

$$S = k \ln P$$

Kapitel 20

Statistische Physik

Einleitung

Kein Mensch, kein Computer kann verfolgen, was jedes einzelne Molekül in Ihrem Zimmer oder auch nur jeder Tropfen in Ihrer Dusche tut. Was sollte man auch mit solchen Informationsmassen? Statistische Aussagen über Mittelwerte und Abweichungen davon sind alles, was man erwarten und verarbeiten kann. Man erhält sie indirekt makroskopisch, z. B. aus Druck und Temperatur, oder direkt mikroskopisch, aus dem mechanischen Verhalten der vielen Teilchen. *Maxwell, Boltzmann, Gibbs* haben beide Ansätze unter einen Hut gebracht und Methoden entwickelt, die u. a. auch in der Quantenphysik fruchtbar sind.

Inhalt

→ 20.1 Statistik der Ensembles	992
→ 20.2 Physikalische Ensembles	1000
→ 20.3 Quantenstatistik	1006

20.1 Statistik der Ensembles

Das Gleichnis, mit dem wir uns zunächst beschäftigen wollen, scheint mit Physik, Molekülen, Wärme usw. überhaupt nichts zu tun zu haben. Wer es gründlich durchdenkt, hat trotzdem die gesamte Thermodynamik und Statistische Physik in der Hand – dazu aber auch die Anwendungen der Statistik in Informationstheorie, Molekulargenetik und anderen Gebieten. Das ist der Nutzen möglichst allgemein gefasster Begriffsbildungen, allerdings erkauft mit einer gewissen Strapazierung des Abstraktionsvermögens.

20.1.1 Zufallstexte

Eine Herde Affen hat einen riesigen Sack mit Buchstaben-nudeln entdeckt, und jeder Affe vergnügt sich damit, die Buchstaben, die er einen nach dem anderen blind herausgreift, so wie sie kommen zu „Texten“ aneinander zu reihen. Auch Worttrenner (Spatien) sind in dem Sack. Kann dabei der Hamlet-Monolog herauskommen oder wenigstens TO BE OR NOT TO BE? Wir fragen also nach der Wahrscheinlichkeit für das zufällige Entstehen einer bestimmten Folge von Symbolen, in unserem Beispiel 18 (Spatien einbegriffen).

Wenn der Sack im Ganzen M Symbole enthält und das i -te Symbol M_i -mal vorkommt, ist die Wahrscheinlichkeit, dieses i -te Symbol zu ziehen, $p_i = M_i/M$ (ideale Umstände: gut geschüttelt, kein Klumpen oder Verhaken, so viele Nudeln, dass sich kein Symbol erschöpft). Die Wahrscheinlichkeit für „TO BE OR NOT TO BE“ ist dann $p_B^2 p_E^2 p_N^4 p_O^4 p_R^3 p_T^5$ (Wahrscheinlichkeiten unabhängiger Ereignisse multiplizieren sich).

Hat der Nudelfabrikant eine vernünftige Häufigkeitsverteilung eingehalten, wie sie für die meisten Sprachen ungefähr zutrifft, etwa

$$\begin{aligned} p_{\square} &= 0,20; & p_E &= 0,15; & p_N &= p_O = p_R = p_T = 0,05; \\ p_B &= 0,02, \end{aligned} \quad (20.1)$$

so ergibt sich die Wahrscheinlichkeit für die Sequenz TO BE OR NOT TO BE als

$$\begin{aligned} P_{\text{seq}}(\text{TO BE OR NOT TO BE}) \\ &= p_B^2 p_E^2 p_N^4 p_O^4 p_R^3 p_T^5 \\ &= 5,6 \cdot 10^{-21}. \end{aligned}$$

Genauso häufig werden allerdings auch Sequenzen auftreten wie O EBBT EROTONOT und viele andere noch weniger sinnvolle Permutationen der gleichen 13 Buchstaben BBEENOOOORTTT, durchsetzt mit 5 Spatien.

Andere Zeilen, die aus 18 anderen Symbolen bestehen, haben andere Wahrscheinlichkeiten. Die häufigste überhaupt ist ganz leer, weil das Spatium, wie angenommen, das häufigste Symbol ist. Die Wahrscheinlichkeit der Leerzeile ist

$$P_{\text{seq}}(\square_{18}) = p_{\square}^{18} = 2,6 \cdot 10^{-13}.$$

Allgemein ist die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Sequenz, wie TO BE OR NOT TO BE, die aus n_1 Symbolen der ersten Art (A), n_2 der zweiten Art (B) usw. besteht – wobei einige der n_i offenbar auch Null sein können –

$$P_{\text{seq}}(n_1, n_2, \dots) = p_1^{n_1} p_2^{n_2} p_3^{n_3} \cdots = \prod_{i=1}^{27} p_i^{n_i}. \quad (20.2)$$

20.1.2 Wahrscheinlichkeit einer Komposition

Werden die Affen also überwiegend Leerzeilen legen oder allenfalls noch EEEEEEEEEEEEEEEEEEE (Wahrscheinlichkeit $1,5 \cdot 10^{-15}$), statt etwas bunter gemischter Sachen? Wir verlangen jetzt also nicht mehr eine bestimmte Sequenz wie TO BE OR NOT TO BE, sondern sind schon mit der Komposition oder Bruttoformel $B_2E_2NO_4RT_3\square_5$ zufrieden. Einige Sequenzen, die diese Komposition realisieren, haben wir schon aufgezählt. Wie viele gibt es überhaupt?

An sich kann man 18 Symbole auf

$$18! \approx 6,4 \cdot 10^{15}$$

verschiedene Arten anordnen (es gibt $N!$ Permutationen von N Elementen). Aber nicht alle diese Permutationen sind wirklich verschieden. Sie wären es, wenn man die beiden B's individualisierte, z. B. als B' und B'', also TO B'E OR NOT TO B''E als verschieden von TO B''E OR NOT TO B'E ansähe. Wenn wir die drei T's individualisierten, ergäben sich $3! = 6$ Fälle, die eigentlich identisch sind. Bei Individualisierung aller Symbole (zwei B, zwei E, vier O, drei T, fünf \square) zerfielen TO BE OR NOT TO BE in

$$2! 2! 4! 3! 5! = 69\,120 \text{ Fälle.}$$

Alle diese Fälle sind unter den 18! Permutationen enthalten, zählen aber eigentlich nur einmal. Genau so viele Fälle stecken in O EBBT EROTONOT. Wir können damit die Anzahl der wirklich verschiedenen Sequenzen angeben, die die Komposition $B_2E_2NO_4RT_3\square_5$ realisieren. Es sind

$$\frac{18!}{2! 2! 4! 3! 5!} \approx \frac{6,4 \cdot 10^{15}}{69\,120} \approx 0,93 \cdot 10^{11}.$$

Dies lässt sich leicht verallgemeinern: Eine Komposition aus insgesamt N Symbolen, nämlich n_1 Symbolen der ersten, n_2 der zweiten Art usw., ist durch eine Anzahl

$$\frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \quad (\text{wobei } \sum n_i = N) \quad (20.3)$$

von *verschiedenen* Sequenzen realisiert.

Dieses Ergebnis ist so fundamental wichtig, dass Sie sich prüfen sollten, ob Ihnen sein Zustandekommen vollkommen glasklar ist.

Wenn es nur zwei Symbole gibt, die n_1 - bzw. n_2 -mal vertreten sein sollen, wobei $n_1 + n_2 = N$ sein muss, wird aus (20.3)

$$\frac{N!}{n_1! n_2!} = \frac{N!}{n_1! (N - n_1)!}.$$

Wenn man das ausführlich schreibt

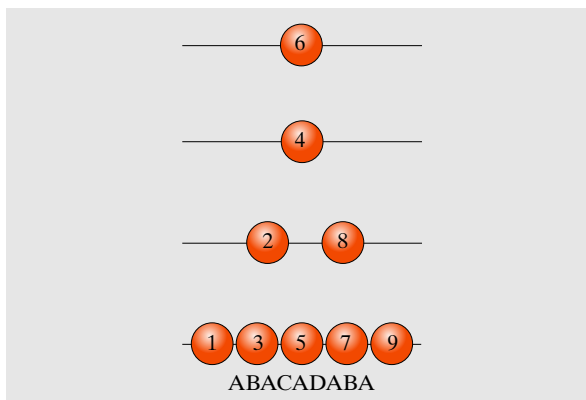
$$\frac{N(N-1)(N-2) \dots 3 \cdot 2 \cdot 1}{1 \cdot 2 \dots (n_1 - 1 \cdot n_1 \cdot 1 \cdot 2 \dots (N - n_1 - 1) \cdot N - n_1)}$$

und kürzt, was sich kürzen lässt, so erkennt man, dass es sich einfach um den Binomialkoeffizienten handelt:

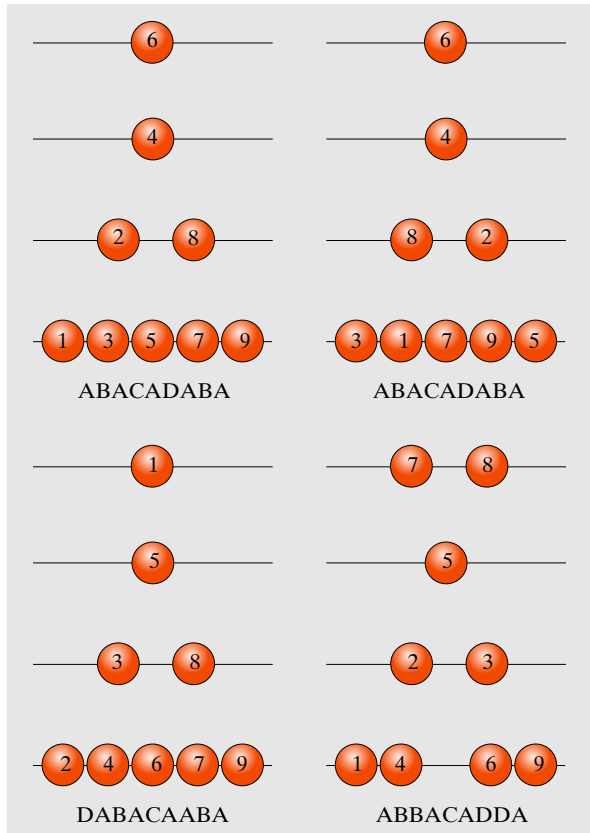
$$\frac{N!}{n_1! (N - n_1)!} = \frac{N(N-1) \dots (N - n_1 + 1)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \dots n_1} = \binom{N}{n_1}.$$

Man nennt daher den allgemeinen Ausdruck (20.3) auch einen **Multinomialkoeffizienten**.

Die Komposition $B_2E_2NO_4RT_3\Box_5$ lässt sich durch $18!/(2!2!4!3!5!) = 0,93 \cdot 10^{11}$ verschiedene Sequenzen rea-



■ **Abbildung 20.1** Diese Verteilung wird codiert durch die Sequenz ABACADABA. Man nenne die Zustände, von unten angefangen, A, B, C, D und schreibe für die (hier noch unterscheidbaren) Teilchen der Reihe nach ihren Zustand auf



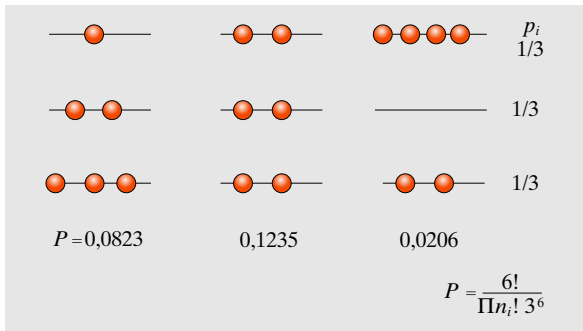
■ **Abbildung 20.2** Vertauschung von Teilchen innerhalb eines Zustandes ändert weder den Mikrozustand noch die codierende Sequenz. Vertauschung von Teilchen aus zwei verschiedenen Zuständen ändert Mikrozustand und Sequenz, aber Makrozustand und Komposition bleiben erhalten. Sie ändern sich erst durch unkompenzierten Sprung eines Teilchens in einen anderen Zustand

lisieren, von denen jede einzelne die gleiche Wahrscheinlichkeit $p_2^2 p_5^2 p_{14} p_{15}^4 p_{18} p_{20}^3 p_{27}^5 = 5,6 \cdot 10^{-21}$ hat. Die Wahrscheinlichkeit dieser Komposition $B_2E_2NO_4RT_3\Box_5$ ist also

$$P_{\text{komp}}(B_2E_2NO_4RT_3\Box_5) = 0,93 \cdot 10^{11} \cdot 5,6 \cdot 10^{-21} = 5,2 \cdot 10^{-10}.$$

Obwohl die Sequenz EEEEEEEEEEEEEEEEEEE fast 10^6 -mal häufiger ist als die Sequenz TO BE OR NOT TO BE, ist die Komposition E_{18} , da sie nur durch eine einzige Sequenz repräsentiert wird, viel (fast Millionen Mal) seltener als die Komposition $B_2E_2NO_4RT_3\Box_5$:

$$P_{\text{komp}}(E_{18}) = P_{\text{seq}}(E_{18}) = p_5^{18} = 1,5 \cdot 10^{-15}.$$



■ **Abbildung 20.3** Bei gleichen Zustandswahrscheinlichkeiten p_i ist die gleichmäßige Verteilung am wahrscheinlichsten. Man sieht das z. B. daran, dass ein Sprung eines Teilchens in einen anderen Zustand die Wahrscheinlichkeit nur ganz wenig ändert, wenn man von der wahrscheinlichsten Verteilung ausgeht (*links*). Die rechte Verteilung, von der mittleren durch zwei Sprünge erreichbar, weicht fast viermal mehr von deren Wahrscheinlichkeit ab als die linke

Allgemein ist die Wahrscheinlichkeit für eine Komposition, bestehend aus n_i Symbolen der i -ten Art ($i = 1, 2, \dots, 27$)

$$P_{\text{komp}}(n_1, n_2, \dots) = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} p_1^{n_1} p_2^{n_2} \dots = \frac{N!}{\prod_{i=1}^{27} n_i!} \prod_{i=1}^{27} p_i^{n_i} \quad (20.4)$$

Die Wahrscheinlichkeit ist eine Funktion von 27 Variablen n_i , deren Freiheit zum Variieren allerdings durch die *Nebenbedingung*

$$n_1 + n_2 + \dots = \sum_{i=1}^{27} n_i = N \quad (20.5)$$

etwas eingeschränkt ist.

20.1.3 Die wahrscheinlichste Komposition

Die häufigste *Sequenz* ist die ganz aus dem häufigsten Symbol bestehende. Als *Komposition* ist sie aber keineswegs am häufigsten. Welches ist denn die häufigste Komposition? Mathematisch: Bei welchen Werten von n_1, n_2, \dots , die der Nebenbedingung (20.5) genügen, hat die Funktion P_{komp} ihr Maximum?

Bevor wir dieses Problem angehen, legen wir uns die Formeln etwas bequemer zurecht. Fakultäten sind unhandliche Angelegenheiten, wie man feststellt, sowie man praktisch mit ihnen zu tun bekommt. Es gibt zwei Haupttricks, um den Umgang mit ihnen zu erleichtern:

- Reduktion der Größenordnung durch Logarithmieren:

$$\log N! = \log(1 \cdot 2 \cdot 3 \dots N) = \sum_{v=2}^N \log v.$$

Zum Beispiel ist $^{10}\log 18! = 15,82$ schon viel handlicher als $18! = 6,4 \cdot 10^{15}$. Man könnte zur Reduktion statt der log-Funktion auch jede andere sehr flach verlaufende Funktion nehmen. Der Logarithmus hat aber, auf Wahrscheinlichkeiten angewandt, einen besonderen Vorteil: Da sich die Wahrscheinlichkeiten zweier unabhängiger Ereignisse, die ein Gesamtergebnis ausmachen, *multiplizieren*, so *addieren* sich ihre Logarithmen:

$$\log(P_1 \cdot P_2) = \log P_1 + \log P_2.$$

Welche Basis für den Logarithmus gewählt wird, ist dabei noch nicht festgelegt. Änderung der Basis bedeutet Auftreten eines Faktors vor dem Logarithmus. Wir können also auch den bequemsten Logarithmus, den natürlichen, benutzen und den willkürlichen Faktor mit hinschreiben. In dieser Form heißt der Wahrscheinlichkeitslogarithmus **Entropie S**:

$$S = C \ln P.$$

Speziell in der Physik gibt man dem Faktor C sogar eine physikalische Dimension (Energie/Grad) und identifiziert ihn mit der Boltzmann-Konstante k . Die physikalische Nutzenanwendung von S ist aber nur eine von vielen möglichen.

