

---

# 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

<b>Vorwort</b>	<b>xiii</b>
<b>I Physik der Atome und Moleküle</b>	<b>1</b>
<b>1 Einführung in die Quantenphysik</b>	<b>3</b>
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
<b>2</b>	<b>Aufbau der Atome</b>	<b>57</b>
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
<b>3</b>	<b>Das Einelektronenatom</b>	<b>81</b>
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

<b>4</b>	<b>Das Wasserstoffatom</b>	<b>135</b>
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
<b>5</b>	<b>Wasserstoffähnliche Systeme</b>	<b>185</b>
5.1	$\text{He}^+$ , $\text{Li}^{++}$ und $\text{Be}^{+++}$ . . . . .	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

<b>6</b>	<b>Übergänge zwischen Energieniveaus</b>	<b>199</b>
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
<b>7</b>	<b>Mehrelektronenatome</b>	<b>237</b>
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 <b>L-S</b> - oder Russel-Saunders-Kopplung . . . . .	252
7.3.2	Die <b>j-j</b> -Kopplung . . . . .	253
7.3.3	Termschema bei <b>L-S</b> -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
<b>8</b>	<b>Angeregte Atomzustände</b>	<b>281</b>
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
<b>9</b>	<b>Moleküle</b>	<b>313</b>
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
9.3	Elektronische Zustände zweiatomiger Moleküle . . . . .	335
9.3.1	Symmetrieeigenschaften . . . . .	336
9.3.2	Elektronenkonfiguration und spektroskopische Symbole . . . . .	336
9.3.3	Valenzelektronen . . . . .	339
9.3.4	Vertiefungsthema: Excimere . . . . .	339
9.4	Die Molekülbindung . . . . .	341
9.5	Die Kernbewegung . . . . .	345
9.5.1	Der starre Rotator . . . . .	346
9.5.2	Molekülschwingungen . . . . .	348
9.6	Hybridisierung . . . . .	353
9.6.1	Das Wassermolekül . . . . .	353
9.6.2	sp-, sp <sup>2</sup> - und sp <sup>3</sup> -Hybridisierung . . . . .	354
<b>II</b>	<b>Wärme-statistik</b>	<b>363</b>
<b>10</b>	<b>Grundlagen der Wärmelehre</b>	<b>367</b>
10.1	Systeme, Phasen und Gleichgewicht . . . . .	368
10.1.1	Systeme . . . . .	368
10.1.2	Phasen . . . . .	368
10.1.3	Gleichgewicht . . . . .	369
10.2	Zustandsgrößen . . . . .	371
10.2.1	Definitionen . . . . .	371
10.2.2	Die Temperatur . . . . .	373
10.2.3	Der Druck . . . . .	373
10.2.4	Teilchenzahl, Stoffmenge und Avogadrozahl . . . . .	374
10.2.5	Die Entropie . . . . .	375
10.3	Die thermodynamischen Potenziale . . . . .	376
10.3.1	Prinzip der maximalen Entropie und minimalen Energie . . . . .	376
10.3.2	Innere Energie als Potenzial . . . . .	376
10.3.3	Entropie als thermodynamisches Potenzial . . . . .	377
10.3.4	Die freie Energie oder das Helmholtz-Potenzial . . . . .	377
10.3.5	Die Enthalpie . . . . .	378



10.3.6	Die freie Enthalpie oder das Gibbsche Potenzial . . . . .	379
10.3.7	Die Maxwell-Relationen . . . . .	380
10.3.8	Thermodynamische Stabilität . . . . .	381
10.4	Die kinetische Gastheorie . . . . .	383
10.4.1	Druck und Temperatur . . . . .	383
10.4.2	Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung . . . . .	384
10.4.3	Freiheitsgrade . . . . .	385
10.4.4	Der Gleichverteilungssatz . . . . .	386
10.5	Energieformen, Zustandsänderungen und Hauptsätze . . . . .	387
10.5.1	Energieformen . . . . .	387
10.5.2	Energieumwandlung . . . . .	390
10.5.3	Die Wärmekapazität . . . . .	391
10.5.4	Zustandsänderungen . . . . .	392
10.5.5	Die thermodynamischen Hauptsätze . . . . .	397
<b>11</b>	<b>Statistische Beschreibung</b>	<b>401</b>
11.1	Grundbegriffe der Statistik . . . . .	404
11.1.1	Wahrscheinlichkeiten . . . . .	404
11.1.2	Mittelwert, Mittelwert der Abweichung, Schwankung . . . . .	406
11.2	Phasenraum und Verteilungen . . . . .	408
11.2.1	Mikro- und Makrozustände . . . . .	408
11.2.2	Der Phasenraum . . . . .	408
11.2.3	Verteilungen . . . . .	409
11.3	Das Spin-1/2 System . . . . .	412
11.3.1	Die Magnetisierung . . . . .	413
11.3.2	Entartung der Zustände . . . . .	414
11.3.3	Statistische Eigenschaften der Magnetisierung . . . . .	416
11.3.4	Die Gauß-Verteilung für große N . . . . .	418
11.3.5	Die Energie des Spin-1/2-Systems . . . . .	419
11.4	Grundlegende Annahmen der Wärmephysik . . . . .	421
11.4.1	Zeitmittel und Scharmittel . . . . .	423
11.5	Systeme in thermischem Kontakt . . . . .	426
11.6	Entropie, Temperatur und chemisches Potenzial . . . . .	433
11.6.1	Entropie . . . . .	433

