spinüberhang $2m$ klein gegen die Gesamtzahl der Spins, so können wir die Anzahl der zugänglichen Zustände als Gauß-verteilt ansehen (siehe (11.3.19) und (11.3.22)). Für die Entropie erhalten wir damit

$$\sigma = \ln g(N, m) = \ln g(N, m=0) - \frac{2m^2}{N}, \quad (11.8.1)$$

d.h. mit $m = -U/2\mu_B B$ als Funktion von N und U

$$\sigma = \sigma(N, U=0) - \frac{U^2}{2\mu_B^2 B^2 N}. \quad (11.8.2)$$

Indem wir nach U ableiten, erhalten wir für die Temperatur

$$\tau = -\frac{N\mu_B^2 B^2}{U}. \quad (11.8.3)$$

Bei einem gegebenen Magnetfeld B ist die Temperatur also umso größer, je kleiner die magnetische Energie, d.h. je kleiner der Spinüberhang bzw. die Magnetisierung des Systems ist. Dies entspricht unserer Erfahrung. Wir erwarten nämlich, dass bei hohen Temperaturen die die Unordnung fördernden thermischen Fluktuationen als Sieger über das ordnende Feld hervorgehen werden.

Betrachten wir die Entropie und die innere Energie als Funktion der Temperatur, so erhalten wir

$$U(\tau) = -\frac{N\mu_B^2 B^2}{\tau} \quad (11.8.4)$$

und

$$\sigma(\tau) = \sigma_0 - \frac{N\mu_B^2 B^2}{2\tau^2}. \quad (11.8.5)$$

Beide Größen steigen also wie erwartet mit der Temperatur an. Für den Mittelwert der Magnetisierung ergibt sich

$$\frac{\langle M \rangle}{N} = -\frac{U(\tau)}{NB} = \frac{\mu_B^2 B}{\tau}. \quad (11.8.6)$$

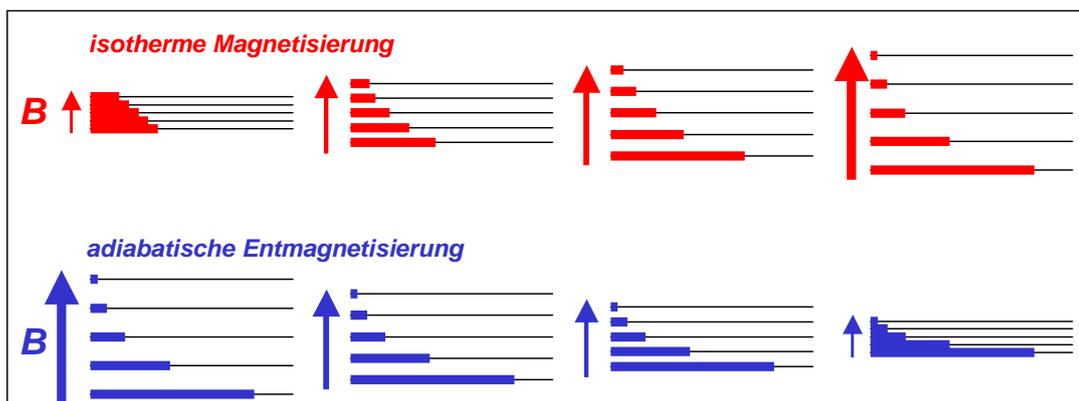


Abbildung 11.17: Zum Prinzip der magnetischen Kühlung veranschaulicht an einem System mit 5 möglichen Zuständen (Spin-2-System). Bei der isothermen Magnetisierung spalten die Zustände im Magnetfeld auf. Da Energie mit einem Reservoir ausgetauscht werden kann, nehmen die Spins eine thermische Besetzung der Zustände ein, die einer einem bestimmten Spinüberhang bzw. Magnetisierung entsprechen. Bei der adiabatischen Entmagnetisierung besteht kein Energieaustausch mit dem Reservoir, wodurch die magnetische Energie des Systems und damit der Spinüberschuss gleich bleiben muss. Ein gleicher Spinüberschuss entspricht aber bei kleiner werdendem Feld einer immer geringeren Temperatur.