- Analytischmachen von $N!$ mittels der **Stirling-Formel**

$$N! \approx \frac{N^N}{e^N} \sqrt{2\pi N}, \quad (20.6)$$

die für einigermaßen große N sehr genau gilt.

Beide Verfahren kann man kombinieren:

$$\ln N! \approx N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N). \quad (20.7)$$

Unter dem Logarithmus spielen die kleinen Ungenauigkeiten der Stirling-Formel eine so geringe Rolle, dass man sich für größere N schon mit den beiden ersten Gliedern begnügen kann:

$$\ln N! \approx N \ln N - N. \quad (20.8)$$

Angewandt auf die Wahrscheinlichkeit von Kompositionen (20.4) ergibt die Näherungsformel (20.8)

$$\begin{aligned} \ln P_{\text{komp}}(n_1, n_2, \dots) &= \ln N! - \ln n_1! - \ln n_2! - \dots + \ln p_1^{n_1} + \ln p_2^{n_2} + \dots \\ &= N \ln N - N - \sum n_i \ln n_i + \sum n_i + \sum n_i \ln p_i. \end{aligned}$$

Da $\sum n_i = N$ ist, heben sich das 2. und das 4. Glied weg:

$$\ln P_{\text{komp}}(n_1, n_2, \dots) = N \ln N - \sum n_i \ln n_i + \sum n_i \ln p_i. \quad (20.9)$$

Bei welchen Werten n_1, n_2, \dots wird P_{komp} maximal? Wir können das feststellen, indem wir von irgendeiner Verteilung ausgehen und sie etwas abändern, z. B. ein A durch ein B ersetzen. Dann geht n_1 über in $n_1 - 1$ und n_2 in $n_2 + 1$. Die Wahrscheinlichkeiten P vor und P' nach der Änderung sind, bis auf Faktoren, die ungeändert bleiben

$$P \sim \frac{p_1^{n_1} p_2^{n_2}}{n_1! n_2!}, \quad P' \sim \frac{p_1^{n_1-1} p_2^{n_2+1}}{(n_1-1)! (n_2+1)!}. \quad (20.10)$$

Ihr Verhältnis ist

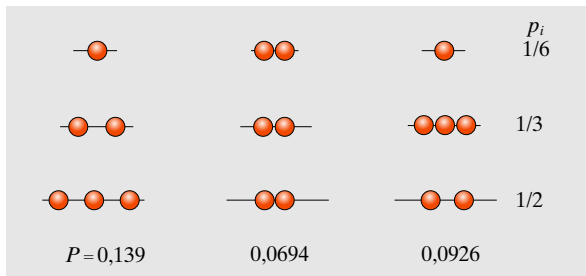
$$\frac{P'}{P} = \frac{p_2 n_1}{p_1 (n_2 + 1)}. \quad (20.11)$$

Wenn wir uns der wahrscheinlichsten Verteilung nähern, darf sich P bei jeder denkbaren Änderung der Verteilung nur noch wenig ändern, d. h. der Faktor P'/P muss sich der 1 nähern. Für die wahrscheinlichste Verteilung selbst muss dieser Faktor 1 sein für jedes Buchstabenpaar i, k . Bei den riesigen Zahlen n_i , die in der Physik interessieren, spielt die 1 im Nenner keine Rolle, und es muss sein

$$\frac{n_{i0}}{p_{i0}} = \frac{n_k}{p_k} \quad \text{oder} \quad n_i \sim p_i. \quad (20.12)$$

Der Proportionalitätsfaktor ergibt sich einfach daraus, dass $\sum n_i = N$ sein muss und immer $\sum p_i = 1$ ist:

$$n_{i0} = N p_i. \quad (20.12')$$



■ **Abbildung 20.4** Wenn die Zustandswahrscheinlichkeiten p_i verschieden sind, ist die Verteilung mit $n_i \sim p_i$ am wahrscheinlichsten. Die Wahrscheinlichkeit anderer Verteilungen ist umso kleiner, je mehr und je drastischere Sprünge zu ihnen führen

Am wahrscheinlichsten ist die Komposition, in der die Buchstaben die gleichen relativen Häufigkeiten haben wie im Sack.

Wie wahrscheinlich ist nun die wahrscheinlichste Komposition? Durch Einsetzen der Symbolhäufigkeiten n_{i0} nach (20.12') in die Entropieformel (20.9) findet man

$$\begin{aligned} S_{\text{Max}} &= \ln P_{\text{komp Max}} \\ &= N \ln N - \sum n_{i0} \ln(N p_i) + \sum n_{i0} \ln p_i \\ &= N \ln N - \ln N \sum n_{i0} = 0. \end{aligned} \quad (20.13)$$

Die wahrscheinlichste Komposition tritt danach mit der Wahrscheinlichkeit 1, also mit Sicherheit auf. Dies ist natürlich nicht ganz wörtlich zu nehmen: Andere, sehr ähnliche Kompositionen haben auch eine gewisse Wahrscheinlichkeit des Auftretens. Die Diskrepanz stammt aus der Vernachlässigung des dritten Gliedes der Stirling-Formel. Für Vergleiche von Entropien ist sie praktisch ohne Belang. Die (mit dem gleichen additiven Fehler behaftete) Entropie der Komposition $\text{B}_2\text{E}_2\text{NO}_4\text{RT}_3\text{O}_5$ ergibt sich aus (20.9) zu

$$S(\text{B}_2\text{E}_2\text{NO}_4\text{RT}_3\text{O}_5) = -14,2.$$

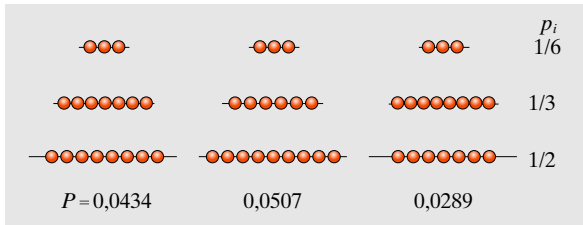
Die wahrscheinlichste Komposition, $\text{BE}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{R}_2\text{T}_2\text{O}_5$, repräsentiert durch Sequenzen wie O ET BONNE TERRE oder RETTER OBEN ONE, ist also nach (20.13) $e^{14,2} = 1,6 \cdot 10^6$ -mal wahrscheinlicher als $\text{B}_2\text{E}_2\text{NO}_4\text{RT}_3\text{O}_5$.

20.1.4 Schwankungserscheinungen

Der Abfall der Wahrscheinlichkeit bei einer Abweichung von der wahrscheinlichsten Komposition ist in erster Linie durch N bestimmt, das z. B. in (20.9) als Faktor auftritt. Betrachtet man nicht 18 Symbole, sondern 1800, so wird die Schärfe des Maximums enorm. Multipliziert man alle Zahlen (die n_i und N) mit einem Faktor f , so ist leicht zu zeigen, dass sich dabei die Entropie jeder Komposition ebenfalls mit f multipliziert:

$$\begin{aligned} S(f n_i) &= f N \ln f N - \sum f n_i \ln f n_i + \sum f n_i \ln p_i \\ &= f N \ln N - f \sum n_i \ln n_i + f \sum n_i \ln p_i \\ &= f S(n_i). \end{aligned}$$

Das heißt, dass sich alle Entropieabstände auch mit f vervielfältigen. Für $N = 1800$ ist die Entropiedifferenz zwischen der wahrscheinlichsten Komposition und $\text{B}_{200}\text{E}_{200}\text{N}_{100}\text{O}_{400}\text{R}_{100}\text{T}_{300}\text{O}_{500}$ schon 425, also ist diese Komposition $e^{425} \approx 10^{185}$ -mal seltener als die wahrscheinlichste, d. h. völlig ausgeschlossen. Der Physiker aber hat es nicht



■ **Abbildung 20.5** Je mehr Teilchen vorhanden sind, desto ausgeprägter wird die Überlegenheit der wahrscheinlichsten Verteilung, wenn man gleiche *prozentuale* Abweichungen von ihr vergleicht. Ein Sprung eines einzelnen Teilchens dagegen macht immer weniger aus und in der Grenze $N \rightarrow \infty$ gar nichts mehr, wenn man von der wahrscheinlichsten Verteilung ausgeht

mit 1800, sondern mit 10^{18} und viel mehr Symbolen, nämlich Teilchen zu tun.

Abweichungen welcher Größenordnung von der wahrscheinlichsten Verteilung kann man vernünftigerweise bei hohen N noch erwarten? Eine Verteilung weiche von der wahrscheinlichsten ab, d.h. ihre Besetzungszahlen seien nicht n_{i0} , sondern $n_i = n_{i0} + v_i$. Bei sehr kleinen Abweichungen v_i ändert sich S praktisch nicht; das ist das Kennzeichen der wahrscheinlichsten Verteilung. S muss also keine lineare, sondern eine quadratische Funktion der v_i sein:

$$S = S_{\text{Max}} - \sum a_i v_i^2$$

(nach unten offenes Paraboloid). Wenn wir alle Besetzungen, also auch die Abweichungen v_i mit f multiplizieren, muss sich auch $S_{\text{Max}} - S$ mit f multiplizieren. Die Koeffizienten müssen also bis auf einen konstanten Faktor gleich n_{i0}^{-1} sein. Dieser Faktor ist $\frac{1}{2}$:

$$S = S_{\text{Max}} - \frac{1}{2} \sum \frac{v_i^2}{n_{i0}}$$

oder

$$P = P_{\text{Max}} e^{-\frac{1}{2} \sum v_i^2 / n_{i0}} = P_{\text{Max}} \prod e^{-\frac{1}{2} v_i^2 / n_{i0}}. \quad (20.14)$$

Der Wahrscheinlichkeitsberg wird gebildet durch ein Produkt von **Gauß-Funktionen** $e^{-\frac{1}{2} v_i^2 / n_{i0}}$, für jede „Richtung“ n_i eine. Die Breite des Gauß-Berges in der n_i -Richtung, gegeben durch die Standardabweichung der Gauß-Funktion (Abschn. 0.3.1), ist

$$\Delta n_i = \sqrt{n_{i0}}. \quad (20.15)$$

Abweichungen vom wahrscheinlichsten Wert n_{i0} haben noch eine annehmbare Chance vorzukommen, wenn sie von der Größenordnung Δn_i oder kleiner sind. Wesentlich größere Abweichungen sind praktisch ausgeschlossen. Ist $n_{i0} = 100$, so wird die wahrscheinlich vorkommende Anzahl n_i etwa im Bereich 90 bis 110 liegen. Ist dagegen $n_{i0} = 10^{18}$, so kommen nur Schwankungen um 10^9 , d.h. etwa um ein Milliardstel des wahrscheinlichsten Wertes vor. Abgesehen von solchen i. Allg. nicht einmal messbaren Schwankungen ist also die wahrscheinlichste Komposition die einzige, die überhaupt realisiert werden kann.

Obwohl oder gerade weil alles völlig zufällig zugeht, gibt es für große N (bis auf Schwankungen) nur *eine* ganz bestimmte Textkomposition. Das klingt fast unglaublich, sagt aber im Grunde nichts anderes, als dass unter 6000 Würfeln mit einem Würfel ziemlich genau vorauszusagen ist, dass jede Zahl tausendmal fallen wird (oder besser 1000 ± 30 -mal). Die Quadratwurzel-Abhängigkeit der Schwankungsgröße von der Teilchenzahl folgt übrigens auch aus der *Poisson*-Verteilung (Abschn. 19.2.3).

20.1.5 Die kanonische Verteilung

Bis auf diese Bemerkungen über die Wahrscheinlichkeit von Schwankungen haben bisher scheinbar die handgreiflichen Ergebnisse den Aufwand kaum gelohnt. Dass *der* Text am wahrscheinlichsten ist, dessen Buchstabenverteilung der im Sack entspricht, konnte man sich sowieso denken. Jetzt wird es interessanter. Wir führen eine neue Bedingung ein, nämlich dass die Textzeilen wie gute Druckzeilen alle genau die gleiche geometrische Länge haben sollen. Wir sprechen in Zukunft von der Zeilen-„Breite“ B . Die Buchstaben haben individuell verschiedene Breiten, z. B. ist I sicher schmaler als J, dies schmaler als M. Sei b_i die Breite des i -ten Symbols, dann dürfen also nur solche Anzahlen n_i der verschiedenen Symbole in einer Zeile verwendet werden, dass die Gesamtbreite der Zeile den vorgegebenen Wert B hat:

$$\sum_i n_i b_i = B. \quad (20.16)$$

Die Affen werden natürlich nicht sorgfältig ausrechnen oder ausprobieren, ob die Breite stimmt; auch haben sie keinen „Durchschuss“ zum nachträglichen Korrigieren. Wir erkennen einfach nur Zeilen an, die den Breitenbedingungen genügen und verwerfen alle anderen, die die Affen außerdem geschrieben haben.

Wie diese zusätzliche Forderung die Art der entsprechenden Texte und besonders die wahrscheinlichste Komposition beeinflusst, ist nicht so leicht intuitiv vorauszusa-

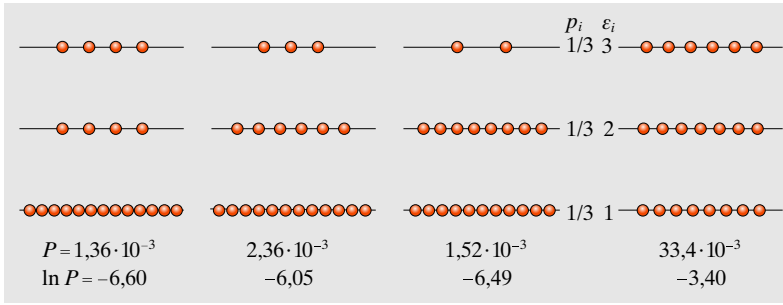


Abbildung 20.6 Hier kommt die Bedingung konstanter Gesamtenergie $W = \sum n_i \varepsilon_i$ hinzu. Um sie zu respektieren, darf man bei der Suche nach der wahrscheinlichsten Verteilung nicht mehr ein Teilchen z. B. höher springen lassen, sondern gleichzeitig muss (im dargestellten Fall äquidistanter Zustände) ein anderes Teilchen tiefer springen (natürlich nicht zwischen den gleichen Zuständen). Dann erweist sich die exponentielle Verteilung als die wahrscheinlichste (*zweites Teilbild von links*). Die Verteilung ganz rechts ist zwar noch wahrscheinlicher, hat aber eine andere Gesamtenergie

gen. Wenn das Verhältnis zwischen Breite B und Buchstabenanzahl N klein ist, werden die schmalen Buchstaben bevorzugt sein, also im Text relativ häufiger auftreten als im Sack. Außerdem ist zu bedenken, dass schmale Buchstaben günstig sind, weil sie mehr Möglichkeiten zum Ausgleich der Gesamtlänge bieten; jeder Modelleisenbahner weiß das. Wie sich das quantitativ auswirkt, kann nur die Rechnung zeigen.