11.6.2	Statistische Definition der Temperatur . . . . .	435
11.6.3	Statistische Definition des chemischen Potentials . . . . .	435
11.6.4	Der 3. Hauptsatz . . . . .	436
11.6.5	Der 2. Hauptsatz . . . . .	436
11.6.6	Wärmefluss . . . . .	437
11.6.7	Teilchenfluss . . . . .	438
11.6.8	Zusammenhang zwischen statistischen und thermodynamischen Größen . . . . .	438
11.7	Der Zeitpfeil . . . . .	442
11.8	Magnetische Kühlung . . . . .	443
<b>12</b>	<b>Verteilungsfunktionen</b>	<b>449</b>
12.1	Repräsentative Ensembles . . . . .	450
12.1.1	Abgeschlossenes System . . . . .	450
12.1.2	System in Kontakt mit einem Wärmereservoir . . . . .	451
12.1.3	System in Kontakt mit einem Wärme- und Teilchenreservoir . . . . .	451
12.2	Gibbs- und Boltzmann-Faktoren . . . . .	452
12.2.1	Der Gibbs-Faktor . . . . .	454
12.2.2	Der Boltzmann-Faktor . . . . .	454
12.3	Zustandssummen und Mittelwerte . . . . .	457
12.3.1	Große Zustandssumme . . . . .	457
12.3.2	Mittelwerte . . . . .	457
12.3.3	Zustandssumme . . . . .	459
12.3.4	Verteilungsfunktionen und ihre Eigenschaften . . . . .	462
12.4	Anwendungen der Verteilungsfunktionen . . . . .	464
12.4.1	Das ideale einatomige Gas . . . . .	464
12.4.2	Gültigkeit der klassischen Näherung . . . . .	467
12.4.3	Vertiefungsthema: Der Gleichverteilungssatz . . . . .	469
12.5	Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung . . . . .	472
12.5.1	Verteilung des Geschwindigkeitsbetrages . . . . .	474
12.5.2	Verteilung einer Geschwindigkeitskomponente . . . . .	477
12.5.3	Vertiefungsthema: Die barometrische Höhenformel . . . . .	479
12.5.4	Vertiefungsthema: Thermalisierung . . . . .	480

<b>13 Quantenstatistik</b>	<b>487</b>
13.1 Identische Teilchen . . . . .	488
13.1.1 Klassischer Fall: Maxwell-Boltzmann-Statistik . . . . .	488
13.1.2 Quantenmechanischer Fall . . . . .	488
13.2 Die quantenmechanischen Verteilungsfunktionen . . . . .	491
13.2.1 Quantenstatistische Beschreibung . . . . .	491
13.2.2 Photonen-Statistik . . . . .	494
13.2.3 Die Fermi-Dirac-Statistik . . . . .	495
13.2.4 Die Bose-Einstein-Statistik . . . . .	498
13.2.5 Quantenstatistik im klassischen Grenzfall . . . . .	500
13.3 Die Zustandsdichte . . . . .	503
13.3.1 Vertiefungsthema: Das freie Elektronengas . . . . .	506
13.3.2 Das Photonengas . . . . .	510
13.4 Vertiefungsthema: Die Bose-Einstein Kondensation . . . . .	513
13.4.1 Historische Entwicklung . . . . .	513
13.4.2 Temperatur der Bose-Einstein Kondensation . . . . .	514
13.4.3 Realisierung eines Bose-Einstein Kondensats . . . . .	520
13.4.4 Beobachtung der Bose-Einstein Kondensation . . . . .	525
13.4.5 Atomlaser und Kohärenz . . . . .	526
 <b>III Anhang</b>	 <b>531</b>
A Rutherfordsche Streuformel . . . . .	533
B Krummlinige Koordinaten . . . . .	538
C $\hat{L}_i, \hat{L}^2$ in Kugelkoordinaten . . . . .	544
D Vertauschungsrelationen $\hat{L}_i, \hat{L}^2$ . . . . .	546
E Heliumatom . . . . .	548
E.1 Korrigierte Ionisierungsenergie . . . . .	551
F Potenzialkurve für das $H_2^+$ -Molekül . . . . .	553
G Literatur . . . . .	557
H SI-Einheiten . . . . .	559
H.1 Geschichte des SI Systems . . . . .	559
H.2 Die SI Basiseinheiten . . . . .	561

H.3	Einige von den SI Einheiten abgeleitete Einheiten . . . . .	562
H.4	Vorsätze . . . . .	564
H.5	Abgeleitete Einheiten und Umrechnungsfaktoren . . . . .	565
I	Physikalische Konstanten . . . . .	569



# 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.<sup>1</sup> Die Beschreibung ist in diesem quantenmechanischen Sinne statistischer Natur. Allerdings ist unsere Kenntnis des Systems durch Angabe des Zustandsvektors, zumindest nach der derzeit akzeptierten Interpretation der Quantenmechanik, komplett. 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.<sup>2</sup>

Historisch betrachtet haben zwei Arbeiten die Entwicklung der Physik der Wärme wesentlich beeinflusst. Im Jahr 1901 schrieb **Max Planck**<sup>3</sup> 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*.<sup>4</sup> Diese Abhandlung bildete das Fundament der statistischen Beschreibung der Thermodynamik auf der Basis der klassischen Physik. Heute wissen wir, dass wir bei der Beschreibung der Physik der Wärme besser vom quantenmechanischen Standpunkt ausgehen, als von dem der klassischen Physik, der Gibbs zur Verfügung stand. Übertragen wir die Gibbsschen

---

<sup>1</sup>Dabei 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.

<sup>2</sup>Die 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.

<sup>3</sup>**M. Planck**, *Annalen der Physik* **4**, 553 (1901).

<sup>4</sup>**J. W. Gibbs**, *Elementary principles in statistical mechanics developed with especial reference to the rational formulation of thermodynamics*, Yale University Press (1902).

Annahmen in die Sprache der Quantenmechanik, so erhalten wir eine klare und einfache Darstellung der physikalischen Grundlagen der Thermodynamik und der statistischen Mechanik. Bei der Übertragung nutzen wir im Wesentlichen nur eine einzige Vorstellung der Quantenmechanik aus, nämlich die eines *stationären Zustandes*<sup>5</sup> 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**<sup>6</sup> 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.”*

Der Ausgangspunkt der statistischen Physik war sicherlich die kinetische Gastheorie. Sie beschäftigt sich mit der Berechnung von Mittelwerten (z.B. für das Geschwindigkeitsquadrat  $\langle v^2 \rangle$ ) 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.

Mit der Weiterentwicklung der Computer ist es heute möglich, mit Hilfe der so genannten Quanten-Monte-Carlo Methode System von einigen hundert Atomen numerisch zu behandeln. Solche Computersimulationen ergeben wichtige Erkenntnisse zum Beispiel im Bereich der Molekulardynamik. Es wäre aber völlig falsch zu glauben, dass durch eine ständige Leistungssteigerung der Computer irgendwann eine statistische Beschreibung makroskopischer Systeme überflüssig würde. Dagegen spricht einerseits die enorm große Zahl von Freiheitsgraden (etwa  $10^{23}$  für ein Mol eines Gases). Andererseits würde eine genaue Verfolgung aller Freiheitsgrade eines makroskopischen Systems gar nicht interessieren, da wir meist nur für wenige Mittelwerte und Korrelationen, also statistische Größen interessieren. Die Stärke der statistischen Physik liegt gerade darin, Verfahren anzugeben, mit denen die interessierenden statistischen Größen bestimmt werden können. Eine detaillierte mikroskopische Beschreibung eines makroskopischen Systems kommt aus mehreren Gründen nicht in Frage. Erstens ist es praktisch unmöglich, die Bewegungsgleichungen (klassische Mechanik) oder die Schrödinger-Gleichung (Quantenmechanik) für alle Atome eines makroskopischen Systems zu lösen. Zweitens ist es unmöglich, experimentell die zur Festlegung der möglichen Lösungen notwendigen Anfangsbedingungen aller Atome zu ermitteln. Bei quantenmechanischen Systemen ist dies aufgrund der Unschärferelation prinzipiell unmöglich.