Wir können aus der Temperaturabhängigkeit der Entropie unmittelbar das Prinzip der magnetischen Kühlung ableiten (siehe hierzu Abb. 11.17). Bringen wir ein ideales Spin-1/2-System (realisiert durch einen idealen Paramagneten) zunächst in ein hohes Feld B_h und thermalisieren ihn mit Hilfe eines Reservoirs bei einer Temperatur τ_h , so ergibt sich die Entropie zu

$$\sigma(\tau_h) = \sigma_0 - \frac{N\mu_B^2 B_h^2}{2\tau_h^2} . \quad (11.8.7)$$

Nach der Thermalisierung wird der Paramagnet vom Wärmereservoir getrennt und das Feld langsam auf einen kleinen Wert B_l zurückgefahren. Da kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfinden kann, handelt es sich um einen adiabatischen Vorgang, für den die Entropieänderung Null ist. Beim Herunterfahren des Magnetfeldes erniedrigt sich also zwar die innere Energie, die Anzahl der zugänglichen Quantenzustände und damit die Entropie bleibt aber auf Grund des unveränderten Spinüberhangs erhalten:

$$\sigma(\tau_l) = \sigma_0 - \frac{N\mu_B^2 B_l^2}{2\tau_l^2} = \sigma(\tau_h) . \quad (11.8.8)$$

Es muss deshalb

$$\frac{\tau_l}{\tau_h} = \frac{B_l}{B_h} . \quad (11.8.9)$$

Damit sind im Prinzip mit diesem Prozess beliebig tiefe Temperaturen zu erreichen. Da echte physikalische Systeme aber aufgrund der nichtverschwindenden Wechselwirkungen zwischen den elektronischen Momenten keine idealen Paramagneten darstellen, findet das Verfahren in der praktischen Anwendung bei einige mK seine Grenzen. Ein in der Praxis gerne verwendetes paramagnetisches Salz ist Cer-Magnesium-Nitrat ($2\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$), mit dem sich ausgehend von 300 mK Temperaturen von einigen mK erzielen lassen.

Geht man zu magnetischen Kernen über, so sind die Wechselwirkungen aufgrund der viel kleineren Kernmomente geringer und es können Temperaturen von nK erreicht werden. Kleinere Momente bedeuten aber auch eine geringere Kühlleistung. Als Substanz wird gerne Cu verwendet. Die erreichten Temperaturen beziehen sich zunächst nur auf das Kernsystem, welches sehr gut vom Elektronensystem und vom Gitter entkoppelt ist.

Zusammenfassung

- Der Mittelwert einer statistischen Größe A ist durch

$$\langle A \rangle = \sum_{m=1}^M A(m)p(m) ,$$

wobei $p(m)$ die Wahrscheinlichkeit dafür ist, den Wert $A(m)$ der Größe A zu messen.

- Der Mittelwert der Abweichungen einer statistischen Größe

$$\begin{aligned} \langle A - \langle A \rangle \rangle &= \sum_m p(m)(A(m) - \langle A \rangle) = \sum_m p(m)A(m) - \langle A \rangle \sum_m p(m) \\ &= \langle A \rangle - \langle A \rangle = 0 \end{aligned}$$

verschwindet, die quadratische Abweichung

$$(\Delta A)^2 = \sum_m p(m) (A(m) - \langle A \rangle)^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \geq 0$$

ist stets positiv, woraus $\langle A^2 \rangle \geq \langle A \rangle^2$ folgt.