Wir variieren also wieder die Besetzungen n_i ein wenig (um v_i) und stellen die Bedingung fest, unter der sich P oder $\ln P$ dabei nicht ändert. Das ist die Gleichgewichtsbedingung. Eine Funktion $f(n_i)$ ändert sich dabei um $v_i \partial f / \partial n_i$, z. B. das Glied $n_i \ln n_i$ in (20.9) um $(\ln n_i + n_i/n_i) v_i$. Beachtet man, dass $\sum v_i = 0$, dann wird die Änderung

$$\delta \ln P = \sum v_i (\ln p_i - \ln n_i). \quad (20.17)$$

Diese Änderung soll Null sein, wie auch immer man die v_i wählt. Das ist eigentlich nur möglich, wenn die Faktoren aller v_i verschwinden. Allerdings sind die v_i nicht ganz frei wählbar. Wegen der Konstanz von N und der Breite B muss sein

$$\delta N = \sum v_i = 0, \quad \delta B = \sum b_i v_i = 0. \quad (20.18)$$

Man könnte also die v_i bis auf zwei als frei ansehen und diese letzten dann so bestimmen, dass die Nebenbedingungen (20.18) erfüllt sind. Bequemer ist folgender von *Lagrange* erfundene Trick: Da $\delta N = 0$ und $\delta B = 0$, kann man die Ausdrücke (20.18) getrost mit beliebigen Faktoren α und β multiplizieren und zu $\delta \ln P$ addieren, und das Ergebnis muss Null bleiben:

$$\begin{aligned} \sum v_i (\ln p_i - \ln n_i) + \alpha \sum v_i + \beta \sum b_i v_i \\ = \sum v_i (\ln p_i - \ln n_i + \alpha + \beta b_i) = 0. \end{aligned} \quad (20.19)$$

Jetzt ist die Unfreiheit der letzten beiden v_i auf α und β abgewälzt, und jetzt müssen wirklich alle Faktoren der v_i

verschwinden:

$$-\ln n_i + \ln p_i + \alpha + \beta b_i = 0, \quad \text{d. h.} \quad n_i = p_i e^{\alpha} e^{\beta b_i}. \quad (20.20)$$

α wird dadurch identifiziert, dass $\sum n_i = N$ sein muss:

$$\sum n_i = e^{\alpha} \sum p_i e^{\beta b_i} = N \rightarrow e^{\alpha} = \frac{N}{\sum p_i e^{\beta b_i}}.$$

Der Nenner $\sum p_i e^{\beta b_i}$ charakterisiert die ganze Situation (Buchstabenhäufigkeit und Breiten) so vollständig, dass er eine eigene Bezeichnung verdient: Man nennt ihn **Zustandssumme** oder **Verteilungsfunktion** (engl.: **partition function**):

$$Z = \sum p_i e^{\beta b_i}. \quad (20.21)$$

Also kann (20.20) umgeschrieben werden

$$n_i = \frac{N}{Z} p_i e^{\beta b_i}. \quad (20.22)$$

Im Grunde ist β ganz analog durch die gegebene Gesamtbreite B definiert:

$$B = \sum b_i n_i = \frac{N}{Z} \sum b_i p_i e^{\beta b_i}, \quad (20.23)$$

aber die Summation ist praktisch meist schwierig. Deshalb lässt man den **Verteilungsmodul** β meist stehen, eingedenk dessen, dass er auf eine komplexe Weise mit der Breite B zusammenhängt. Es existiert ein allerdings etwas unübersichtlicher Zusammenhang:

$$B = N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (20.24)$$

Grenzfall übergeht. Gleichung (20.26) ist im Wesentlichen das **Planck-Strahlungsgesetz**. Nb ist die Nullpunktsenergie.

20.1.7 Mischungsentropie

Eine kleine Komplikation sei noch betrachtet: Es seien ursprünglich zwei Säcke dagewesen, einer mit weißen, einer mit gelben Nudeln, aber beide mit der gleichen Häufigkeitsverteilung der Symbole darin. Die Affen haben beide Säcke auf einen großen Haufen geschüttet und gut umgerührt. Die Texte bestehen also aus einem Gemisch von weißen und gelben Buchstaben, die als verschieden gewertet werden sollen. Was ändert sich dadurch an der Entropie?

Betrachtet sei ein Text aus L weißen und M gelben Symbolen, wobei $L + M = N$. Er enthalte n_i Symbole der Sorte i , und zwar l_i weiße und m_i gelbe. Da die gelben und weißen Symbole wohlunterschieden sind, erscheinen sie getrennt im Nenner von (20.4). Die Wahrscheinlichkeit dieses Textes ist demnach

$$P_{\text{gem}} = \frac{N!}{l_1! l_2! \dots m_1! m_2!} \prod p_i^{l_i + m_i}. \quad (20.27)$$

Zum Vergleich sei die gleiche Menge von Buchstaben betrachtet, wobei aber die weißen alle nach links, die gelben alle nach rechts herausgezogen seien, sodass sie auch als zwei getrennte Texte, der eine weiß, der andere gelb, gelesen werden können. Die Wahrscheinlichkeiten dieser Teiltex-te sind

$$P_w = \frac{L!}{l_1! l_2! \dots} \prod p_i^{l_i}, \quad P_g = \frac{M!}{m_1! m_2! \dots} \prod p_i^{m_i}.$$

Die Wahrscheinlichkeit des Gesamttextes aus den beiden getrennten Teiltex-ten ist das Produkt

$$P_{\text{getr}} = P_w P_g = \frac{L!}{l_1! l_2! \dots} \frac{M!}{m_1! m_2! \dots} \prod p_i^{l_i + m_i}. \quad (20.28)$$

Gleichung (20.28) unterscheidet sich von (20.27) um den Faktor

$$\frac{N!}{L! M!}.$$

Die Entropien unterscheiden sich entsprechend um die Differenz

$$S_{\text{misch}} = N \ln N - L \ln L - M \ln M. \quad (20.29)$$

Um so viel nimmt also die Entropie infolge der Mischung von L Buchstaben der einen und M der anderen Art zu. Wenn speziell $L = M = N/2$, ist diese Entropiedifferenz

$$S_{\text{misch}} = N \ln 2. \quad (20.30)$$

20.1.8 Das kanonische Ensemble (Ensemble von Gibbs)

Jemand hat alle Zeilen, die die Affen produziert haben und die irgendwie fest montiert seien, in einen zweiten großen Sack geschaufelt und diesen Zeilensack einer zweiten Affenherde zum Spielen gegeben. Deren Spiel ist genau analog: Sie reihen die Zeilen blindlings aneinander und bilden daraus Superzeilen oder Bücher. Die *Zeilen* selbst sollen dabei keiner Breitenbedingung unterliegen, aber folgende Bedingungen sollen an die *Bücher* gestellt werden:

- Jedes Buch besteht aus einer festen Anzahl \vec{N} von Zeilen.
- In jedem Buch ist die *Summe* der Breiten aller Zeilen zusammen als \vec{B} fest gegeben.

Wenn ein Buch \vec{n}_1 Zeilen der Breite B_1 , \vec{n}_2 Zeilen der Breite B_2 usw. enthält, soll also gelten

$$\text{wegen 1: } \sum \vec{n}_i = \vec{N}, \quad \text{wegen 2: } \sum \vec{n}_i B_i = \vec{B}.$$

Alle produzierten Bücher, die diesen Forderungen nicht entsprechen, werfen wir weg. Wir nennen ein legales Buch ein **kanonisches Ensemble** von Zeilen.

Im Zeilensack mögen die einzelnen Zeilenbreiten mit der Häufigkeitsverteilung P_i vorkommen, d. h. Zeilen der Breite B_1 sind mit der relativen Häufigkeit P_1 vertreten usw. Man macht sich leicht klar, dass das logische Verhältnis zwischen Buch und Zeile genau das gleiche ist wie zwischen Zeile und Buchstabe. Die zweite Affenherde braucht ja gar nicht zu wissen, dass ihre Grundeinheiten (die Zeilen) komplexe Gebilde sind, die ihrerseits wieder aus Untereinheiten bestehen. Das Ergebnis, speziell die Verteilung der Zeilen in den legalen Büchern über die verschiedenen Zeilenbreiten, muss daher genau analog sein zur Verteilung der Buchstaben über die verschiedenen Buchstabenbreiten in dem Fall, wo *Zeilenlänge* und *Zeilenbreite* festgelegt waren. Mit anderen Worten: Es kommt ebenfalls eine Boltzmann-Verteilung heraus:

$$\vec{n}_i = \frac{\vec{N}}{\vec{Z}} P_i e^{-\beta'' B_i} \quad (20.31)$$

mit der Zustandssumme

$$\vec{Z} = \sum P_i e^{-\beta'' B_i}. \quad (20.32)$$

Der exponentielle Charakter dieser Verteilung ist völlig unabhängig von der Feinstruktur der Zeile und von der Art ihres Zustandekommens; offenbar ist selbst die *Existenz* einer solchen Feinstruktur unwesentlich dafür. Nur zur konkreten Berechnung der Zustandssumme muss man über diese Feinheiten informiert sein.

Wenn wir lediglich wissen, dass die Zeilen ihre Entstehung ebenfalls einem Zufallsprozess verdanken, ist damit schon gesagt, dass die Häufigkeiten P_i in Wirklichkeit Entstehungswahrscheinlichkeiten sind. Sie lassen sich daher, zunächst rein formal, auch durch Entropien ausdrücken:

$$P_i = e^{S_i/k} . \quad (20.33)$$

Die Breitenverteilung (20.31) lautet dann

$$\vec{n}_i = \frac{\vec{N}}{Z} e^{S_i/k} e^{-\beta'' B_i} . \quad (20.34)$$

Man sieht daraus, dass nicht etwa die Zeilen mit der kleinsten Breite B_i am meisten beitragen (wie man aus (20.31) annehmen könnte), denn sie können zu selten sein (ein kleines P_i haben). Am häufigsten sind vielmehr Zeilen mit dem kleinsten Wert der *freien Breite*

$$F_i = B_i - \frac{S_i}{k\beta''} . \quad (20.35)$$

Wenn das Buch sehr viele Zeilen hat, werden die Schwankungen klein, und es kommen praktisch nur noch Zeilen mit der minimalen freien Breite vor. Ohne die Bedingung für die feste Gesamtbreite \bar{B} des Buches würden sich die Zeilen einfach entsprechend ihrer Häufigkeit P_i im Sack verteilen.

20.1.9 Arbeit und Wärme

Es soll jetzt möglich sein, die Breiten einzelner Buchstaben oder ganzer Zeilen zu ändern, z. B. durch seitliche Dehnung oder Stauchung. Für eine Zeile, die n_i Buchstaben der Breite b_i enthält ($i = 1, 2, 3, \dots$), also die Gesamtbreite $B = \sum n_i b_i$ hat, gibt es dann zwei Möglichkeiten, diese Breite zu ändern:

Man lässt die Buchstabenverteilung n_i bestehen, ändert aber einige oder alle Breiten b_i . Diese Art von Breitenänderung sei als **Arbeit** bezeichnet.

Man lässt das Breitenspektrum b_i bestehen, ändert aber die Anzahlen von Buchstaben n_i . Diese Art von Breitenänderung sei als Zu- oder Abfuhr von **Wärme** bezeichnet.

Jede Gesamtänderung der Breite B lässt sich in Arbeit und Wärme aufteilen:

$$dB = d \sum n_i b_i = \sum_{\text{Arbeit}} n_i db_i + \sum_{\text{Wärme}} b_i dn_i . \quad (20.36)$$

Es kann sein, dass sich die Breite der Buchstaben durch verschiedene Mittel beeinflussen lässt (mechanisches Zerschneiden, Aufquellenlassen u. Ä.). In allen physikalischen Anwendungen kann man den jeweiligen Breitenzustand hinsichtlich einer bestimmten Methode k durch einen Parameter ξ_k kennzeichnen. Wenn sich dieser Parameter ändert, reagiert die Breite durch eine Änderung

$$dB = X_k d\xi_k , \quad X_k = \sum_i \frac{\partial b_i}{\partial \xi_k} n_i . \quad (20.37)$$

X_k heißt die **verallgemeinerte Kraft**. Ändern sich mehrere Parameter gleichzeitig, so ist die Breitenänderung

$$dB = \sum_k X_k d\xi_k . \quad (20.38)$$

20.2 Physikalische Ensembles

So wie das Affenbeispiel formuliert war, scheint es besser auf Informationstheorie oder Genetik als auf Physik zu passen. Wir könnten auch weiterhin völlig allgemeine Beziehungen ohne jeden speziellen Bezug auf die Physik ableiten.

20.2.1 Physikalische Deutung

Es ist aber nun doch an der Zeit zu verraten, was die Begriffe, die aufgetaucht sind, in der physikalischen Nutzenanwendung besagen. Es gibt mehrere solcher Nutzenanwendungen; die häufigste ist durch das untenstehende Wörterbuch (Tabelle 20.1) gekennzeichnet.

Von den formalen Eigenschaften der „Breite“ haben wir nur benutzt, dass sie additiv ist, d. h. dass die Breiten der einzelnen Teile sich zu einer Gesamtbreite addieren und dass sie unter bestimmten Umständen, wo weder Arbeit geleistet wird noch Wärmeaustausch stattfindet, wo also das System abgeschlossen ist, konstant bleibt, d. h. einem Erhaltungssatz genügt. Jede andere additive Größe, die einem Erhaltungssatz genügt, könnte ebenso gut wie die Energie die Rolle von B spielen.

■ **Tabelle 20.1**

Buchstabe	Teilchen
Zeile	System
Buch	viele Systeme im Wärmeaustausch (im Thermostaten)
Breite des Buch- staben	Energie des Teil- chens
Breite der Zeile	Gesamtenergie des Systems
Breite des Buches	Gesamtenergie des Ensembles
Freie Breite	Freie Energie

Der Verteilungsmodul β' oder besser sein Reziprokes hängt engstens mit der **Temperatur** des Systems zusammen, wie gleich nachgewiesen werden soll:

$$\beta' = \frac{1}{kT} . \quad (20.39)$$

Alle übrigen Begriffe wie Entropie, Zustandssumme, Gleichgewicht, kanonische Verteilung, Wärme, Arbeit, heißen in der Physik genauso.

Der harmonische Oszillator ist dadurch gekennzeichnet, dass er, wie die Quantenmechanik zeigt (Abschn. 14.7.3), äquidistante Energiestufen in E_i hat, die sich um ein Quant $h\nu$ unterscheiden. $h\nu$ spielt also die Rolle von b . Gleichung (20.26) lässt sich so deuten, dass die Energie von N identischen harmonischen Oszillatoren insgesamt

$$E = \frac{N h \nu}{1 - e^{-h\nu/(kT)}}$$

ist. Um zu *Plancks* Strahlungsgesetz und anderen wichtigen Formeln zu gelangen, braucht man dann nur noch die Anzahl N der Oszillatoren zu bestimmen.

20.2.2 Zustandsänderungen

Abgesehen von Schwankungserscheinungen bleibt der Gleichgewichtszustand, wenn er einmal eingestellt ist, immer erhalten, falls sich nicht die Bedingungen ändern, die ihn herbeigeführt haben. Solche Änderungen können vierfacher Art sein:

- Änderung der Gesamtteilchenzahl N ;
- Änderung der Gesamtenergie E ;

- Änderung des Energiespektrums, d. h. der Werte E_i ;
- Änderung des Verteilungsmoduls β' .

Wie die Verteilung der Teilchen darauf reagiert, hängt vor allem von der Geschwindigkeit dieser Änderung ab. Eine hinreichend langsame Änderung durchläuft lauter Gleichgewichtszustände und ist reversibel.

Die Energieänderung bei einer Zustandsänderung ist (vgl. (20.36))

$$dE = d \sum N_i E_i = \sum_{\text{Arbeit}} N_i dE_i + \sum_{\text{Wärme}} E_i dN_i . \quad (20.40)$$

Wir betrachten eine reversible Wärmezufuhr ohne Arbeitsleistung, also ohne Änderung der E_i . Dass sie reversibel ist, heißt, dass sie durch lauter kanonische Verteilungen führt. Die verschiedenen kanonischen Verteilungen haben zwar *bei ihrer jeweiligen Energie* die größtmögliche Wahrscheinlichkeit, aber da sich diese Energie ändert, verschiebt sich auch die jeweils maximale Wahrscheinlichkeit. Eine solche kleine Änderung von $\ln P$ ergibt sich nach (20.9) zu

$$d \ln P = -d \sum N_i \ln \frac{N_i}{p_i} = - \sum \ln \frac{N_i}{p_i} dN_i - \sum \frac{dN_i}{N_i} N_i ;$$

das letzte Glied ist Null wegen $\sum N_i = 0$. Benutzen wir N_i nach (20.22), so wird

$$d \ln P = - \sum \ln \frac{N}{Z} dN_i - \beta \sum E_i dN_i = -\beta \sum E_i dN_i$$

oder wegen (20.40)

$$d \ln P = -\beta dE = \beta' dE . \quad (20.41)$$

20.2.3 Verteilungsmodul und Temperatur

Wir können nun unseren Verdacht bestätigen, dass β' oder noch mehr $1/\beta'$ etwas mit der Temperatur zu tun hat. Dazu betrachten wir *zwei* Systeme, die zunächst getrennt und beide abgeschlossen sind, und zwar lange genug sich selbst überlassen waren, dass sich in jedem eine kanonische Verteilung eingestellt hat. Die Verteilungsmoduln dieser Verteilungen, β'_1 und β'_2 , werden i. Allg. verschieden sein.