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 (vergleiche hierzu (1.3.17) in Abschnitt 1.3.1 und Kapitel 3), 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 werden sehen, dass bei der Beschreibung eines makroskopischen Systems vieler Teilchen ohne Kenntnis seiner mikroskopischen Details der Besetzungswahrscheinlichkeit der quantenmechanischen

<sup>5</sup>Wir 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.

<sup>6</sup>**D. L. Goodstein**, *States of Matter*, Dover Publications, Inc., New York (1985).

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.<sup>7</sup>

---

<sup>7</sup>siehe 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 können. 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

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

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

Als einfaches Beispiel betrachten wir nur zwei Würfel ( $N = 2$ ) (siehe Abb. 11.1). In diesem Fall ist

$$\sum_{m=2}^{12} g(m) = 36$$

und damit z.B.

$$\begin{aligned} p(2) &= 1/36, & p(3) &= 2/36, & p(4) &= 3/36, & p(5) &= 4/36, \\ p(6) &= 5/36, & p(7) &= 6/36, & p(8) &= 5/36, \dots \end{aligned}$$

#### Beispiel: Wappen und Zahl

Wir können uns auch fragen, wie groß die Wahrscheinlichkeit  $p(+)$  und  $p(-)$  für das Auftreten von *Zahl* und *Wappen* beim Wurf einer Münze ist. Dazu können wir ein System von  $N$  Münzen nach dem Wurf betrachten und einfach die Zahl der Münzen mit Zahl bzw. Wappen nach oben abzählen. Solange  $N$  recht klein ist, werden die beobachteten Schwankungen um den erwarteten Wert  $p(+)=p(-)=1/2$  recht groß sein. Nur wenn wir  $N$  sehr groß machen, bekommen wir ein Ergebnis, dass kaum noch vom statistisch erwarteten Wert  $1/2$  abweicht. Dies zeigt den Vorteil statistischer Betrachtungen. Mit diesen können wir den Wert  $p(+)=p(-)=1/2$  ableiten, ohne ein sehr großes System von sehr vielen Münzen betrachten zu müssen, für deren Abzählung wir eventuell Stunden oder gar Tage benötigen würden.

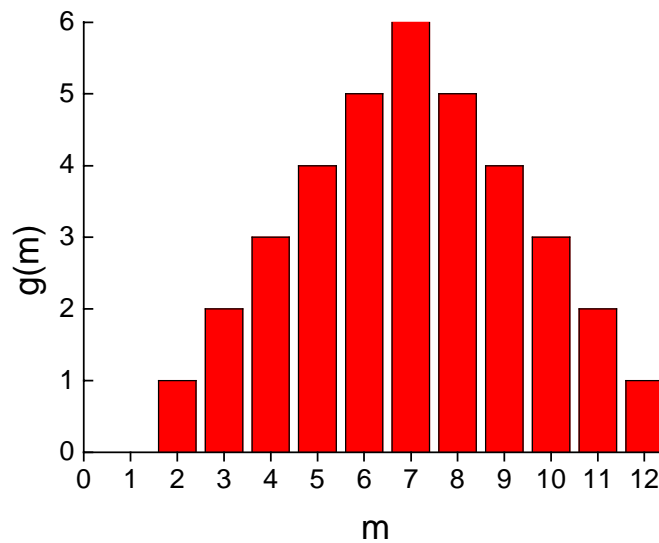


Abbildung 11.1: Anzahl der Kombinationsmöglichkeiten  $g(m)$  zur Realisierung der Augenzahl  $m$  beim Wurf mit zwei Würfeln.

### 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 wir können zu ihrer Berechnung die *Stirlingsche Näherungsformel*<sup>8</sup>

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

verwenden. 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  $N! \simeq N^N$ .

<sup>8</sup> Diese Näherungsformel wird in den meisten mathematischen Formelsammlungen bzw. in den meisten Büchern über höhere Mathematik abgeleitet.

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

Wollen wir man die mittlere Augenzahl nach  $N$ -maligem Würfeln oder bei einmaligem Würfeln mit  $N$  Würfeln ermitteln, so summieren wir einfach die gewürfelte Augenzahlen auf und teilen sie durch die Zahl  $N$  der Würfelvorgänge oder Würfel. Übertragen wir diese Vorgehensweise für die Mittelwertbildung auf eine System von mikroskopischen Teilchen, so hilft uns diese Definition des Mittelwerts oft nicht weiter. Wollen wir z.B. den Mittelwert der Geschwindigkeit bestimmen, so scheitert dies daran, dass wir die einzelnen Geschwindigkeiten der Teilchen gar nicht kennen. 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, welchen Mittelwert  $\langle A \rangle$  wir erhalten, wenn wir sehr oft messen und den *Mittelwert* bilden. Wir erhalten

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

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. von Würfelvorgängen), sondern nur noch über alle möglichen Messergebnisse (z.B. über die möglichen Augenzahlen), wobei wir mit deren Wahrscheinlichkeiten wichten müssen.

Liegt eine kontinuierliche Verteilung von Messwerten vor, so müssen wir die Summation in (11.1.6) durch eine Integration ersetzen und erhalten

$$\langle A \rangle = \int A(m)p(m) dm . \quad (11.1.7)$$

Hierbei ist jetzt  $p(m)$  eine *Wahrscheinlichkeitsdichte* oder *Verteilungsdichte*, für die

$$\int p(m) dm = 1 \quad (11.1.8)$$

gilt. Die Verteilungsdichte kann z.B. eine Geschwindigkeitsverteilung sein. In diesem Fall muss dann über alle Geschwindigkeiten integriert werden.