- Systemzustände klassischer Systeme können mit $2f$ Koordinaten beschrieben werden und zwar durch f generalisierte Koordinaten q_k und f generalisierte Impulse p_k , wobei f die Anzahl der Freiheitsgrade des Systems ist. Werden die q_k und p_k als kartesische Koordinaten aufgefasst, so spannen sie einen $2f$ dimensionalen Raum auf, der Phasenraum genannt wird.
- Die Entartungsfunktion g gibt die Anzahl der Mikrozustände für eine bestimmte Verteilung an, das heißt, g gibt die Zahl der mikroskopischen Realisierungsmöglichkeiten für einen bestimmten Makrozustand an. Die Wahrscheinlichkeit für die Realisierung einer bestimmten Verteilung ist proportional zur Zahl der zu dieser Verteilung gehörenden Mikrozustände.
- Für ein Spin-1/2-System gibt die Entartungsfunktion $g(N, m)$ die Anzahl der Mikrozustände einer Klasse m (z.B. gleiche Magnetisierung) in einem System aus N Teilchen an:

$$g(N, m) = \frac{N!}{(\frac{1}{2}N + m)! (\frac{1}{2}N - m)!}$$

ein Binomialkoeffizient. Für große N geht die Binomialverteilung in eine Gaußverteilung

$$g(N, m) = g(N, 0) e^{-\frac{m^2}{2\sigma^2}} = 2^N \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{m^2}{2\sigma^2}}$$

mit $\sigma(N) = \sqrt{N}/2$ über.

- Der Logarithmus der Entartungsfunktion wird als Entropie bezeichnet:

$$\sigma \equiv \ln g.$$

Betrachtet man zwei isolierte Systeme 1 und 2, so ist $g = g_1 \cdot g_2$ und die Entropie des Gesamtsystems ergibt sich als die Summe der Entropien seiner Teile:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \quad \text{Entropien sind additiv.}$$

Bringt man die beiden isolierten Systeme in Kontakt, so kann sich die Anzahl der möglichen Mikrozustände vergrößern und es gilt

$$\sigma \geq \sigma_1 + \sigma_2.$$

- Ein statistisches Ensemble besteht aus einer Menge von identischen Systemen, die den gleichen makroskopischen Nebenbedingungen unterworfen sind und die sich in verschiedenen mikroskopischen Zuständen befinden. Diese Zustände sind mit den makroskopischen Nebenbedingungen verträglich und werden die dem System zugänglichen Zustände genannt.
- Das grundlegende Postulat der statistischen Physik lautet: Im Gleichgewicht wird ein System durch ein Ensemble charakterisiert, dass über die zugänglichen Zustände gleichverteilt ist.
- Statistische Definition des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes: Ein System, für das die Wahrscheinlichkeit $p(m)$, das System im Makrozustand m zu finden, nicht explizit von der Zeit abhängt, befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht.
- Nichtgleichgewichtssysteme werden durch nichtgleichverteilte Ensemble beschrieben. Ein in einem Nichtgleichgewichtssystem ablaufender irreversibler Prozess wird durch dem Übergang eines nichtgleichverteilten zu einem gleichverteilten Ensemble beschrieben. Der Übergang von einem Nichtgleichgewichts- zu einem Gleichgewichtszustand ist irreversibel.
- Stehen zwei Systeme in thermischem und diffusivem Kontakt, so sind ihre gemeinsamen Gleichgewichtszustände durch die gleiche statistische Temperatur τ und das gleiche chemische Potenzial μ gekennzeichnet:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} &\equiv \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_N \\ -\frac{\mu}{\tau} &\equiv \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_U. \end{aligned}$$

Dabei ist

$$\sigma(N, U) \equiv \ln g(N, U)$$

die Entropie des Systems, die als der Logarithmus der Anzahl der dem System bei der Energie U zugänglichen Zustände definiert ist.

- Zusammenhang zwischen statistischen und thermodynamischen Größen:

$$S = k_B \cdot \sigma \qquad T = \frac{1}{k_B} \cdot \tau$$

mit der Boltzmann-Konstante

$$k_B = 1.38062 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} = 8.617 \times 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{K}} = 0.695 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{eV}} .$$

- Beim thermischen Kontakt zweier Systeme nimmt die Entropie zu oder bleibt gleich (2. Hauptsatz). Der Wärmefluss erfolgt vom wärmeren zum kälteren System, der Teilchenfluss vom System mit größerem chemischen Potenzial zu dem mit kleinerem.