Jetzt bringen wir die beiden Systeme in thermischen Kontakt miteinander, erlauben ihnen also, Wärme auszutauschen, wenn sie das wollen. Sie werden es tun, wenn sie die Wahrscheinlichkeit des *Gesamtsystems* dadurch erhöhen können. Die Wahrscheinlichkeit des Gesamtsystems ist

$$P = P_1 \cdot P_2 , \quad \text{d. h.} \quad \ln P = \ln P_1 + \ln P_2 ,$$

wenn P_1 und P_2 die Wahrscheinlichkeiten der (unabhängig eingenommenen) Zustände der Einzelsysteme sind. Wir fragen, wie sich P ändert, wenn etwa eine kleine Wärmemenge δE von System 1 auf System 2 übergeht, also sich die Energie E_1 des Systems 1 auf $E_1 - \delta E$ vermindert:

$$\delta \ln P = \delta \ln P_1 + \delta \ln P_2 = -\frac{d \ln P_1}{dE_1} \delta E + \frac{d \ln P_2}{dE_2} \delta E .$$

Benutzen wir den Ausdruck (20.41), der für solchen reversiblen Wärmeaustausch gilt, so wird

$$\delta \ln P = -\beta'_1 \delta E + \beta'_2 \delta E = (\beta'_2 - \beta'_1) \delta E . \quad (20.42)$$

Das gekoppelte System kann und wird also seine Wahrscheinlichkeit steigern, falls nicht die Verteilungsmodule gleich sind. Nach (20.42) ist $\delta \ln P$ positiv, d. h. wächst $\ln P$, wenn und indem bei $\beta'_2 \geq \beta'_1$ ein Betrag $\delta E \geq 0$ ausgetauscht wird, d. h. Wärme von 1 nach 2 bzw. von 2 nach 1 fließt. Dieser Austausch hört erst auf, wenn sich die Verteilungsmodule auf einen gemeinsamen Wert angeglichen haben. Im üblichen Sprachgebrauch nennt man die Größe, die auf genau diese Weise bestimmt, ob zwei Körper Wärme austauschen, die Temperatur. Höheres β' muss niedere Temperatur bedeuten, denn die Wärme fließt vom niederen zum höheren β' . Alles ist in Ordnung, wenn wir

$$\beta' = \frac{1}{kT} \quad (20.39')$$

setzen. Eigentlich könnten wir allerdings nur sagen, dass β' eine monoton steigende Funktion der reziproken Temperatur ist. Auch was k ist, wissen wir noch nicht. Wir werden es erst aus der Anwendung auf konkrete Systeme, speziell das ideale Gas, erfahren.

20.2.4 Wahrscheinlichkeit und Entropie

Vorher betrachten wir noch, was mit dieser Deutung von β' aus (20.41) geworden ist:

$$d \ln P = \frac{1}{kT} dE . \quad (20.43)$$

Das ist genau die Beziehung, die die technischen Thermodynamiker (allen voran *Clausius*) zwischen dem Zuwachs einer Größe, die sie **Entropie** S nannten, und der reversibel zugeführten Wärmemenge dQ fanden:

$$dS = \frac{dQ}{T} . \quad (20.44)$$

Damit rechtfertigt sich unsere Deutung des Logarithmus der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes als seiner *Entropie*:

$$S = k \ln P . \quad (20.45)$$

Kein Wunder, dass die Thermodynamiker auf unabhängigen Wegen gefunden haben, dass die Entropie eines abgeschlossenen Systems nie abnimmt. Dies ist jetzt auf wesentlich allgemeinere Weise erklärt.

20.2.5 Die freie Energie; Gleichgewichtsbedingungen

Das betrachtete System sei nicht abgeschlossen, seine Energie sei also nicht fest gegeben; Austausch speziell von Wärme mit der Umgebung sei möglich. Diese Umgebung habe konstante Temperatur, der sich das System früher oder später anpassen wird. Die Zustände, unter denen das System wählen kann, und speziell der wahrscheinlichste darunter, den es schließlich aufsuchen wird, sind jetzt durch eine feste Temperatur, nicht mehr durch eine feste Energie bestimmt.

Die verschiedenen möglichen Zustände haben infolge ihrer inneren Struktur (ohne Rücksicht auf ihre energetische Lage) verschiedene Wahrscheinlichkeiten $P_{\text{str}} = e^{S/k}$, ausgedrückt durch ihre Entropie. Andererseits haben, rein energetisch betrachtet und selbst bei gleicher innerer Struktur, Zustände mit verschiedener Energie E verschiedene Wahrscheinlichkeiten $P_{\text{en}} = C e^{-E/(kT)}$. Nimmt man beide Gesichtspunkte zusammen (was für nichtabgeschlossene Systeme der physikalischen Realität entspricht), so ergibt sich eine Gesamtwahrscheinlichkeit des durch eine Entropie S und eine Energie E gekennzeichneten Zustandes

$$P = P_{\text{str}} P_{\text{en}} = C e^{S/k} e^{-E/(kT)} \quad (20.46)$$

oder

$$\ln P = \ln C + \frac{S}{k} - \frac{E}{kT} = \ln C - \frac{E - TS}{kT} . \quad (20.47)$$

Die größte Wahrscheinlichkeit hat der Zustand mit dem *kleinsten* Wert der Funktion

$$F = E - TS . \quad (20.48)$$

Diese Funktion, die wir in dieser Rolle schon in (20.35) kennen gelernt haben, heißt **freie Energie**.

Bei der Definition der freien Energie kommt es noch darauf an, ob das Energiespektrum des Systems sich bei den zugelassenen Änderungen mitändern kann oder nicht,

d. h. ob die zugelassenen Zustandsänderungen mit oder ohne Arbeitsleistung vor sich gehen (Abschn. 20.1.9). Im ersten Fall ist die Energie E noch durch einen Ausdruck zu ergänzen, der dieser Arbeit entspricht. Die so ergänzte Energie heißt **Enthalpie** H :

$$H = E + A = E + \sum X_i \delta \xi_i. \quad (20.49)$$

Der Ausdruck A hängt nicht nur von der Natur des Zustandes ab, sondern auch von der Art seiner Änderung (die Arbeit ist keine Zustandsfunktion). Das Gleichgewicht liegt dann im Minimum der Funktion

$$G = H - TS = E + A - TS = E + \sum X_i \xi_i - TS, \quad (20.50)$$

der freien Enthalpie oder des **Gibbs-Potentials**.

Für arbeitsfreie Zustandsänderungen (wo „Energie“ nur die innere Energie des Systems meint) ist die freie Energie im engeren Sinne

$$F = E - TS \quad (\text{Helmholtz-Potential}) \quad (20.51)$$

für das Gleichgewicht zuständig.

Bei einem Gas aus elektrisch und magnetisch neutralen Teilchen ist die einzige Möglichkeit zur Arbeit rein mechanisch: $dA = p dV$. Wenn V konstant gehalten wird, ist Arbeitsfreiheit der dann noch möglichen Zustandsänderungen garantiert. Die freie Energie F beherrscht also das Gleichgewicht bei gegebenen T und V (isotherm-isochores Gleichgewicht). Bei gegebenen T und p dagegen (einem in der Realität noch häufigeren Fall) wird das Arbeitsglied pV ; die für isotherm-isobare Prozesse zuständige Funktion ist also bei Gasen (und Lösungen)

$$G_{\text{gas}} = E + pV - TS. \quad (20.52)$$

Physikalisch interessant sind noch Prozesse, bei denen keine Wärme ausgetauscht werden kann (**adiabatische** Prozesse). Wegen $dS = dQ/T$ ändert sich hierbei die Entropie nicht (**isentropische** Prozesse). Dann ist klar, dass die Zustandswahrscheinlichkeit allein durch die Energie (wenn keine Arbeitsleistung erfolgt) bzw. durch die Enthalpie bestimmt wird: $P = P_{\text{en}} \sim e^{-E/(kT)}$ bzw. $P \sim e^{-H/(kT)}$. Der Zustand mit dem kleinsten W oder H ist der Gleichgewichtszustand.

Gleichgewicht ist *der* Zustand, in dem die zuständige Funktion ein Extremum annimmt (größtmögliches S , kleinstmögliches F , G , E , H). Außerhalb des Gleichgewichts können und werden Zustandsänderungen ablaufen,

aber nur solche, bei denen die Wahrscheinlichkeit zunimmt, also die zuständige Funktion sich in einer ganz bestimmten Richtung ändert: Zunahme von S , Abnahme von F , G , E bzw. H .

Auch die Geschwindigkeit, mit der sich der Zustand ändert, wird durch die zuständige Funktion Φ bestimmt. Diese Betrachtungen gehen allerdings über die übliche Thermodynamik, die man besser Thermostatik nennen sollte, hinaus und führen in die Kinetik und die Thermodynamik irreversibler Prozesse.

■ **Tabelle 20.2**

Art der zugelassenen Zustände	Konstanz von	Zuständige Funktion Φ
Energetisch abgeschl. System	E	Entropie S
Isotherm-isochor	T, V	Freie Energie $F = E - TS$
Isotherm-isobar	T, p	Freie Enthalpie $G = E + \sum X_i \xi_i - TS$
Adiabatisch-isochor	S, V	Energie E
Adiabatisch-isobar	S, p	Enthalpie $H = E + \sum X_i \xi_i$

20.2.6 Statistische Gewichte

Um ein physikalisches System statistisch behandeln zu können, muss man wissen, welche Zustände es annehmen kann, und welche Energien W_i und statistischen Gewichte g_i die einzelnen Zustände haben. Die Boltzmann-Beziehung liefert dann sofort die Verteilung sehr vieler solcher Systeme über die möglichen Zustände oder die Wahrscheinlichkeiten, mit der *ein* solches System die verschiedenen Zustände annimmt; so findet man die Zustandssumme, die Entropie, die freie Energie usw., all dies für das Gleichgewicht.

Das **statistische Gewicht** eines Zustandes (auch als seine *a priori*-Wahrscheinlichkeit bezeichnet) ist die Wahrscheinlichkeit, die man dem Zustand ohne spezielle, besonders energetische Kenntnisse über das System zuschreiben hat. Im Affengleichnis sind die statistischen Gewichte der einzelnen Buchstaben ihre Häufigkeiten im Sack, die statistischen Gewichte der einzelnen Zustände (= Texte) ergeben sich daraus rein kombinatorisch, ohne dass bisher von „Breiten“ (= Energien) die Rede ist. In der Physik ist die Lage einfach, wenn der Zustand des Systems lediglich durch Ortsangaben gekennzeichnet ist, z. B. durch die Lagen der N Teilchen, aus denen es besteht. *A priori*, nämlich unabhängig von eventuellen Ungleichheiten der potentiellen Energie, ist jedes Teilchen überall gleich gern,

und daher ist das statistische Gewicht eines bestimmten Raumbereichs proportional seinem Volumen. Zur vollen Kennzeichnung des Zustandes gehören aber noch die Geschwindigkeiten oder Impulse der Einzelteile des Systems. Ein Massenpunkt hat drei Orts- und drei Impulskomponenten. Bei zusammengesetzten Systemen kommen noch mehr Koordinaten und ihre Änderungsgeschwindigkeiten bzw. die entsprechenden Impulse hinzu, die die gegenseitige Lage der Bestandteile angeben. Wir betrachten also Systeme mit k Lage- und k Impulskomponenten (Winkelkoordinaten und die entsprechenden Drehimpulse einbegriffen).

20.2.7 Der Phasenraum

Die Vorstellung wird zwar etwas strapaziert, aber die ganze Darstellung sehr vereinfacht, wenn man die k Lage- und die k Impulskomponenten als Koordinaten in einem $2k$ -dimensionalen abstrakten Raum, dem **Phasenraum**, auffasst (s. auch Abschn. 1.6.2). Jeder Zustand des Systems wird dann durch *einen* Punkt in diesem Phasenraum vollständig dargestellt. Dieser Punkt wird sich i. Allg. mit der Zeit verschieben, sei es, weil die Lagen, sei es, weil die Impulse der Bestandteile sich ändern. Die Erhaltungssätze legen den möglichen Wanderungen des Phasenpunktes gewisse Beschränkungen auf. Wenn das System z. B. einfach ein Massenpunkt ist, der sich in einem elastischen Kraftfeld auf einer Geraden bewegen kann, so fordert der Energiesatz, dass die Phasenbahn eine Ellipse ist, deren Gleichung in den Koordinaten x und p lautet

$$\frac{D}{2}x^2 + \frac{1}{2m}p^2 = E.$$

Von vielen gleichartigen Systemen wird jedes durch einen Punkt im Phasenraum beschrieben. Alle diese Punkte sind in Bewegung, wie die Teilchen einer Flüssigkeit. Diese Analogie mit einer strömenden Flüssigkeit geht sehr tief, und zwar verhalten sich die Phasenpunkte wie eine inkompressible Flüssigkeit. Man kann nämlich zeigen, dass eine solche Punktwolke zwar ihre absolute Lage im Phasenraum ändert, auch die relative Lage der Punkte zueinander, aber nicht die einmal gegebene Dichte dieser Punkte (**Satz von Liouville**). Wäre das nicht der Fall, so müssten in das betrachtete Volumenelement mehr Phasenpunkte ein- als ausströmen oder umgekehrt. Ein solcher Überschuss des Ausströmens über das Einströmen wird, unabhängig von der Dimensionenzahl des Raumes, genau wie im üblichen Raum durch die Divergenz der Geschwindigkeit gegeben, in diesem Fall natürlich der Geschwindigkeit hinsichtlich

aller $2k$ Koordinaten:

$$\vec{V} = (\dot{x}_1, \dot{x}_2, \dots, \dot{p}_1, \dot{p}_2, \dots).$$

Die Divergenz ist, wie üblich, die Summe aller Ableitungen jeder Komponente des Vektors nach der entsprechenden Koordinate:

$$\text{div } \vec{V} = \frac{\partial \dot{x}_1}{\partial x_1} + \frac{\partial \dot{x}_2}{\partial x_2} + \dots + \frac{\partial \dot{p}_1}{\partial p_1} + \frac{\partial \dot{p}_2}{\partial p_2} + \dots$$

Wir betrachten den Anteil $\partial \dot{x}_i / \partial x_i + \partial \dot{p}_i / \partial p_i$ dieses Ausdrucks. Ausgehend von der Gesamtenergie des Systems, die man im einfachsten Fall schreiben kann

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \frac{m}{2} \sum \dot{x}_i^2 + U(x_1, x_2, \dots),$$

ergibt sich rein formal

$$\begin{aligned} \dot{x}_i &= \frac{\partial E_{\text{kin}}}{\partial p_i} = \frac{\partial E}{\partial p_i}, \quad \text{also} \quad \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_i} = \frac{\partial^2 E}{\partial p_i \partial x_i} \\ \dot{p}_i &= F_i = -\frac{\partial U}{\partial x_i} = -\frac{\partial E}{\partial x_i}, \quad \text{also} \quad \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = -\frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial p_i}. \end{aligned}$$

In welcher Reihenfolge man aber eine Funktion wie $E(p_i, x_i)$ nach x_i und p_i ableitet, spielt keine Rolle. Damit ergibt sich

$$\boxed{\frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = 0}.$$

Dies gilt für jede Komponente, also ist die Divergenz der Geschwindigkeit der Phasenpunkte Null; sie strömen wie eine inkompressible Flüssigkeit mit zeitlich konstanter Dichte. Der allgemeine Beweis dieser wichtigen Tatsache ergibt sich direkt aus *Hamiltons* Formulierung der Mechanik.

Wenn aber die Wolke der Phasenpunkte jeden Bereich des Phasenraumes, der durch die Erhaltungssätze zugelassen ist, früher oder später erreicht und dabei ihre Dichte nicht ändert, muss auf lange Sicht, abgesehen von den energetischen Beschränkungen, jeder dieser Bereiche eine „Besucherzahl“ erhalten, die seinem Volumen proportional ist. Das statistische Gewicht eines Zustandes ist also proportional dem Phasenvolumen, das er einnimmt.