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

$$\begin{aligned}\langle A - \langle A \rangle \rangle &= \sum_m p(m)(A(m) - \langle A \rangle) = \sum_m p(m)A(m) - \langle A \rangle \sum_m p(m) \\ &= \langle A \rangle - \langle A \rangle = 0 .\end{aligned}\tag{11.1.9}$$

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

Wir wollen weiter die Schwankung betrachten. Darunter verstehen wir die Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung:

$$\Delta A = \sqrt{\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} .\tag{11.1.10}$$

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

$$\begin{aligned}(\Delta A)^2 &= \sum_m P(m)(A(m) - \langle A \rangle)^2 = \sum_m P(m)A^2(m) - 2\langle A \rangle \sum_m P(m)A(m) + \langle A \rangle^2 \sum_m P(m) \\ &= \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 .\end{aligned}\tag{11.1.11}$$

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

$$\langle A^2 \rangle \geq \langle A \rangle^2 .\tag{11.1.12}$$

Für das Würfelspiel erhalten wir  $\langle A \rangle^2 \simeq 15$  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, führen wir den Phasenraum ein. Darunter verstehen wir 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.

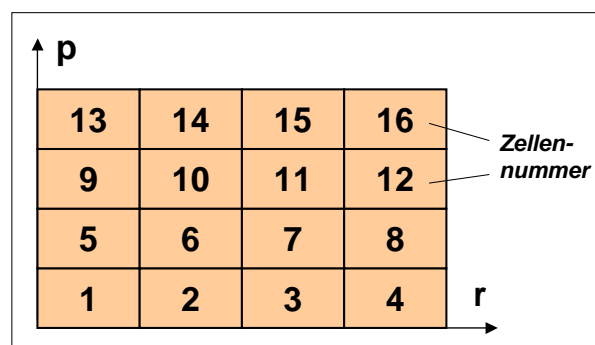


Abbildung 11.2: Einteilung des Phasenraumes in Zellen.

Zur einfachen Darstellung des 6-dimensionalen Phasenraumes benutzen wir Orts- und Impulsvektoren  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{p}$  und reduzieren 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 wir 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 können, 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. Wir können diese Besetzungszahl auf die lokale Phasenraumdicke  $D$  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. Vertauschen wir 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  $p = N!$  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 wir aber dafür sorgen, 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  $\mu$  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.

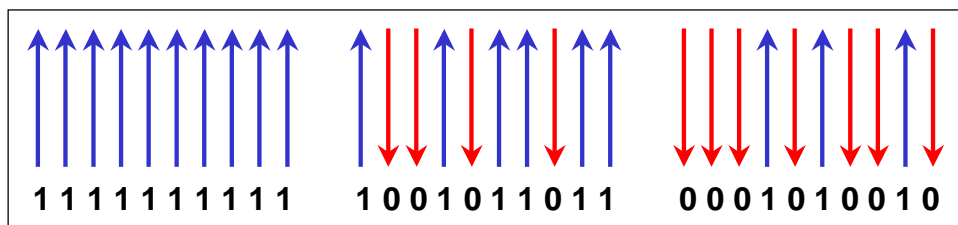


Abbildung 11.3: Drei von  $2^{10} = 1024$  möglichen Zuständen eines Systems von 10 nicht miteinander wechselwirkenden Spin-1/2-Teilchen. Das Spin-1/2-System ist zur Darstellung der binären Zahlen isomorph. Die den Spinzuständen entsprechende (0,1)-Folgen sind im Bild unten gezeigt.

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.<sup>9</sup>

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.<sup>10</sup> Ein möglicher Zustand wäre z.B.

<sup>9</sup>Das 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  $\uparrow \equiv 1$  und  $\downarrow \equiv 0$  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.

<sup>10</sup>Wir erhalten also sehr schnell eine ganz beachtliche Anzahl von Zuständen. Wie groß diese Zahlen wirklich sind, 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) Berechnen wir die Möglichkeiten aus 4 Aminosäuren RNA-Sequenzen der Länge  $N \simeq 50$  zu bilden, so finden wir, dass

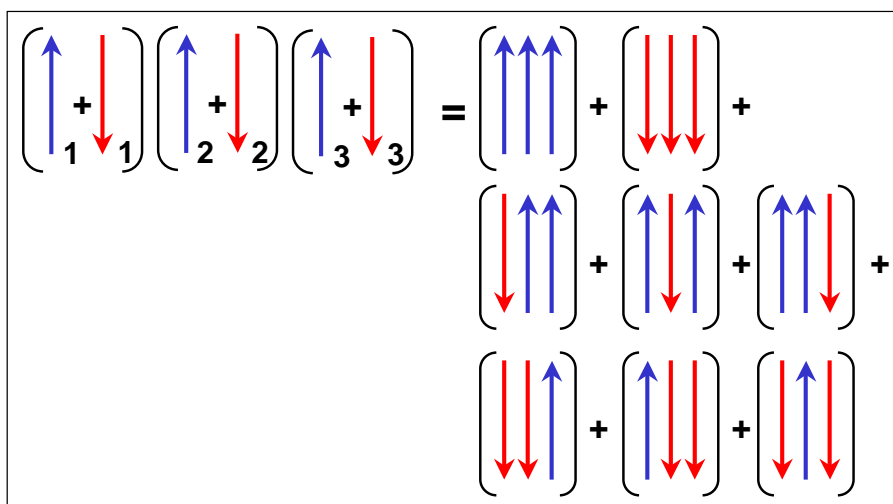


Abbildung 11.4: Zur Veranschaulichung der erzeugenden Funktion (11.3.2) für  $N = 3$ . Jeder Summand, den wir nach Ausmultiplizieren des Ausdrucks erhalten, entspricht einem der 8 möglichen Zustände unseres Modellsystems.

durch

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

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.

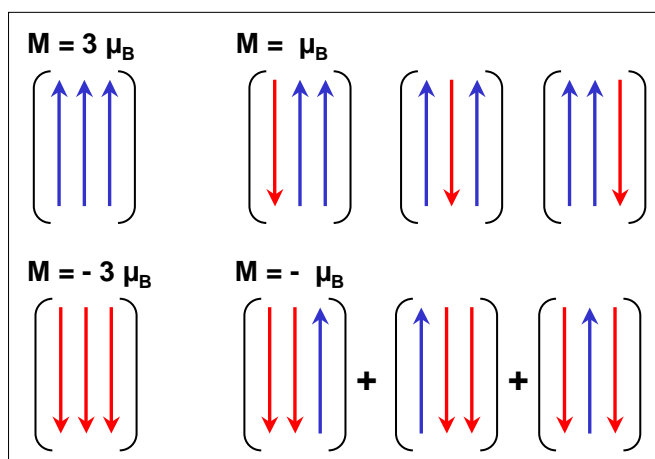


Abbildung 11.5: Mögliche Magnetisierungen mit den dazugehörigen Zuständen für  $N = 3$ .

