

VERSCHIEDENES ZUM ÜBUNGSBLATT NR.5

Da meiner Meinung nach die Musterlösung für dieses Blatt sehr ausreichend ist, gibt es dieses mal nur ein paar zusätzliche Informationen ;-)

Aufgabe 1

Thermodynamische Systeme (Gase, Flüssigkeiten und Festkörper) bestehen aus einer sehr großen Anzahl von Teilchen, gekennzeichnet durch die Avogadro-Zahl

$$N_A = 1 \text{ mol} = 6,023 \cdot 10^{23}. \quad (1)$$

Unter Vernachlässigung jedweder quantenmechanischer Effekte könnte man den Zustand eines solchen Vielteilchensystems im mikroskopischen Sinne (Mikrozustand) durch Berechnung der Bahnkurven $\mathbf{q}(t)$ und der zugehörigen Impulse $\mathbf{p}(t)$ eines jeden Teilchen charakterisieren. Das könnte durch die Lösung der Hamiltonschen Bewegungsgleichung eines Teilchens erfolgen:

$$\dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial q_j}, \quad \dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j}, \quad (2)$$

mit der Hamiltonfunktion $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$. Der zugehörige Phasenraum ist $6N$ -dimensional und wird aufgespannt durch die Variablen

$$(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \equiv (q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}). \quad (3)$$

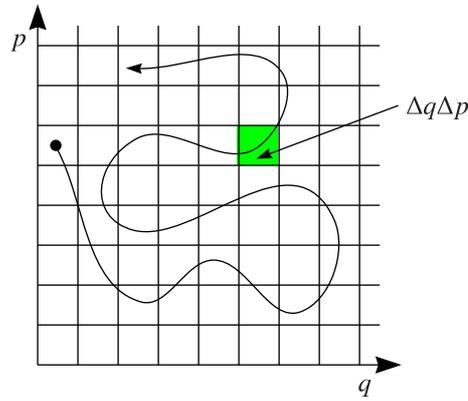
Die Lösung der Hamiltonschen Gleichungen ist dann eine Trajektorie (Bahnkurve) in diesem Phasenraum. Für ein isoliertes konservatives System mit bestimmten Randbedingungen ist die Hamiltonfunktion H mit der Energie E identisch. Eine Trajektorie ist also an die Hyperfläche gebunden, welche durch $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = E$ gegeben ist. Unterschiedliche Trajektorien kreuzen sich nie, da die Lösungen eindeutig sind. Es ist jedoch klar, dass man die riesige Datenmenge, die mit der Lösung der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen einhergeht, nicht verwalteten können. Selbst wenn man dies mit einem Superrechner tun könnte, würde dennoch die Information über den mikroskopischen Anfangszustand fehlen, denn woher sollte man diese nehmen? Theoretisch ist dies auch weder rentabel noch notwendig, ist man doch sowieso an zeitlichen Mittelwerten von makroskopisch messbaren Größen A interessiert:

$$\bar{A} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A(t) dt, \quad (4)$$

mit einer zunächst beliebigen Zeitdauer τ . Eine solche makroskopische thermodynamische Messgröße ist zum Beispiel die Temperatur T . Fluktuationen der Temperatur bei Systemen **im Gleichgewicht** sind überaus unwahrscheinlich und durch die große Teilchenzahl unterdrückt. (Das Ganze gilt natürlich nicht mehr, sofern man einen Nichtgleichgewichtszustand untersucht, wenn also beispielsweise ein Gas in ein Vakuum strömt oder ein metallischer Stab an einem Ende erhitzt wird. Solche Probleme sind überaus kompliziert und auch heute noch schwer zu behandeln, weshalb wir diese außer Acht lassen wollen.)

Das grundlegende Prinzip der Thermodynamik ist, dass der Grenzwert des zeitlichen Mittelwerts (4) existiert und außerdem von den Anfangsbedingungen unabhängig ist. Das Ganze ist in der Quasiergodenhypothese verwurzelt, welche von Ehrenfest aufgestellt wurde:

Die im Trajektorie im Phasenraum, welche auf der Hyperfläche $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = E$ liegt, durchläuft im Laufe der Zeit jeden Punkt dieser Fläche.