20.2.8 Das ideale Gas

Mit all diesem Handwerkszeug können wir nun Probleme, deren Lösung wir für Spezialfälle schon kennen, und auch andere in wesentlich größerer Allgemeinheit angehen. Die

kinetische Gastheorie (vgl. Abschn. 3.3) z. B. musste noch ziemlich viele Annahmen über die Eigenschaften der Moleküle machen, z. B. dass sie elastisch miteinander und der Gefäßwand wechselwirken, dass diese Wechselwirkung auf sehr kurzzeitige Stöße beschränkt ist, usw. All dies erweist sich jetzt als überflüssig. Wir können beliebige Teilchensorten zusammensperren, „richtige“ Punktteilchen und weit größere suspendierte Teilchen, die natürlich zusammengesetzt sind und von denen alle diese Annahmen keineswegs evident sind. Die Einzelheiten der Wechselwirkung werden auch völlig nebensächlich. Einzige Bedingung ist, dass wir zur Beschreibung des Zustandes jedes Teilchens mit den drei Lage- und den drei Impulskoordinaten zufrieden sind. Ein äußeres Kraftfeld soll zunächst nicht wirken (man kann es aber leicht einbauen). Der Ort eines Teilchens spielt also keine Rolle. Wenn zur Kennzeichnung eines Zustandes die Angabe des Intervalls $(v, v + dv)$ des Geschwindigkeitsbetrages genügt, ergibt sich das statistische Gewicht dieses Zustandes aus dem entsprechenden Phasenvolumen (Kugelschale): $g \sim v^2 dv$, und man erhält sofort die **Maxwell-Verteilung**

$$f(v) = g e^{-mv^2/(2kT)} \sim V v^2 e^{-mv^2/(2kT)} dv.$$

Erst damit ist völlig erklärt, dass z. B. ein im Mikroskop sichtbares Teilchen die gleiche mittlere Energie der Translation von $\frac{3}{2}kT$ hat wie jedes normale Molekül.

Um die Entropie und die übrigen thermodynamischen Funktionen zu bestimmen, geht man am elegantesten von der Zustandssumme aus:

$$Z = \sum g_i e^{-E_i/(kT)} \sim V \int_0^\infty v^2 e^{-mv^2/(2kT)} dv.$$

Der konstante Faktor wird im Folgenden keine wesentliche Rolle spielen. Auch von dem Integral braucht man nur zu wissen, dass es durch die Substitution $x = v\sqrt{m/(2kT)}$ übergeführt wird in $(2kT/m)^{3/2} \int_0^\infty x^2 e^{-x^2} dx$, wobei das bestimmte Integral eine reine Zahl ist, deren Wert ebenfalls nur in die Konstante eingeht:

$$Z \sim V \left(\frac{2kT}{m} \right)^{3/2}. \quad (20.53)$$

Nach (20.24) ergeben sich Energie und freie Energie zu

$$E = N \frac{\partial \ln Z}{\partial (-1/(kT))} = \frac{3}{2} N \frac{\partial \ln kT}{\partial (-1/(kT))} = \frac{3}{2} N kT$$

$$F = -NkT \ln Z = -NkT (\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \text{const}) . \quad (20.54)$$

Gäbe es nicht drei Impulskomponenten, sondern f , so lautete der Exponent von T in dem Ausdruck für Z nicht $3/2$, sondern $f/2$, und dieses f würde statt 3 auch in E einziehen. Das ist die formale Wurzel des **Gleichverteilungssatzes**. Ebenso haben wir stillschweigend die formal selbstverständliche Tatsache benutzt, dass sich für ein System, das aus zwei Teilsystemen besteht, deren Energien addieren und die Wahrscheinlichkeiten oder statistischen Gewichte multiplizieren, womit sich, ihrer Herkunft nach, auch die Zustandssummen zur Gesamt-Zustandssumme multiplizieren, während sich die thermodynamischen Funktionen, die alle von $\ln Z$ abstammen, additiv verhalten. Die freie Energie eines Systems aus N gleichen Teilchen ist also N mal der freien Energie des Einzelteilchens, usw.

Von hier führt ein direkter Weg zu den weitergehenden Anwendungen der statistischen Physik der Gleichgewichte.

20.2.9 Absolute Reaktionsraten

Die klassische Thermodynamik macht nur Aussagen über die Lage von Gleichgewichtszuständen, nicht aber über die praktisch mindestens ebenso wichtige Frage, wie schnell sich solche Gleichgewichte einstellen. In der Festkörperphysik haben wir an einigen Beispielen gesehen, wie kinetische und statistische Betrachtungen diese Lücke ausfüllen können. Hier studieren wir ein für die Chemie grundlegendes Beispiel (Eyring-Glasstone-Laidler-Theorie). Die allgemeine Behandlung **irreversibler Prozesse** ist zu einem riesigen Gebiet angewachsen, das noch in voller Entwicklung ist.

Gegeben sei ein Gemisch zweier Stoffe AB und C . Die Teilchen B können sich auch mit C verbinden, also in der Form BC vorliegen. Wie sie sich im Gleichgewicht über die Zustände AB und BC verteilen, hängt von den freien Enthalpien G der Zustände AB , C und A , BC ab. Wie schnell setzt sich aber das anfangs ausschließlich aus AB , C bestehende Gemisch um?

Damit B von A zu C übergeht, müssen sich je ein Teilchen AB und C treffen und, zumindest kurzzeitig, einen Übergangskomplex ABC bilden, der dann entweder in $AB + C$ oder in $A + BC$ zerfällt:



Der Komplex ABC hat offenbar ein wesentlich höheres G als die beiden Endzustände, sonst würde er auch in der Gleichgewichtskonzentration eine erhebliche Rolle spielen. Der Übergang lässt sich also durch ein Schema darstellen (Abb. 20.8), das in kinetischen Betrachtungen aus den verschiedensten Gebieten immer wiederkehrt. Die Abszissen-

achse hat eine geometrische Bedeutung als „Reaktionskoordinate“, wenn auch nicht immer eine ganz unmittelbare. Die Breite der Schwelle sei d . Zum Glück kommt es auf den genauen Wert von d nicht an; er hebt sich aus dem Endergebnis weg.

Ein Komplex ABC braucht etwa die Zeit d/v , um einen der beiden Hänge hinunterzurutschen. v ist die thermische Geschwindigkeit des Teilchens, das sich dabei effektiv bewegt: $v \approx \sqrt{kT/m}$. Man braucht also nur zu wissen, wie viele Teilchen ABC jeweils vorhanden sind – ihre Anzahldichte sei n_{ABC} – und hat die Reaktionsrate, d. h. die Anzahl umgesetzter Teilchen/(m³ s) als $n_{ABC}v/d$.

n_{ABC} ergibt sich nach Boltzmann (oder dem Massenwirkungsgesetz) als proportional zu $n_{AB}n_C e^{-\Delta G/(kT)}$, wobei ΔG die Höhe der Schwelle über dem linken Tal ist. Dazu tritt noch das statistische Gewicht des Komplexes ABC . (Das statistische Gewicht eines Zustandes im G -Tal ist 1.) Man kann Abb. 20.8 als Darstellung eines zweidimensionalen Phasenraums auffassen. In einem $2n$ -dimensionalen Phasenraum ist das statistische Gewicht gleich der Anzahl der Zellen h^n in dem Phasenvolumen, das dem fraglichen Zustand entspricht (Begründung für diese Zellengröße in Abschn. 20.3). Phasenvolumen ist Impulsraumvolumen \cdot räumliches Volumen, also hier $\sqrt{mkT}d$. Demnach wird $n_{ABC} \approx n_{AB}n_C e^{-\Delta G/(kT)} \sqrt{mkT}d/h$ und die Reaktionsrate $n_{ABC}v/d \approx n_{AB}n_C e^{-\Delta G/(kT)} kT/h$. Der Gesamtumsatz ergibt sich als Differenz von Hin- und Rückreaktion

$$\dot{n}_{AB} = -\frac{kT}{h} \left(e^{-\Delta G/(kT)} n_{AB}n_C - e^{-\Delta G'/(kT)} n_{BC}n_A \right). \quad (20.55)$$

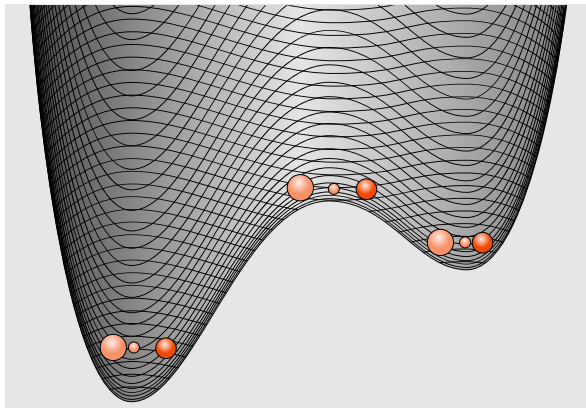


Abbildung 20.8 Verlauf der freien Enthalpie für eine Reaktion $AB+C \rightleftharpoons A+BC$. Die Reaktionsrate hängt von der Höhe der Schwelle auf dem günstigsten Reaktionsweg mit dem aktivierten Komplex ABC im Sattelpunkt ab

Gleichgewicht, d. h. $\dot{n}_{AB} = 0$, wird also richtig beschrieben durch das Massenwirkungsgesetz

$$\frac{n_{AB}n_C}{n_{BC}n_A} = e^{(G'-G)/(kT)}.$$

Gleichung (20.55) ist aber viel allgemeiner. Sie gibt z. B. den Konstanten in der Arrhenius-Gleichung einen physikalischen Sinn und Zahlenwerte, obwohl ΔG im konkreten Fall ziemlich schwer theoretisch anzugeben ist.

Ein **Katalysator** und noch mehr und noch spezifischer ein **Enzym** kann die G -Werte der beiden Grenzzustände der Reaktion und damit die Gleichgewichtskonzentrationen nicht verschieben, senkt aber die Schwelle zwischen ihnen und beschleunigt dadurch die Reaktion oft um viele Zehnerpotenzen.

20.3 Quantenstatistik

In schneller Folge fand man, dass sich Licht- und Gitterschwingungen (A. Einstein, S. W. Bose 1924), Elektronen in Festkörpern (E. Fermi, P. A. M. Dirac 1926), Materie extremer Dichte im Weltall (R. H. Fowler 1928) statistisch nur behandeln lassen, wenn man quantenmechanisch begründete Abzählverfahren anwendet.

20.3.1 Abzählung von Quantenteilchen

Quantenmechanische Teilchen haben einige Eigenschaften, die sie von den klassischen radikal unterscheiden. Der für die Statistik wichtigste dieser Unterschiede drückt sich im **Pauli-Prinzip** aus:

Jeder quantenmechanische Zustand kann höchstens von *einem* Teilchen mit halbzahligem Spin eingenommen werden.

In eigentlich quantenmechanischer Sprache heißt das: Zwei derartige Teilchen können niemals die gleiche ψ -Funktion haben (Abschn. 17.1.2). Für klassische Teilchen bestünde kein solches Hindernis: Beliebige viele von ihnen könnten prinzipiell in einem und demselben Zustand sitzen.

Wie merkwürdig diese Forderung ist, sieht man besonders klar, wenn man sie auf Impulszustände anwendet: In einem Elektronengas, selbst wenn es viele km³ einnimmt, können nie zwei Elektronen exakt den gleichen Impuls haben, selbst wenn sie kilometerweit voneinander entfernt sind. Kräfte zwischen Punktteilchen, die sich so auswirken sollten, sind nicht vorstellbar; das Pauli-Prinzip

ist einer der Hinweise auf das grundsätzliche Versagen des klassischen Korpuskelbildes.

Allerdings liegen die verschiedenen Impulszustände einander äußerst nahe, wenn das Elektronengas ein großes Volumen V zur Verfügung hat. Man kann die quantitativen Folgen aus dem Pauli-Prinzip mittels der Unbestimmtheitsrelation verstehen (exakte Herleitung s. Abschn. 14.6.6). Wenn das Elektronengas in ein rechteckiges Gefäß mit den Abmessungen a, b, c eingeschlossen ist, hat jedes Elektron eine maximale Unschärfe der x -Koordinate $\Delta x = a$. Dem entspricht nach $\Delta x \Delta p_x = h$ eine minimale Impulsunschärfe $\Delta p_x = h/a$. Ein frei fliegendes Elektron nutzt diese Ortsunschärfe auch voll aus; h/a ist daher die *wirkliche* Unschärfe der x -Komponente seines Impulses. Dieser Impulsbereich $\Delta p_x = h/a$ ist nach dem Pauli-Prinzip für alle anderen Elektronen verboten. Entsprechendes gilt für die beiden anderen Impulskomponenten: $\Delta p_y = h/b$, $\Delta p_z = h/c$. Das Elektron beansprucht somit im Impulsraum ein Volumen

$$\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = \frac{h^3}{abc} = \frac{h^3}{V}$$

ausschließlich für sich ($V = abc$ Volumen des Gases). Im sechsdimensionalen Phasenraum (s. Abschn. 1.6) ist die Lage formal noch einfacher: er zerfällt in Zellen der stets gleichen Einheitsgröße

$$\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z V = h^3, \quad (20.56)$$

deren jede nur von einem Elektron eingenommen werden darf. Hierbei ist vorausgesetzt, dass der Elektronenzustand in einem Gas keine weiteren Unterscheidungsmerkmale hat als den Impuls. Dies ist nicht ganz richtig: Jedes Elektron kann zwei verschiedene Spinzustände haben. Damit kann jede Phasenzelle *zwei* Elektronen beherbergen, die entgegengesetzten Spin haben müssen.

Diese natürliche Körnung des Impulsraumes ist umso feiner, je größer das Volumen V ist. Diese Körnung ist für alle Teilchen vorhanden, gleichgültig ob sie dem Pauli-Prinzip unterliegen oder nicht. Alle existierenden Teilchen lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

- **Fermionen** haben halbzahligen Spin ($\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$): Elektronen, Protonen, Neutronen, Hyperonen, manche Kerne (solche mit ungerader Nukleonenzahl, z. B. He^3), einige Atome, wenige Moleküle. Für sie gilt das Pauli-Prinzip.
- **Bosonen** haben ganzzahligen Spin ($0, 1, \dots$): Photonen, Mesonen, die Kerne mit gerader Nukleonenzahl, die meisten Atome und Moleküle. Für sie gilt das Pauli-Prinzip nicht.

20.3.2 Fermi-Dirac- und Bose-Einstein-Statistik

Fermionen müssen ein anderes statistisches Verhalten zeigen als klassische Teilchen, weil die Grundannahme für die Abzählung der „Fälle“ in der klassischen Statistik, nämlich dass jeder Zustand beliebig viele Teilchen enthalten kann, hinfällig ist. Man müsste eigentlich die ganze Herleitung mit der veränderten Abzählvorschrift wieder aufnehmen. Wir ersparen uns dies durch folgende Überlegung:

Sehr viele identische Systeme aus Teilchen beliebiger Art (Fermionen, Bosonen, vielleicht auch Teilchen, die sich ganz klassisch verhalten) mögen zu einem kanonischen Ensemble zusammengefügt sein. Beispielsweise mag es sich um viele identische Kästen, gefüllt mit einem Elektronengas, handeln. Die *Kästen* sind als makroskopische Gebilde nicht mehr an das Pauli-Prinzip gebunden, also gelten für sie klassische Abzählvorschriften, aus denen speziell die Boltzmann-Verteilung für die Energie der Kästen folgt:

$$N_{\text{Kasten}}(E) \sim e^{-E/(kT)}. \quad (20.57)$$

Wir fassen nun zwei Teilgruppen von Kästen ins Auge:

- Kästen, in denen alle Elektronen in ganz bestimmten Zuständen sind. Die Anzahl dieser Kästen sei N_1 .
- Kästen, in denen alles ganz genauso ist wie in den Kästen der Gruppe 1, bis auf *ein* Elektron, das sich in einem energetisch um E_{12} höheren Zustand befindet als sein Gegenstück in den Kästen der Gruppe 1. Die Anzahl dieser Kästen der Gruppe 2 sei N_2 .

Die Gesamtenergie eines Kastens der Gruppe 2 ist demnach gerade um E_{12} höher als die eines Kastens der Gruppe 1. Also verhalten sich die Anzahlen der Kästen wie

$$\frac{N_{1 \text{ Kasten}}}{N_{2 \text{ Kasten}}} = e^{E_{12}/(kT)}. \quad (20.58)$$

Kinetisch bedeutet dies, dass die **Übergangswahrscheinlichkeiten** zwischen den beiden Gesamtzuständen des Elektronengases, die die beiden Kastensorten repräsentieren, sich verhalten wie

$$\frac{U_{12 \text{ Kasten}}}{U_{21 \text{ Kasten}}} = e^{-E_{12}/(kT)}. \quad (20.59)$$

Der Übergang zwischen den Gesamtzuständen wird aber einfach bewerkstelligt durch den Übergang des *einen* Elektrons, das den Unterschied ausmacht. Die Übergangswahrscheinlichkeiten für die Kästen sind also in Wirklichkeit die Übergangswahrscheinlichkeiten des Elektrons.