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 wir jeweils einen beliebigen Spin umkehren. 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.<sup>11</sup> 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*

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

<sup>11</sup>Im 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

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

und 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

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

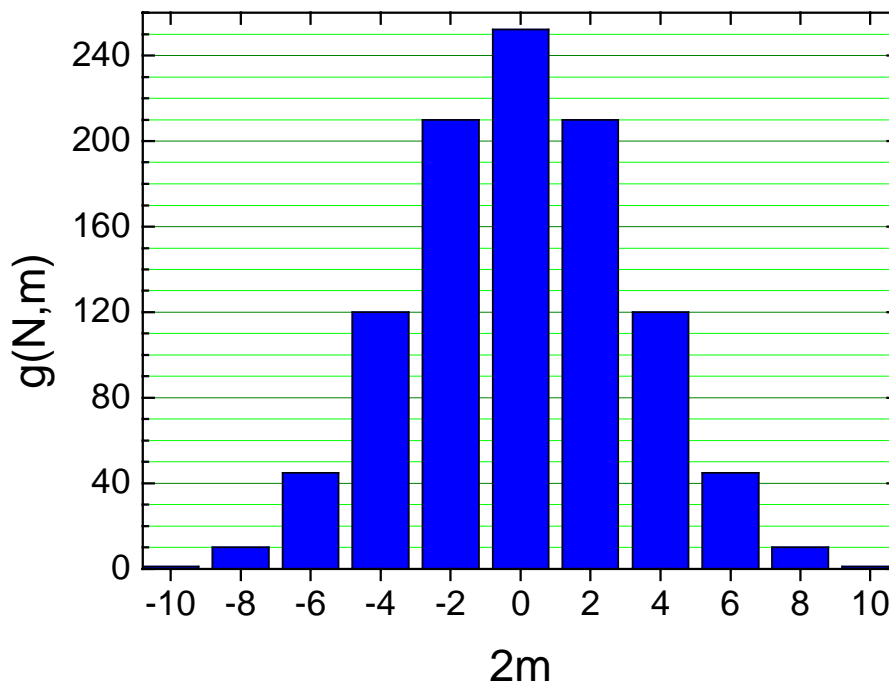


Abbildung 11.6: Entartungsfunktion  $g(N, m)$  für  $N = 10$ . Die Gesamtzahl der Zustände ist  $2^{10} = 1024$ .

### 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 wir von der Vertauschbarkeit der Mittelung (entspricht Summation) über die Zustände mit der Summation über die Spins Gebrauch machen:

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

Dabei bezeichnet  $\mu_s^\sigma = \pm\mu_B$  das Moment am Ort  $s$  im Zustand  $\sigma$ . Da  $\mu_s^\sigma$  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:

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

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  $M_{\text{rms}}$  bezeichnet. Es gilt also

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

Wie wir aus der Statistik wissen, stellt  $M_{\text{rms}}$  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

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

### 11.3.4 Die Gauß-Verteilung für große $N$

Bei sehr großen  $N$  wird es unpraktikabel, mit Fakultäten zu arbeiten. Wir benutzen 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  $N$  erhalten wir 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  $1/\sqrt{e}$  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

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

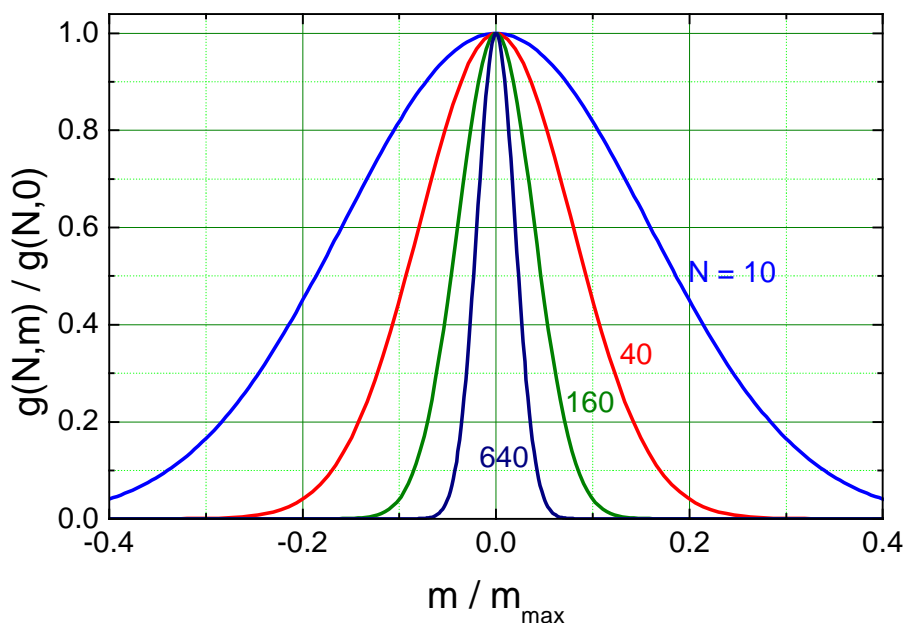


Abbildung 11.7: Verteilungsfunktion in der Gauß-Näherung für  $N = 10, 40, 160$  und  $640$ . Die Breite der Verteilungsfunktion (bezogen auf  $m_{\max}$ ) nimmt um den Faktor  $\sqrt{640}/\sqrt{10} = 8$  ab.

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.

### 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.<sup>12</sup> 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

<sup>12</sup>Ein 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.



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

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  $U_{\text{magn}}$  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.

## 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 (vergleiche hierzu Kapitel 10):

- Ein System wird als *abgeschlossen* bezeichnet, wenn es eine konstante Energie, konstante Teilchenzahl und ein konstantes Volumen besitzt.
- 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.
- 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.

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.<sup>13</sup>

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. Legen wir 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.<sup>14</sup> Dies zeigt, dass eine gleichmäßige Verteilung des Systems über seine möglichen Zustände tatsächlich einer möglichen Gleichgewichtssituation entspricht,

<sup>13</sup>Das 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.