Ganz allgemein für alle Teilchen, gleichgültig welcher Art (Fermionen, Bosonen, klassische Teilchen), ist somit das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen zwei Zuständen mit den Energien E_1 und E_2 :

$$\frac{U_{12 \text{ Teilchen}}}{U_{21 \text{ Teilchen}}} = e^{(E_1 - E_2)/(kT)} . \quad (20.60)$$

Es genügt dies zu wissen, um die Energieverteilungen abzuleiten, die bei Fermionen bzw. Bosonen an die Stelle der Boltzmann-Verteilung treten.

Jeder Elektronenzustand ist in einem makroskopischen System i. Allg. in sehr vielen Exemplaren vertreten. In einem Molekülgas z. B. ist mit jedem Molekül praktisch der gleiche Satz von Elektronenzuständen verbunden. Man kann auch bei freien Elektronen an Zustände gleichen Impulsbetrages, also gleicher Energie, aber verschiedener Impulsrichtung denken. Die Anzahl der Zustände mit einer Energie E_i sei N_i . Von diesen N_i Zuständen seien n_i mit Elektronen besetzt. Wir zählen dabei die beiden Spin-zustände jedes bestimmten Zustandes doppelt, was schon deshalb oft nötig ist, weil die Energie E_i vom Spin abhängt, und können damit allgemein sagen, dass jeder Zustand höchstens von einem Elektron besetzt sein kann. Für Elektronen, die in den Zustand i wollen, stehen aber nur $N_i - n_i$ Plätze zur Verfügung. Die n_k Elektronen, die in einem Zustand k sitzen, werden also insgesamt pro Sekunde eine Anzahl von

$$U_{ki} \cdot n_k \cdot (N_i - n_i) \quad (20.61)$$

$\begin{array}{ccc} \text{Übergangs-} & \text{Anzahl der Elektronen,} & \text{Anzahl der freien Plätze,} \\ \text{wahrscheinlichkeit} & \text{die springen können} & \text{in die Elektronen springen} \\ & & \text{können} \end{array}$

Übergängen in den Zustand i ausführen. Die umgekehrte Übergangsrate ist

$$U_{ik} n_i (N_k - n_k) = U_{ki} e^{(E_i - E_k)/(kT)} n_i (N_k - n_k) .$$

Im Gleichgewicht müssen die beiden Raten gleich sein:

$$\begin{aligned} U_{ki} n_k (N_i - n_i) &= U_{ik} n_i (N_k - n_k) \\ &= U_{ki} e^{(E_i - E_k)/(kT)} n_i (N_k - n_k) , \end{aligned}$$

oder, indem man Größen mit gleichem Index auf einer Seite sammelt,

$$\frac{n_i}{N_i - n_i} e^{E_i/(kT)} = \frac{n_k}{N_k - n_k} e^{E_k/(kT)} . \quad (20.62)$$

Wenn dies ganz allgemein für jede denkbare Wahl des Partners k gelten soll, muss der Ausdruck links überhaupt unabhängig von der Wahl des Zustandes, also eine Konstante

sein:

$$\frac{n_i}{N_i - n_i} e^{E_i/(kT)} = C$$

oder

$$n_i = \frac{N_i}{C^{-1} e^{E_i/(kT)} + 1} . \quad (20.63)$$

Dies ist die **Fermi-Verteilung** der Elektronen über die Energiewerte E_i . Sie gilt überhaupt für alle Fermionen, d. h. Teilchen mit halbzahligen Spin.

Die Funktion $n_i(E_i)$ hat folgenden Verlauf: Bei sehr kleinen E_i , wo $C^{-1} e^{E_i/(kT)} \ll 1$, sind die Zustände praktisch voll besetzt:

$$E_i \ll kT \ln C \Rightarrow n_i \approx N_i .$$

Bei großen E_i , wo $C^{-1} e^{E_i/(kT)} \gg 1$, ist $n_i \ll N_i$, d. h. die Zustände sind sehr schwach besetzt. Hier und nur hier gleicht die Verteilung auch der Boltzmann-Verteilung:

$$E_i \gg kT \ln C \Rightarrow n_i \approx N_i C e^{-E_i/(kT)} \ll N_i .$$

Die Grenze zwischen Besetztheit und Unbesetztheit liegt bei $E_i = kT \ln C$; dort ist $n_i = N_i/2$. Wenn wir diese Energie die **Fermi-Grenze** nennen,

$$E_F = kT \ln C , \quad (20.64)$$

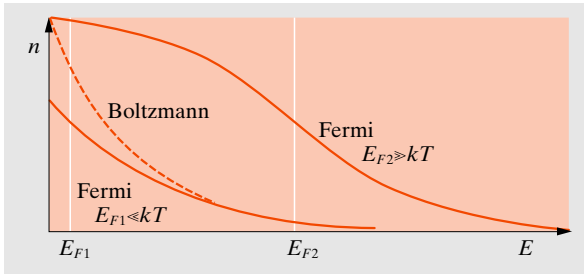
schreibt sich die Verteilung

$$n_i = \frac{N_i}{e^{(E_i - E_F)/(kT)} + 1} . \quad (20.65)$$

In der Umgebung der Fermi-Grenze ist die Funktion n_i/N_i (die relative Besetzung) am steilsten. Wenn die Energie von E_F auf $E_F + kT$ zunimmt, wächst der Nenner von 2 auf $e + 1 = 3,72$, also sinkt n_i/N_i fast auf die Hälfte ab. In größerer Entfernung von der Fermi-Grenze ist der Einfluss einer Änderung um kT längst nicht mehr so groß. Übrigens ist die Funktion $n_i/N_i = 1/(e^{(E_i - E_F)/(kT)} + 1)$ symmetrisch um den Halbbesetzungspunkt auf der Fermi-Grenze:

$$\frac{n_i}{N_i}(E_F + \varepsilon) = \frac{1}{e^{\varepsilon/(kT)} + 1} = \frac{N_i - n_i}{N_i}(E_F - \varepsilon) .$$

Bei tiefen Temperaturen ist also die relative Besetzung sehr steil, besonders an der Fermi-Grenze E_F . Bei $T = 0$ ist F eine messerscharfe Grenze zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen. Die Elektronen bilden den „Fermi-Eisblock“. Bei höheren Temperaturen schmilzt dieser Eisblock



■ **Abbildung 20.9** Je nach der Lage der Fermi-Grenze E_F , die durch die Anzahl vorhandener Teilchen bestimmt wird, ähnelt die Fermi-Verteilung mehr oder weniger der Boltzmann-Verteilung. Bei $E_{F1} \ll kT$ (geringe Teilchendichte) merkt man wenig von den Quanteneffekten; bei $E_{F2} \gg kT$ beherrschen sie die Verteilung

ab und streckt eine dünne Zunge ins Gebiet oberhalb der Fermi-Grenze.

Die Lage der Fermi-Grenze ist bestimmt durch die Anzahl verfügbarer Zustände für jede Energie und die Gesamtzahl der Elektronen, die hinein müssen. Die Zustände werden bei $T = 0$ von unten her aufgefüllt, bis alle Elektronen untergebracht sind. Die dann erreichte Energie ist die Fermi-Grenze.

Teilchen mit ganzzahligem Spin (Bosonen) folgen einer anderen Abzählregel und einer anderen daraus resultierenden Statistik, der **Bose-Einstein-Statistik**. Für Bosonen gilt kein Pauli-Prinzip. Im Gegenteil zeigen Bosonen eine Klumpungstendenz: Wo Teilchen sind, da fliegen i. Allg. Teilchen zu. Wenn N_k leere Zustände die Teilchen nach Maßgabe von N_k anziehen, dann wird diese Lockung durch das Vorhandensein von n_k Teilchen in diesen Zuständen nicht gesenkt, wie bei der Fermi-Dirac-Statistik, sondern gesteigert, und zwar auf $N_k + n_k$. Die Übergangsrate von i nach k wird dann

$$U_{ik} n_i (N_k + n_k) .$$

Die Ausrechnung der Energieverteilung für das Gleichgewicht verläuft genau wie bei der Fermi-Dirac-Statistik; das $+$ -Zeichen (statt des $-$ bei *Fermi*) schleppt sich mit und bewirkt eine Zeichenänderung im Nenner von (20.63):

$$n_i = \frac{N_i}{C^{-1} e^{E_i/(kT)} - 1} . \quad (20.66)$$

20.3.3 Das Fermi-Gas

Die Fermi-Dirac-Statistik findet ihre wichtigsten Anwendungen in der Festkörperphysik, der Plasmaphysik und der

Astrophysik. Die Elektronen der äußeren Schalen in einem Metall, die sich so gut wie frei durch das relativ schwache Feld der Ionenrümpfe bewegen, und die Ionen und Elektronen in einem sehr dichten Plasma folgen der Fermi-Statistik.

Es gibt aber auch Fälle, wo sich das Verhalten von Fermionen praktisch mit der Boltzmann-Statistik beschreiben lässt. Man sieht das sofort aus Abb. 20.9. Wenn die Fermi-Grenzenergie $E_F \ll kT$ ist, macht sich der fermische Einfluss nur in einer fast unmerklichen Abflachung der Energieverteilung um und unterhalb von E_F geltend. Bei $E_F \gg kT$ ist dagegen das Verhalten wesentlich fermisch. Man nennt deshalb die Temperatur

$$T_{\text{ent}} = \frac{E_F}{k} \quad (20.67)$$

die **Entartungstemperatur** des Systems und formuliert die obigen Bedingungen so:

Bei Temperaturen $T \gtrsim T_{\text{ent}}$ ist die Statistik boltzmannsch/fermisch (aus Gründen, die in der Quantenmechanik klarer werden, nennt man ein Fermi-Gas auch ein **entartetes Gas**).

Die Entartungstemperatur, d. h. die Lage der Fermi-Grenze, hängt vor allem von der Dichte und der Masse der Teilchen ab. Wir betrachten ein Gas aus N Teilchen mit der Masse m im Volumen V , also der Teilchendichte $n = N/V$. Wir wissen, dass je zwei Teilchen entgegengesetzten Spins im Impulsraum das Volumen h^3/V brauchen (V Volumen des Gases). Die N Teilchen nehmen also ein Impulsvolumen $\frac{1}{2} N h^3/V$ ein. Da immer vorzugsweise die energetisch tiefsten Zustände besetzt werden, füllen die Teilchen eine Kugel vom Radius p_F im Impulsraum, wobei dieser Radius gegeben ist durch

$$\frac{4\pi}{3} p_F^3 = \frac{1}{2} \frac{N h^3}{V} = \frac{1}{2} n h^3 .$$

Der Grenzipuls ist also

$$p_F = \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} n^{1/3} h \quad (20.68)$$

und die entsprechende Grenzenergie

$$E_F = \frac{p_F^2}{2m} = \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \frac{n^{2/3} h^2}{2m} . \quad (20.69)$$

Damit wird die Entartungstemperatur

$$T_{\text{ent}} = \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \frac{n^{2/3} h^2}{2km} = 4,0 \cdot 10^{-45} \text{ K kg m}^2 \frac{n^{2/3}}{m} . \quad (20.70)$$

Elektronen sind demnach bei Zimmertemperatur entartet oder nichtentartet, je nachdem, ob ihre Konzentration größer oder kleiner als 10^{24} m^{-3} ist. Für Protonen liegt diese Grenze um den Faktor $1840^{3/2} \approx 10^5$ höher.

Von den $N = nV$ Teilchen des Fermi-Gases hat jedes eine mittlere Energie von $\frac{3}{5}E_F$ (das $\frac{1}{5}$ stammt aus der Integration über $4\pi p^2 E = 4\pi p^2 p^2 / (2m)$, die 3 aus $\int 4\pi p^2 dp$). Die Gesamtenergie ist

$$E = \frac{3}{5}NF = 0,073 \frac{V h^2 n^{5/3}}{m} = 0,073 \frac{h^2 N^{5/3} V^{-2/3}}{m} \quad (20.71)$$

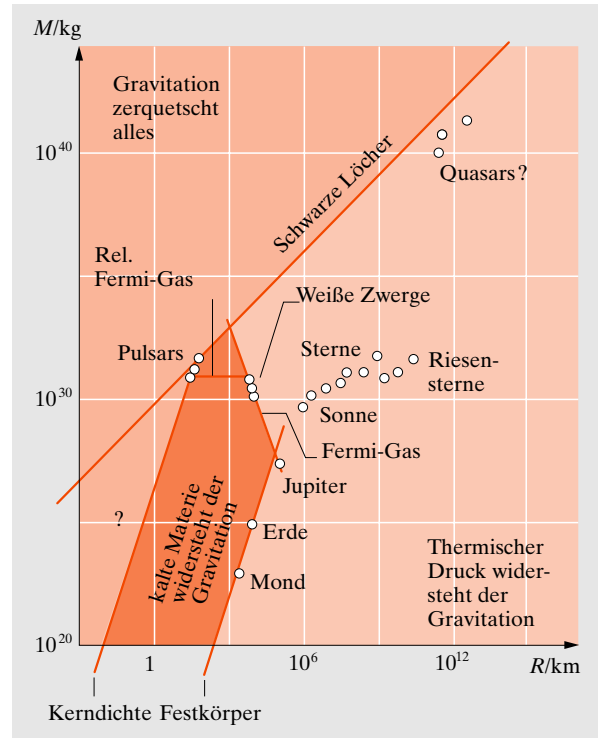
Von der Temperatur hängt diese Energie nicht ab. Das Fermi-Gas hat die spezifische Wärme Null. Dies erklärt, warum die Leitungselektronen zur spezifischen Wärme eines Metalls nicht beitragen (erst in höherer Näherung tritt eine sehr kleine Temperaturabhängigkeit auf).

Die Energie nimmt bei gegebener Teilchenzahl N mit abnehmendem Volumen zu wie $V^{-2/3}$. Wenn der räumliche Anteil des Phasenvolumens abnimmt, muss der Impulsanteil entsprechend wachsen, die Fermi-Kugel bläht sich auf; aus $p_F \sim V^{-1/3}$ folgt $E \sim E_F \sim V^{-2/3}$. Dieser Energiezuwachs bei Kompression muss, da ein Wärmeaustausch wegen der fehlenden Temperaturabhängigkeit nicht stattfindet, dem Gas ganz als mechanische Arbeit zugeführt worden sein. Wegen $dE = -PdV$ muss das Fermi-Gas einen Druck

$$P = -\frac{\partial E}{\partial V} = 0,048 \frac{N^{5/3} h^2}{m} V^{-5/3} \quad (20.72)$$

ausüben. Dies ist überhaupt der größte Druck, den etwa Elektronen ausüben können. Einem geringeren Druck halten sie noch als strukturierte Atomhüllen stand; vom Fermi-Druck an werden die Atomhüllen zu einem Fermi-Gas-Brei zerquetscht, der auf weitere Drucksteigerungen nur noch durch Kontraktion mit $V \sim P^{-3/5}$ reagieren kann. Dies gilt für „kalte“ Materie; steckt die Energie überwiegend in thermischer Energie der Atome, d. h. ist $T \gg T_{\text{ent}}$, dann fangen die thermischen Stöße den Druck nach den üblichen Gasgesetzen auf.

Materie mit der Zustandsgleichung $P \sim V^{-5/3}$ verhält sich eigenartig. Im Innern größerer Planeten erreicht der Gravitationsdruck diese Werte; dort beginnen die Atome, zerquetscht zu werden. Wir suchen einen solchen Planeten zu vergrößern, indem wir von außen Masse aufladen. Sie steigert den Gravitationsdruck im Innern, der Kern des Planeten schrumpft, und zwar so schnell, dass der Planet



■ **Abbildung 20.10** Die verschiedenen Zustände der Materie im $\ln M(\ln R)$ -Diagramm

nicht größer wird, sondern kleiner. Eine einfache Dimensionsbetrachtung zeigt, dass unter diesen Bedingungen Radius und Masse eines Himmelskörpers zusammenhängen wie $R \sim M^{-1/3}$. Der Gravitationsdruck ist $P_g \approx GM\rho/R \sim Gn^2 R^2$, seine Gleichheit mit dem Fermi-Druck $P \sim n^{5/3}$ bedingt $R \sim n^{-1/6}$, also $M \sim nR^3 \sim R^{-3}$. Die Zahlenrechnung zeigt, dass Jupiter ungefähr der größte kalte Körper ist, den es gibt. Sterne, die ihre thermonuklearen Energiequellen praktisch erschöpft haben, fallen so weit in sich zusammen, bis der Fermi-Druck ihren Gravitationsdruck auffängt. Solche **Weißes Zwerge** von Sonnenmasse sind entsprechend $R \sim M^{-1/3}$ nur noch etwa so groß wie die Erde, haben also Dichten von 10^8 kg m^{-3} und mehr. Wegen ihrer winzigen Oberfläche kommen sie trotz ihrer relativ hohen Oberflächentemperatur mit ihrer gravitativen Kontraktionsenergie sehr lange aus. Die Gravitationsenergie GM^2/R ist wegen des kleineren R etwa 100-mal größer, die Abstrahlung entsprechend R^2 etwa 10 000-mal kleiner, also reicht die Kontraktionswärme nicht 10^7 Jahre, wie sie

bei der Sonne reichen würde, sondern fast 10^{13} Jahre – falls die Kontraktion allmählich und kontrolliert erfolgt.

Das ist bei etwas größerer Masse nicht mehr der Fall. Wenn nämlich die Fermi-Energie höher wird als die Ruhenergie $m_e c^2 \approx 0,5 \text{ MeV}$ des Elektrons, wird das Gas **relativistisch entartet**. Dann bleibt bis (20.68) alles richtig, aber anstelle von $E_F = p_F^2 / (2m_e)$ tritt der relativistische Zusammenhang $E_F = p_F c \sim n^{1/3} h$. Der Druck wird dann $P \sim n^{4/3}$. Für den Gravitationsdruck sind die Nukleonen maßgebend, und die sind noch nicht relativistisch. Also gilt $P_g \sim n^2 R^2$. Gleichgewicht zwischen P und P_g herrscht bei $R \sim n^{-1/3}$. Das ist der normale Zusammenhang zwischen R und n bei gegebenem M , d. h. bei jedem Wert von R sind Fermi-Druck und Gravitations-Druck gleich groß. Beim nichtrelativistischen Fermi-Gas nahm der Auswärtsdruck $P \sim R^{-5}$ bei Schrumpfung schneller zu als $P_g \sim R^{-4}$, d. h. es stellte sich stabil ein bestimmtes R ein. Beim relativistisch entarteten Gas ist das Gleichgewicht indifferent: Eine leichte zufällige Expansion führt rein trägheitsmäßig zur Explosion, eine Kontraktion zum Kollaps. Dieser endet erst, wenn andere Auswärtskräfte stabilisierend eingreifen, nämlich die Abstoßung zwischen den Nukleonen: Die Materie komprimiert sich bis auf Kerndichte ($10^{14} \text{ g cm}^{-3}$). Solch ein **Neutronenstern** hat nur noch etwa 10 km Durchmesser. Beispiele scheinen in den **Pulsaren** vorzuliegen (Aufgaben 20.3.1, 20.3e.4, 20.3e.5). Die Grenze zwischen nichtrelativistischem und relativistischem Fermi-Gas liegt bei $p_F \approx m_e c$, d. h. bei etwa $n \approx (m_e c / h)^3 \approx 10^{35} \text{ m}^{-3}$, entsprechend $M \approx 1,4$ Sonnenmassen (**Chandrasekhar-Grenze**).

Die Einsturzbedingung für einen Weißen Zwerg heißt: mittlere Gravitationsenergie eines Teilchens \approx Ruhenergie des Elektrons. Bis auf den Massenunterschied zwischen Elektron und Proton (dieser Faktor wird bei genauerer Rechnung noch erheblich abgeschwächt) ist das auch die Bedingung für die Bildung eines **Schwarzen Loches**: mittlere Gravitationsenergie \approx Ruhenergie eines Protons. Etwas oberhalb der Chandrasekhar-Grenze macht also die Kontraktion nicht einmal bei Nukleonendichte halt: Selbst die Nukleonen werden zerquetscht, und der alte Stern verschwindet als Schwarzes Loch ganz aus unserer Welt.

20.3.4 Stoßvorgänge bei höchsten Energien

Ein Zentralproblem der Hochenergiephysik, die die Vorgänge in der kosmischen Strahlung und in großen Beschleunigern behandelt, ist das folgende: Wenn ein Teilchen mit sehr hoher Energie (viel größer als seine Ruhenergie, also i. Allg. viel größer als 1 GeV) auf ein geladenes Teilchen prallt, ist hinterher von den stoßenden Teilchen nichts mehr zu erkennen, sondern eine ganze

Anzahl neuer Teilchen, meist Pionen, spritzt auseinander. Abbildung 19.54 zeigt einen solchen Hochenergiestoß eines kosmischen Protons mit einem ruhenden Kern. Ganz ähnlich sehen auch Bilder von Stoßprozessen in sehr großen Beschleunigern aus. Die auseinander fliegenden Teilchen haben mit den ursprünglichen nicht mehr viel zu tun; ihre Anzahl N hängt lediglich von der Energie E ab, mit der das ursprüngliche Teilchen eingeschossen wurde (gemessen im Laborsystem unter der Annahme, dass das getroffene Teilchen ruht, was es im Speicherring natürlich nicht tut). Eine Abhängigkeit $N \sim E^{1/4}$ beschreibt ausgezeichnet über viele Größenordnungen von E die **Multiplizität** N des **Sterns** (Abb. 20.11).

Die Deutung dieser Beziehung ist eine schöne Anwendung der Quantenstatistik und der Relativitätstheorie. Die Grundidee stammt von *Fermi* (1950) und wurde von *Landau* unter Hinzuziehung hydrodynamischer Vorstellungen erweitert.

Es spricht alles dafür, als würden die beiden Teilchen, die da mit so ungeheurer Energie zusammenprallen, zunächst zu einem Tröpfchen strukturloser Urmaterie oder Urenergie eingeschmolzen, das dann nach rein statistischen Gesetzen in völlig andere Teilchen zerfällt. Ob diese Teilchen der Fermi-Dirac- oder der Bose-Einstein-Statistik gehorchen (oder sogar einfach der Maxwell-Boltzmann-Statistik), spielt für die nachfolgende Betrachtung nur insofern eine Rolle, als die Proportionalitätskonstanten davon berührt werden. Auf alle Fälle ist ja die Energieverteilung der Teil-

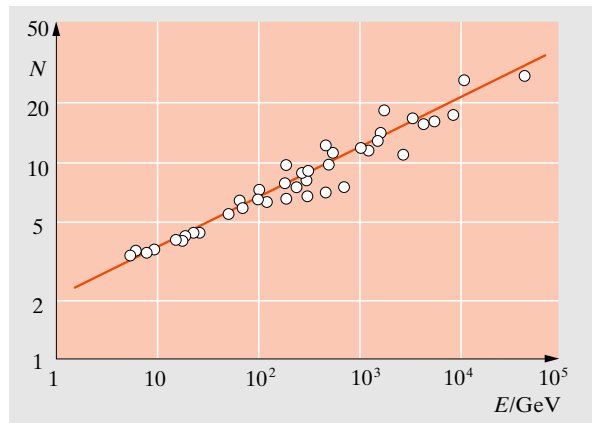


Abbildung 20.11 Anzahl N geladener Sekundärteilchen, die bei Proton-Proton-Stößen entstehen, als Funktion der Energie E des stoßenden Protons im Laborsystem (das andere Proton wird als ruhend betrachtet; Speicherring-Experimente sind entsprechend umgerechnet). Messungen an verschiedenen Beschleunigern und an kosmischen Protonen, zusammengestellt nach *Carruthers*. Die log-log-Gerade entspricht der $E^{1/4}$ -Abhängigkeit nach der Theorie von *Fermi* und *Landau*

chen eine Funktion von $e^{E/(kT)}$, nämlich $f(e^{E/(kT)})$. Im Energieintervall $(E, E + dE)$, das im Phasenraum das Volumen $4\pi p^2 p V$ einnimmt, gibt es $8\pi p^2 dp V h^{-3}$ Plätze. V ist das Volumen des Urmaterietröpfchens. Im Mittel sitzen in diesem Energieintervall $8\pi p^2 dp V h^{-3} f(e^{E/(kT)})$ Teilchen. Nun ist bei so hohen Energien $E = pc$. Also ergibt sich die gesamte Teilchenzahl im Tröpfchen zu

$$N = \int_0^\infty 8\pi p^2 dp V h^{-3} f(e^{pc/(kT)}) , \quad (20.73)$$

die Gesamtenergie, gemessen im Schwerpunktsystem des Tröpfchens, zu

$$\begin{aligned} E' &= \int_0^\infty 8\pi p^2 dp V h^{-3} E f(e^{E/(kT)}) \\ &= \int_0^\infty 8\pi p^3 dp V h^{-3} c f(e^{pc/(kT)}) . \end{aligned} \quad (20.74)$$

Um die Integrationen auszuführen, substituiert man die Variable $x = pc/(kT)$. Damit wird

$$N = 8\pi V k^3 T^3 c^{-3} h^{-3} \int_0^\infty x^2 f(e^x) dx , \quad (20.75)$$

$$E' = 8\pi V k^4 T^4 c^{-3} h^{-3} \int_0^\infty x^3 f(e^x) dx . \quad (20.76)$$

Die bestimmten Integrale sind reine Zahlen, die nicht sehr viel größer als 1 sind. Die einzigen Variablen sind V und T . In (20.76) erkennt man übrigens das Stefan-Boltzmann-Gesetz wieder (auch die schwarze Strahlung ist ein solcher Klumpen Urmaterie, und die Anzahl der Teilchen, d. h. Photonen, die diesen Klumpen zusammensetzen, ist nicht konstant, sondern wird nach Maßgabe von T und V durch rein statistische Gesetze geregelt).

Das Volumen V des Urmaterietröpfchens ergibt sich so: An sich ist einem Elementarteilchen ein Volumen V_0 zuzuschreiben, dessen Radius von der Größenordnung der Compton-Wellenlänge des Protons $r = h/(mc)$ (oder des klassischen Elektronenradius $r' = e^2/(4\pi\epsilon_0 m_e c^2)$) ist, also $r \approx 10^{-15}$ m. Im Augenblick des Stoßes, vom Schwerpunktsystem aus betrachtet, sind aber die beiden einander entgegenrasenden Teilchen stark Lorentz-abgeflacht, d. h. ihre Längserstreckung und damit ihr Volumen ist nur noch

$$V = V_0 \sqrt{1 - v^2/c^2} .$$

Der gleiche Wurzelfaktor tritt auch in der Energie E' auf:

$$E' = 2mc^2 = \frac{2m_0 c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} .$$

Man kann also schreiben

$$V = \frac{V_0 2m_0 c^2}{E'} . \quad (20.77)$$

Damit wird aus (20.75) und (20.76) $N \sim T^3/E'$ und $E' \sim T^4/E'$, also $T \sim E'^{1/2}$ und $N \sim T \sim E'^{1/2}$, oder mit eingesetzten Zahlen-

werten, und zwar $r = h/(mc)$:

$$N = \left(\frac{16\pi^2}{3} \right)^{1/4} \left(\frac{E'}{m_0 c^2} \right)^{1/2} . \quad (20.78)$$

Nur im Speicherring wird E' direkt durch die Nominalenergie des Beschleunigers gemessen: Schwerpunkt- und Laborsystem sind identisch, also ist E' die doppelte Nominalenergie. Für kosmische Teilchen und andere Beschleuniger ist die Energie E' im Schwerpunktsystem i. Allg. viel kleiner als die Laborenergie E , und zwar $E' = \sqrt{2m_0 c^2 E + 2m_0^2 c^4}$ oder bei sehr hoher Energie $E' = \sqrt{2m_0 c^2 E}$. Damit ergibt sich sofort die $E'^{1/4}$ -Abhängigkeit der Sternmultiplizität:

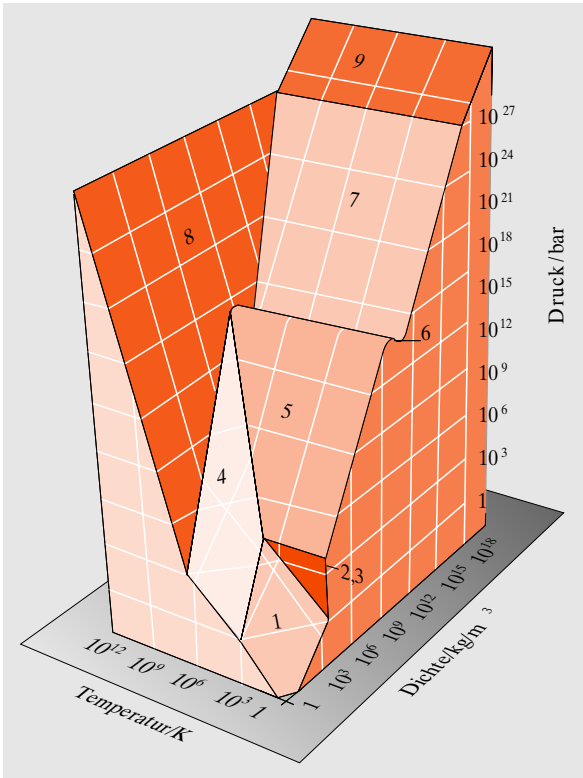
$$N = \left(\frac{32\pi^2}{3} \right)^{1/4} \left(\frac{E}{m_0 c^2} \right)^{1/4} . \quad (20.79)$$

Einsetzen der Zahlenwerte liefert $N \approx 3E'^{1/4}$ (W in GeV), die Experimente werden am besten durch $N = 2,05E'^{1/4}$ beschrieben.

Die mittlere Energie, die jedes dieser N Teilchen davonträgt, steigt dementsprechend im Schwerpunktsystem ebenfalls wie $N/E'^{1/2} \sim E'^{1/2}$ an.

20.3.5 Extreme Zustände der Materie

In normaler Materie hat ein Elektron etwa ein Volumen vom Bohr-Radius $r_B = 4\pi\epsilon_0 h^2/(me^2)$ zur Verfügung. Seine Energie ist $E_B \approx e^2/(4\pi\epsilon_0 r_B)$, die Energiedichte $E_B/r_B^3 \approx m^4 e^{10}/(h^8 (4\pi\epsilon_0)^5)$ lässt sich als Druck auffassen, für den sich aus den Riesenpotenzen ein Wert um 10^7 bar herauschält, wie wir ihn auch aus (20.72) finden. Ein höherer Druck als dieser zerquetscht die Atomhüllen zu einem einheitlichen Brei, dem **Fermi-Gas** der Elektronen. Alle Elemente nehmen dadurch metallische Eigenschaften an. Unterhalb der Fermi-Temperatur, die sich aus $kT \approx E \approx p^2/(2m)$ ergibt, ist dieses Gas entartet, d. h. die tiefsten Energiezustände sind vollbesetzt, die höheren leer. Die für den Druck P verantwortliche mittlere Energie ist nicht mehr kT , sondern $p^2/(2m) \approx n^{2/3} h^2/m$, also wird die Energiedichte oder der Druck $P \approx n^{5/3} h^2/m$. Steigender Druck presst die Elektronen in immer höhere Energiezustände, daher die hohe Potenz von n in diesem Gesetz. Im Labor lässt sich dieser Zustand statisch nicht realisieren, weil kein Material, dessen Festigkeit ja auf den strukturierten Elektronenhüllen beruht, diesem Druck gewachsen sein kann. Nur der Einschluss durch Gravitationsdruck reicht dazu aus. Jupiter und Saturn bestehen fast ganz aus **metallischem Wasserstoff**, man braucht keinen Eisenkern, um ihre starken Magnetfelder zu erklären. Ein großer Teil der Materie des Weltalls liegt in den **Weißten Zwergen**,



■ **Abbildung 20.12** Die bisher bekannten Zustände der Materie und ihre Zustandsflächen $p(\varrho, T)$

ausgebrannten leichteren Sternen, als Fermi-Gas vor. Die Gesamtenergie eines solchen Sterns, der N Elektronen enthält (Fermi-Energie + Gravitationsenergie) ist

$$E_* \approx \frac{Np^2}{2m} - \frac{GM^2}{R} \approx \frac{Nh^2}{2mR^2} - \frac{GM^2}{R}.$$

Ihr Minimum bei $R \approx Nh^2/(mGM^2) \sim 1/M$ zeigt, dass schwere Weiße Zwerge noch kleiner sind als leichte.