<sup>14</sup>Dies 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.

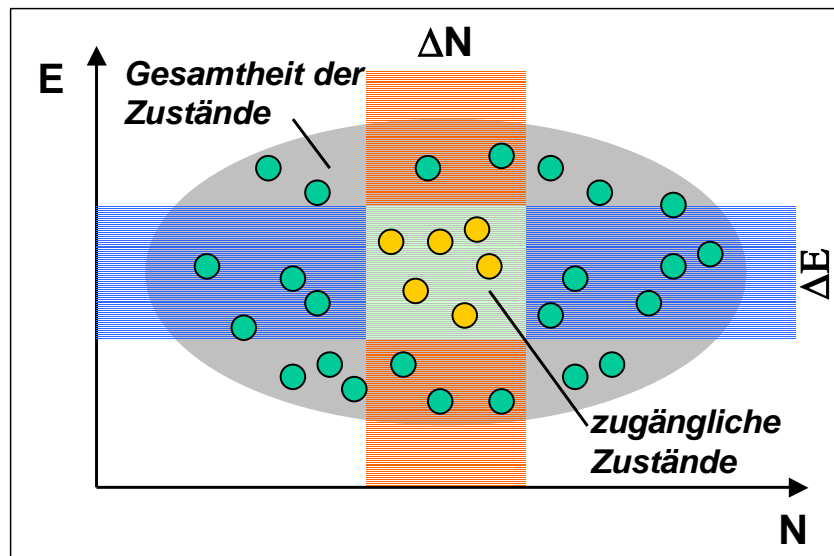


Abbildung 11.8: Schematische Veranschaulichung des Prinzips der zugänglichen Zustände. Nur die Quantenzustände, die mit der "makroskopischen" Energie und Teilchenzahl innerhalb der vorgegebenen Grenzen übereinstimmen, können vom System überhaupt eingenommen werden. Dabei hängen die Grenzen selbst von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

### Beispiel: System mit 3 Spins

Wir wollen das Grundpostulat anhand eines einfachen Beispiels erläutern. Hierzu betrachten wir ein abgeschlossenes System aus 3 Spin-1/2-Teilchen. Seine Gesamtenergie ist bekannt und entspricht einem

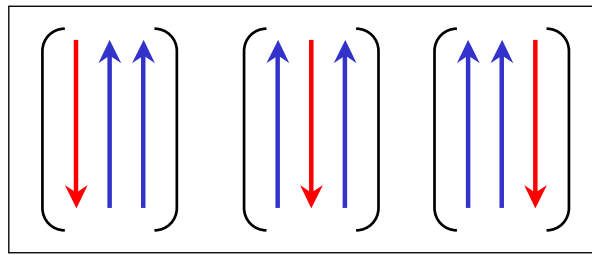


Abbildung 11.9: Mögliche Zustände eines Systems aus drei Spin-1/2-Teilchen, dessen Gesamtenergie  $-\mu_B B$  beträgt.

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.<sup>15</sup> 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 Zeitkonstante 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.

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

<sup>15</sup>Dies 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.

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

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. Wir sprechen 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.<sup>16</sup> 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.

### Das Ensemble- oder 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.

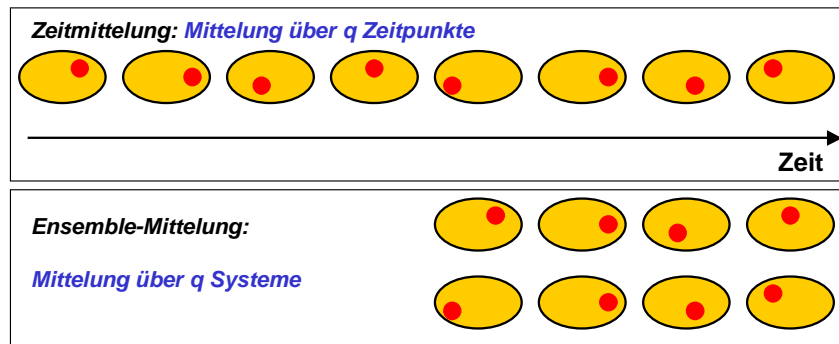


Abbildung 11.10: Zur Veranschaulichung der Zeit- und Ensemble-Mittelung.

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 Gibbsche 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).

<sup>16</sup>Die Relaxationszeiten müssen nicht für alle Beobachtungsgrößen gleich sein. Darauf wollen wir hier nicht weiter eingehen.

## 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.

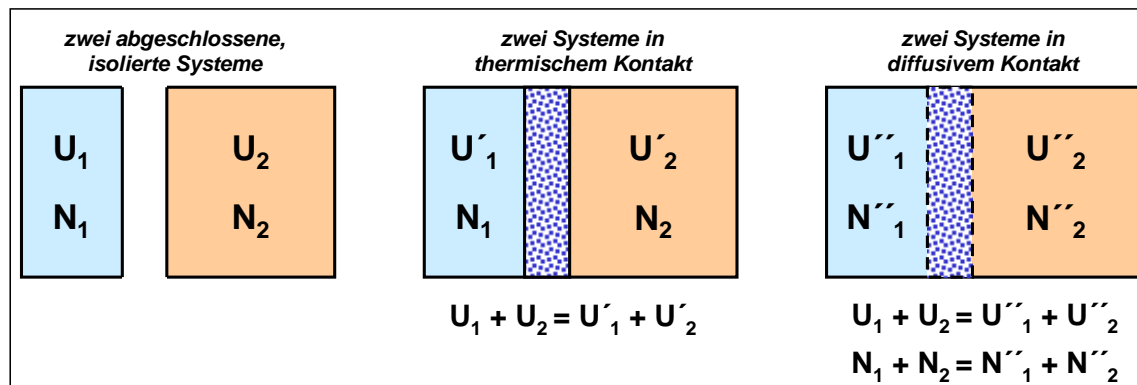


Abbildung 11.11: Mögliche Kontaktarten von zwei thermodynamischen Systemen.

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 Untersystem<sup>17</sup> 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 Kopplung<sup>18</sup>

$$g_2(N_2, m_2) = g_2(N_2, m - m_1) . \tag{11.5.3}$$

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

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

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

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

schreiben.