Wir steigern den Druck immer mehr. Das Fermi-Gas komprimiert sich gemäß $P \sim n^{5/3}$, die Elektronen werden in immer höhere Energiezustände gequetscht. Etwas Neues passiert, wenn sie dabei relativistische Energien erreichen, also ihr Impuls $p \approx mc$ wird. Das geschieht bei der Teilchenzahldichte $n \approx h^3/p^3 \approx m^3 c^3/h^3$ und der Dichte (die natürlich von den Nukleonen gestellt wird) $\varrho \approx m_p m^3 c^3/h^3 \approx 10^8 \text{ kg/m}^3$, d. h. dem Druck $P \approx m^4 c^5/h^3 \approx 10^{17} \text{ bar}$. Oberhalb dieser Grenze wird das Elektronengas relativistisch, der Zusammenhang zwischen Energie und

Impuls heißt nicht mehr $E = p^2/(2m)$, sondern $E = pc$. Diese Energie und ihre Dichte, der Druck, steigen bei der weiteren Kompression etwas langsamer an als im nichtrelativistischen Fermi-Gas: $E = pc \approx hcn^{1/3}$, $P \approx hcn^{4/3}$. Die Gesamtenergie eines Sterns $E_* \approx Nhcn^{1/3} - GM^2/R \approx N^{4/3}hc/R - GM^2/R$ hat offenbar kein Minimum mehr: Der Stern bricht noch weiter in sich zusammen, wenn seine Masse die **Chandrasekhar-Grenze** $M \approx (hc/(Gm_p^2))^{3/2}$. $m_p \approx 10^{33} \text{ kg}$ übersteigt, die aus der Bedingung $dE/dR \approx 0$ folgt. Während dieses Zusammenbruchs geschieht wieder etwas Neues: Die Fermi-Energie überschreitet die 0,73 MeV, um die das Neutron schwerer ist als Proton + Elektron. Ein inverser β -Prozess $p + e \rightarrow n + \nu$ wird möglich, die Elektronen werden in die Protonen hineingequetscht, denn wenn sie ihre Zelle im Phasenraum freigeben, kommt mehr Energie heraus, als zum Übergang ins Neutron aufgewandt werden muss. Schließlich gibt es nur noch Neutronen.

Mit den Neutronen wiederholt sich nun dasselbe Spiel wie mit den Elektronen. Zunächst gibt es noch strukturierte Gebilde, Kerne mit sehr hohem Neutronenanteil. Um die Dichte 10^{15} kg/m^3 wird aber die Fermi-Energie der Neutronen größer als ihre Bindungsenergie an den Kern (etwa 10 MeV). Die Kerne werden zum Fermi-Gas der Neutronen zerquetscht. Von da ab steigt der Druck wieder wie $\varrho^{5/3}$, die Energie wie $\varrho^{2/3}$. Sie erreicht um $\varrho \approx 10^{18} \text{ kg/m}^3$ die relativistische Grenze $m_n c^2$. Das ist die Dichte der Kernmaterie selbst: Die Neutronen liegen jetzt dicht gepackt, der ganze **Neutronenstern** hat nur noch wenige km Radius, der Druck liegt um 10^{30} bar . Bei der Schrumpfung bleiben Drehimpuls und Magnetfluss des Sterns im Wesentlichen erhalten, er rotiert rasend schnell, und die in seinem ungeheuren Magnetfeld umlaufenden Teilchen senden eine im Rhythmus des Umlaufs gepulste Strahlung in den Raum. Auch relativistische Neutronenmaterie kann keinen stabilen Stern bilden, sondern bricht endgültig zum Schwarzen Loch zusammen.

20.3.6 Biografie eines Schwarzen Loches

Vom **Schwarzen Loch** sehen wir definitionsgemäß nichts, da es nicht einmal Photonen aus seinem Gravitationsfeld entweichen lässt. Dennoch gehören einige Schwarze Löcher zu den hellsten Objekten im Weltall. Kommt ein anderer Stern einem Schwarzen Loch zu nahe, nämlich bis innerhalb von dessen Roche-Grenze, dann zerreißt ihn die Gezeitenkraft des Schwarzen Loches, sein Material verteilt sich in einer **Akkretionsscheibe** ähnlich dem Saturnring und wird allmählich eingeschlürft. Beim Einsturz gibt das

heiße, also ionisierte beschleunigte Gas eine Strahlung ab, deren Frequenz immer mehr steigt bis ins γ -Gebiet, und die fast die ganze Ruhenergie mc^2 der einstürzenden Materie enthält. Unbegrenzt ist der Appetit eines Schwarzen Loches aber doch nicht, diese Strahlung selbst zügelt ihn. Wenn sie zu stark wird, verhindert ihr Strahlungsdruck den weiteren Einsturz. Ein Massenstrom \dot{M} erzeugt die Strahlungsintensität $I = \dot{M}c^2/(4\pi R^2)$ und den Strahlungsdruck $p = I/c = \dot{M}c/(4\pi R^2)$. Freie geladene Teilchen absorbieren mit dem **Thomson-Querschnitt** $\sigma \approx 10^{-29} \text{ m}^2$. Die Strahlung übt auf ein solches Teilchen die Kraft $F = p\sigma$ aus. Die Grenze des Massenflusses (**Eddington-Grenze**) liegt dort, wo dies gleich der Gravitation auf das Teilchen ist: $\dot{M}c\sigma/(4\pi R^2) = GMm/R^2$, also

$$\dot{M} = \frac{4\pi Gm}{\sigma c} M \approx 3 \cdot 10^{-16} \text{ s}^{-1} M. \quad (20.80)$$

Wenn ein Schwarzes Loch auf dem üblichen Weg als Überrest der **Supernova-Explosion** eines ziemlich schweren Sterns entsteht, muss es den Partner, den es frisst, auf 10^8 Jahre verteilen. Dies geschieht dem Partner eines engen Doppelsternsystems, wenn er nach Verlassen der Hauptreihe zum Roten Riesen wird und über den gemeinsamen **Roche-Lobe** hinausschwillt. Ein solches wohlgenährtes Schwarzes Loch hat eine Strahlungsleistung $P = \dot{M}c^2 \approx 32 \text{ W}$, fast eine Million mal mehr als die Sonne.

Ein Schwarzes Loch, das immer so viel zu fressen bekommt, wie es vertilgen kann, wächst also nach dem Gesetz (20.80), d. h. $M = M_0 e^{t/\tau}$ mit $\tau = \sigma c/(4\pi Gm) \approx 10^8$ Jahre. Nach etwas mehr als 2 Milliarden Jahren könnte es anfangend von normaler Sternmasse auf etwa 10^8 Sternmassen angeschwollen sein. Dies ist die Masse, die **Laplace** für ein Schwarzes Loch berechnete, ausgehend von der Dichte des Wassers oder der Sonne. Ein so riesiges Schwarzes Loch mit dieser Dichte ist selbst so groß wie seine eigene Roche-Grenze. Es braucht daher seine Beute nicht mehr zu zerkleinern, sondern kann einen Stern, der seinen jupiterbahngroßen Querschnitt trifft, als ganzen schlucken. So ein Schwarzes Loch wird dann ruhiger, nachdem es vorher bei optimaler Fütterung stärker gestrahlt hat als 10^{13} Sonnen, d. h. über hundertmal mehr als eine ganze große Galaxie.

Damit ergibt sich die plausibelste Deutung der **Quasare**, die ähnliche Strahlungsleistungen auf engstem Raum von höchstens einigen Lichtmonaten abgeben. In großer Entfernung sehen wir junge Galaxien mit jungen Schwarzen Löchern noch im unruhigen Alter vor Erreichen der Laplace-Grenze. Später werden sie scheinbar friedlicher. Auch unsere Galaxie hat im Kern vielleicht ein solches Rie-



■ **Abbildung 20.13** 1054 entdeckten chinesische Astronomen im Sternbild Stier einen neuen Stern, vorübergehend heller als Venus. Die Europäer waren mit anderem beschäftigt, z. B. ob Priester einen Bart tragen dürften oder ob „filioque“ zum Credo gehört. Inzwischen hat sich die Supernova-Hülle mit doppler-gemessenen 1300 km/s auf 7 Bogenminuten ausgedehnt und ist demnach 3000 Lichtjahre entfernt (Aufnahme von *Walter Baade* am Mt. Palomar-Reflektor). In der Mitte sitzt die Radioquelle Taurus A, später als Pulsar NP 0532 erkannt, der von den Meterwellen bis zum Röntgengebiet mit einer Periode von 33,1 ms tickt. Zu diesem Neutronenstern ist der innere Teil der Supernova 1054 kollabiert. Seine Gasumgebung sendet Synchrotronstrahlung aus: Relativistische Elektronen kreisen in einem relativ schwachen Magnetfeld

senloch. Jedenfalls gibt es dort ein sehr unperiodisch strahlendes Objekt, dessen Ausdehnung sich mit Steigerung der instrumentellen Auflösung immer enger einschnüren lässt (zurzeit auf weniger als ein Lichtjahr).

Dass ein Schwarzes Loch seine ganze Galaxie vertilgen kann, ist unwahrscheinlich, denn die Sterne in den Spiralarmen beschreiben fast Kreisbahnen. Wenn es das doch schaffen sollte, dauerte dies nach dem e-Gesetz auch nur 3–4 Milliarden Jahre. Von da an passiert sehr lange überhaupt nichts, bis nach den leichteren sogar dieses Riesenloch zerstrahlt, was etwa 10^{95} Jahre dauert. Das wäre dann wohl wirklich das letzte Ereignis im Fall eines unbegrenzt expandierenden Weltalls, d. h. wenn die **verborgenen Massen** nicht groß genug sind, um den Raum und den Zeitablauf in sich zurückzukurven.



Ausblick

Man kann die Welt auf zwei Arten beschreiben: Mikroskopisch, ausgehend von ihrem atomaren Aufbau, und makroskopisch, auf Grund der Beobachtungen unserer Sinne, verfeinert durch die Instrumente, die etwa um 1900 verfügbar waren. Damals waren viele so beeindruckt durch die Erfolge der Thermodynamik, die von Atomen nichts zu wissen braucht, dass sie die Atomvorstellung überhaupt als unbewiesene und überflüssige Hypothese ansahen. *Boltzmanns* Ideen, die beide Bilder zusammenbringen wollten, wurden wenig beachtet, was bestimmt zu seinem Entschluss zum Freitod beigetragen

hat. Er hätte sich mit *Maxwells* Anerkennung begnügen sollen.

Heute weiß man, dass der thermodynamische und der statistische Zugang zu den gleichen Ergebnissen führen. Aber der statistische geht weiter: Er kann auch Nichtgleichgewichte, Schwankungen, kinetische Abläufe zwangloser beschreiben als die klassische Thermodynamik. *Onsager*, *Prigogine* und besonders *Eigen* benutzen beide Zugänge, um zu erklären, wie entgegen dem blinden Zufall und trotz des Entropiesatzes geordnete, sogar lebendige Systeme entstehen konnten.



Aufgaben ...

20.1 Statistik der Ensembles

20.1.1 Übertragungskapazität ++

In den meisten technischen Informationskanälen wird die Nachricht einer Welle aufmoduliert. Warum ist dazu eine bestimmte **Bandbreite** (durchgelassener Frequenzbereich) nötig, auch wenn es sich nicht um Musik handelt? Die Nachricht sei in nur zwei Zeichen codiert: 0 und 1, d. h. Strom bzw. Nicht-Strom während einer gewissen vereinbarten Einheitszeit. Wenn diese Einheitszeit τ ist, welche Bandbreite muss der Kanal mindestens durchlassen (vgl. Theorie der Linienbreite)? Wie groß ist die **Übertragungskapazität** (gemessen in bit/s) eines Kanals der Bandbreite $\Delta\nu$? Wie ändert sich die Lage, wenn mehrere Binärzeichen zu einem Buchstaben zusammengefasst sind, oder wenn mehrere Amplitudenniveaus unterschieden werden sollen?

20.1.2 Protein-Information ++

Man glaubt, Bau und Funktion eines **Proteins** seien durch seine Aminosäuresequenz völlig festgelegt. Es gibt im Wesentlichen 20 Aminosäuren. Ein mittelgroßes Protein hat etwa 200 Aminosäuren. Wie viele verschiedene Proteine dieser Länge sind möglich? Wie viel macht es aus, wenn man auch kürzere in Betracht zieht? Schätzen Sie die Gesamtmenge belebter Substanz auf der Erde und die Gesamtzahl existierender Proteinmoleküle. Wenn jedes davon nur 1 s lang lebt und dann einer anderen Kette Platz macht, wie viele Ketten könnte der Zufall seit Entstehung des Lebens durchgespielt haben? Schlussfolgerungen?

20.2 Physikalische Ensembles

20.2.1 Boltzmann-Verteilung ++

Gegeben ist ein System mit äquidistanten diskreten Energiezuständen. Verteilen Sie eine gegebene Anzahl N von Teilchen mit gegebener Gesamtenergie E über diese Zustände. Welches ist die einfachste Kombination von Teilchensprüngen, bei der sich der Makrozustand ändert, E aber konstant bleibt? Wie ändert sich die Zustandswahrscheinlichkeit P dabei? Wie muss ein Zustand aussehen, bei dem dabei keine P -Änderung eintritt (großes N vorausgesetzt)? Haben Sie damit die Boltzmann-Verteilung abgeleitet?

20.2.2 Minimale Entropieerzeugung ++

Wenn ein System nicht im Gleichgewicht ist, d. h. Entropie erzeugen muss, richtet es sich so ein, dass diese Entropieerzeugung den Umständen entsprechend so klein wie möglich wird. Wieso ist dieser Zustand stabil? Wieso ergibt dieses Prinzip eine erhebliche Erweiterung der Gleichgewichts-Thermodynamik (eigentlich Thermostatik)? Stellen Sie an Beispielen eine ungefähre Zeitskala für die Folge von Zuständen auf: Beliebige Anfangsverteilung von T – stationärer Zustand – Gleichgewicht. *Prigogine* hat gezeigt, dass sich das Prinzip minimaler Entropieerzeugung unter gewissen, z. B. auch biologischen Umständen als „innerer Ordnungstrieb“ auswirken kann. Es führt nicht immer zur Verschmierung der Gegensätze, sondern manchmal auch zur Entstehung **dissipativer Strukturen**.

20.3 Quantenstatistik

20.3.1 Pulsar ++

Die Schärfe der Radiopulse eines **Pulsars** erlaubt ungewöhnliche Beobachtungen. Zum Beispiel kommt seine Emission mit $\lambda = 1$ m etwa 0,1 s später bei uns an als die mit $\lambda = 1$ cm. Kann man das auf die **Dispersion im interstellaren Plasma** zurückführen? Welche Elektronendichte (warum kommt es nur auf die Elektronen an?) muss man dazu annehmen? Abstand des Crab-Pulsars: etwa 4000 Lichtjahre.

20.3.2 Suprafluidität ++

Helium 4 wird unter Normaldruck bei 4,211 K flüssig und unterhalb 24 bar niemals fest. Unterhalb des λ -**Punktes** 2,186 K nimmt

^4He seltsame Eigenschaften an: Die Viskosität wird immer kleiner und geht für $T \rightarrow 0$ ebenso wie die spezifische Wärmekapazität gegen Null, die Wärmeleitfähigkeit wird dagegen sehr groß. Das Helium kriecht in dünner Schicht längs der gemeinsamen Wand aus einem höheren in ein anfangs leeres tieferes Gefäß, wobei das höhere sich erwärmt, das tiefere abkühlt. Ähnliches passiert beim Überströmen durch eine sehr enge Kapillare (**mechanokalorischer Effekt**). Schallwellen breiten sich fast ungedämpft aus. Bei flüssigem ^3He kommt nichts dergleichen vor. Erklären Sie alles nach dem **Zwei-Flüssigkeiten-Modell von Tisza**: Bei Abkühlung unter den λ -Punkt sammeln sich immer mehr Teilchen im tiefstmöglichen Energiezustand (**Bose-Einstein-Kondensation**) und bilden die suprafluide Flüssigkeitskomponente. (Nobelpreis 1996 an Lee, Osheroff und Richardson).