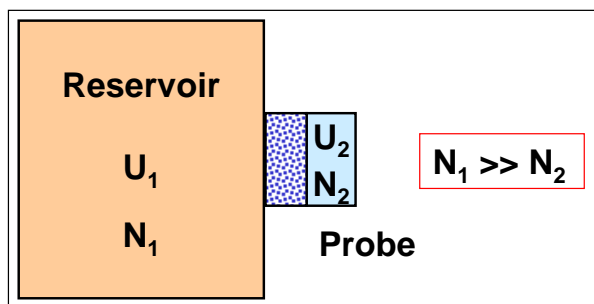


Abbildung 11.12: Systeme im thermischen Kontakt: Ist eines der beiden Systeme sehr groß ist, so können wir dieses als Reservoir betrachten. Diese Betrachtungsweise entspricht den meisten experimentellen Situationen, bei denen eine Probe an ein "Wärmebad" thermisch gekoppelt wird.

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

<sup>17</sup>Dabei sei das erste System dasjenige, für welches  $N_1 > N_2$ .

<sup>18</sup>Wir 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  $g_1g_2$  gegeben. Da aber  $m = m_1 + m_2 = const$ , können wir  $m_2 = m - m_1$  setzen.



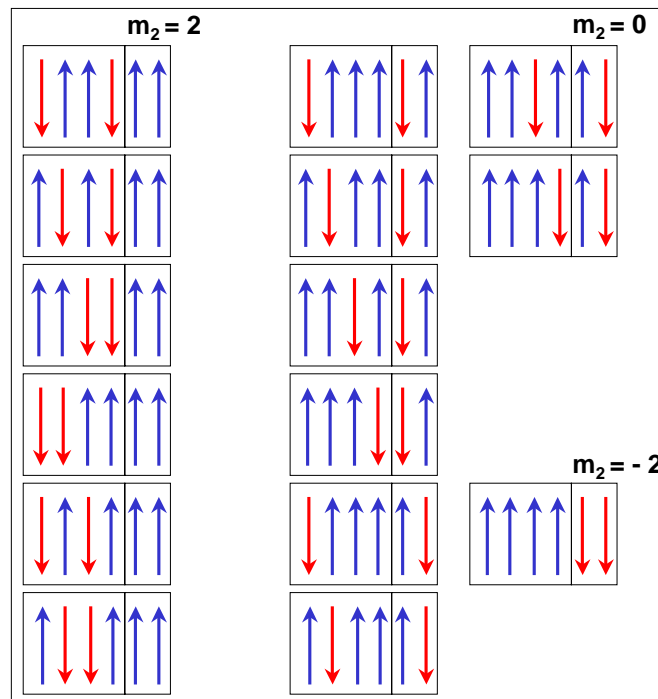


Abbildung 11.13: Zwei Spinsysteme mit  $(N_1 = 4, M = 0)$  und  $(N_2 = 2, M = 2\mu_B)$  werden in thermischen Kontakt gebracht. Die Spalte links zeigt alle 6 möglichen Quantenzustände vor dem Relaxationsprozess. Durch den thermischen Kontakt kommen neun weitere mögliche Quantenzustände hinzu. Der Gesamtzustand  $(N = 6, M = 2\mu_B)$  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.

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.<sup>19</sup> 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.

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)

<sup>19</sup>Wir 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.

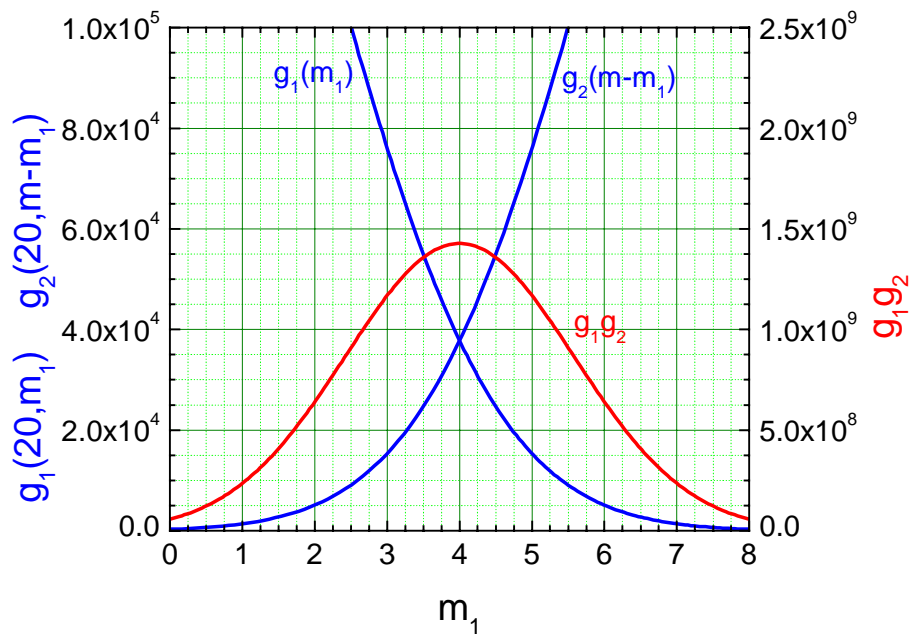


Abbildung 11.14: Schematische Darstellung von  $g_1$ ,  $g_2$  sowie  $g_1g_2$  für zwei kleine Systeme mit  $N_1 = N_2 = 20$  und  $m = 8$ .

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

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

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

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. Wir müssen aber in diesem Zusammenhang beachten, dass unser ideales Spin-System 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.

Was passiert nun im Falle wirklich großer Systeme? Führen wir eine kleine Fluktuation  $\delta$  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

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

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

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

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.<sup>20</sup>

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  $\delta$ -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 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  $10^{-164\,214}$ , was

<sup>20</sup>Zitat 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 ...."

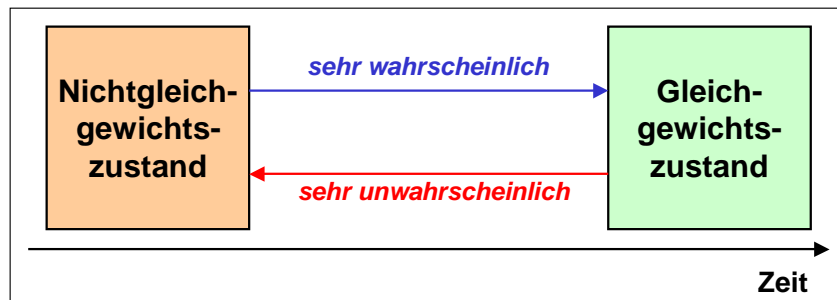


Abbildung 11.15: Zum Begriff des irreversiblen Übergangs von einem Nichtgleichgewichts- in einen Gleichgewichtszustand.

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

$$\frac{1}{g_1} \left( \frac{\partial g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} dU_1 + \frac{1}{g_1} \left( \frac{\partial g_1}{\partial N_1} \right)_{U_1} dN_1 = \frac{1}{g_2} \left( \frac{\partial g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} dU_1 + \frac{1}{g_2} \left( \frac{\partial g_2}{\partial N_2} \right)_{U_2} dN_1 \quad (11.6.6)$$

folgt. Wegen der Identität

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

erhalten wir

$$\left( \frac{\partial \ln g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} dU_1 + \left( \frac{\partial \ln g_1}{\partial N_1} \right)_{U_1} dN_1 = \left( \frac{\partial \ln g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} dU_1 + \left( \frac{\partial \ln g_2}{\partial N_2} \right)_{U_2} dN_1. \quad (11.6.7)$$

Die Werte der jeweiligen Entartung von  $g$  sind gewöhnlich sehr große Zahlen. Es ist bequem, mit einer kleineren Zahl  $\sigma$  zu arbeiten, die als natürlicher Logarithmus von  $g$  definiert ist.<sup>21</sup> 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:

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

<sup>21</sup>Weitere 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  $\tau$

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

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  $\tau$  aufweisen. Dabei hätten wir aber, im Prinzip jede beliebige Funktion  $F(\partial\sigma/\partial U)$  wählen können, um eine "statistische" Temperatur  $\tau$  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  $\tau$  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  $\mu$ :

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

Die Tatsache, dass in dieser Definition des chemischen Potentials die Temperatur  $\tau$  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  $\tau$  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.<sup>22</sup>

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.<sup>23</sup>

### 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.<sup>24</sup> Für die Entropie bedeutet dies

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

<sup>22</sup>Im 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.

<sup>23</sup>Für viele Systeme kann allerdings das tiefste Energieniveau entartet sein, so dass  $g$  nicht gleich eins und  $\sigma$  nicht gleich Null ist.

<sup>24</sup>Mathematisch kann man sich den gemeinsamen Zustandsraum als direktes Produkt zweier Vektorräume vorstellen.

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 ein Energieausgleich zwischen den beiden Systemen stattfindet.

Das totale Differential der Entropie zweier Systeme im thermischen Kontakt als Funktion der Temperaturen  $\tau_1$  und  $\tau_2$  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  $\mu_1$  und  $\mu_2$  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 wegen<sup>25</sup>

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

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).

### 11.6.8 Zusammenhang zwischen statistischen und thermodynamischen Größen

Der Zusammenhang zwischen den statistischen Größen  $\sigma$  und  $\tau$  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 lautet<sup>26</sup>

<sup>25</sup>Die Temperatur  $\tau$  kann nur positive Werte annehmen.

<sup>26</sup>Den 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).

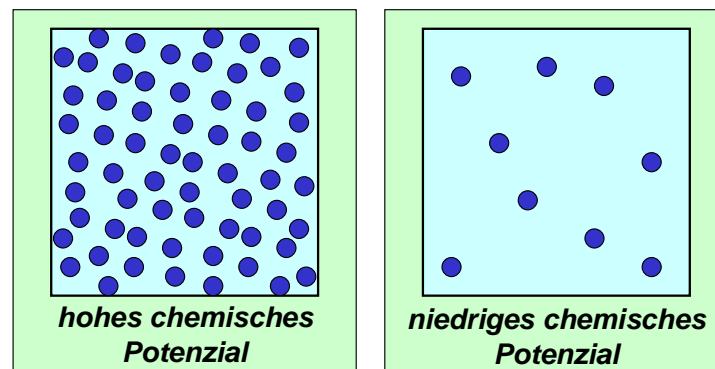


Abbildung 11.16: Bei gleicher Temperatur besitzt das System mit einer höheren Teilchendichte ein höheres chemisches Potenzial als das System mit niedrigerer Teilchendichte.

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

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  $\sigma$  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.

### 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:

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

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 des Teilchens. 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)

$$\begin{aligned} g(U) &\propto V^{N_A} g'(U) && \text{mit} \\ g'(U) &\propto \int_U^{U+\delta U} d^3 p_1 \dots d^3 p_{N_A} \end{aligned} \quad (11.6.32)$$

Mit diesem Ergebnis können wir schreiben:

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

und erhalten damit

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

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

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

## 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

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



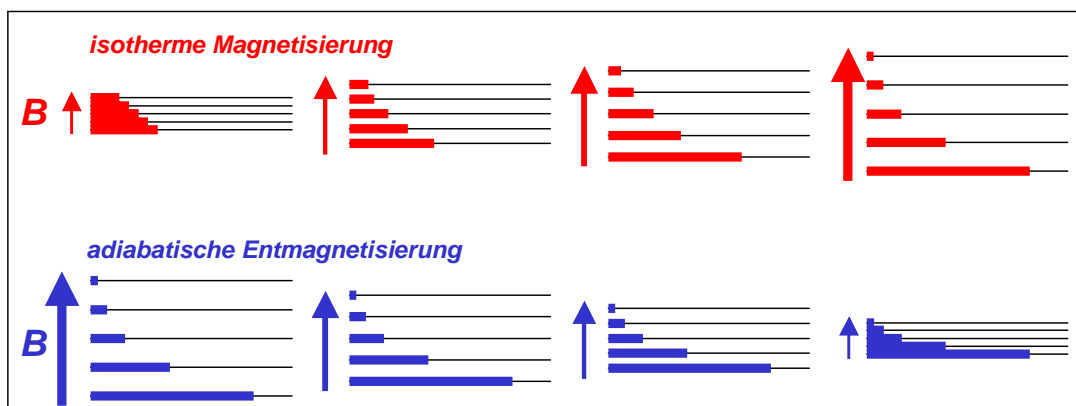


Abbildung 11.17: Zum Prinzip der magnetischen Kühlung veranschaulicht an einem System mit 5 möglichen Zuständen (Spin-2-System). Bei der isothermen Magnetisierung spalten die Zustände im Magnetfeld auf. Da Energie mit einem Reservoir ausgetauscht werden kann, nehmen die Spins eine thermische Besetzung 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  $\tau_h$ , 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  $\tau$  und das gleiche chemische Potenzial  $\mu$  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.