Jeder Mikrozustand des Systems (charakterisiert durch Punkte (\mathbf{q}, \mathbf{p}) im Phasenraum) wird also irgendwann angenommen werden, wobei der genaue Zeitpunkt unbekannt, aber auch nicht wichtig ist.

Man kann sich nun ganz viele solcher Kopien des thermodynamischen Systems vorstellen; jede einzelne dieser Kopien soll physikalisch gleichwertig zum Originalsystem sein und sich in einem der möglichen Mikrozustände befinden. Man bezeichnet die Gesamtheit aller dieser Kopien als statistische Gesamtheit (Ensemble). Teil man den Phasenraum in kleine Kästchen auf (wie in obigem Bild), so entspricht jedes Kästchen einem Mikrozustand und somit einem Mitglied der Ensembles. Man kann nun einen Mittelwert über die Schar N_G aller Ensemblemitglieder definieren durch

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N_G} \sum_{i=1}^{N_G} A_i. \quad (5)$$

Man spricht dabei von einem sogenannten **Scharmittel**. Der Grenzfalle $N_G \mapsto \infty$ entspricht einer unendlichen Anzahl von Ensemblemitgliedern; es handelt sich ja auch schließlich um eine unendliche Zahl von Mikrozuständen (Punkten im Phasenraum)! Um diesen Grenzwert sinnvoll bilden zu können, führt man die (normierte) Phasenraumdichte $\varrho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t_0)$ ein, so dass der Ausdruck

$$\varrho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t_0) d^{3N}q d^{3N}p, \quad (6)$$

die Wahrscheinlichkeit angibt, das thermodynamische System zu einem Zeitpunkt t_0 an einem bestimmten Punkt (\mathbf{q}, \mathbf{p}) im Phasenraum anzutreffen. Dann lässt sich der obige Mittelwert schreiben als

$$\langle A \rangle = \iint d^{3N}q d^{3N}p \varrho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t_0) A(\mathbf{q}, \mathbf{p}). \quad (7)$$

Die Ergodenhypothese (so wie man sie in vielen Büchern antrifft) besagt nun:

Das Zeitmittel ist gleich dem Scharmittel; eine makroskopisch messbare Größe ergibt sich als Mittelwert über eine unendliche Zeitspanne und dieser Mittelwert ist gleich dem über alle möglichen Mikrozustände, also Mitglieder eines statistischen Ensembles.

Das Ganze schlägt sich also in der Äquivalenz der Formeln (4) und (5) bzw. (7) nieder.

Es gibt unterschiedliche solcher Ensembles, je nachdem welche thermodynamischen Größen (beispielsweise Energie E und Teilchenzahl N) man als konstant betrachtet, nämlich das mikrokanonische, kanonische und das großkanonische Ensemble. Die Dichteverteilungsfunktion genügt der Liouville-Gleichung (siehe Vorlesung):

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \{\varrho, H\} = 0. \quad (8)$$

Die besagt, dass sich die Phasenraumdichte wie eine inkompressible Flüssigkeit verhält. Außerdem folgt aus ihr das Liouville-Theorem (ohne Beweis ;-):

Sei $G(t=0) = G_0$ ein Phasenraumgebiet von Volumen $\Gamma(t=0) = \Gamma_0$. Die Punkte bewegen sich im Phasenraum und es das Volumen bleibt zu jeden Zeitpunkt dasselbe: $\Gamma(t) = \Gamma_0$.

Die schon aus Theorie E bekannte von-Neumann-Gleichung

$$\frac{\partial \hat{\varrho}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\varrho}], \quad (9)$$

stellt das quantenmechanische Analogon zur Liouville Gleichung dar und beschreibt die zeitliche Entwicklung des Dichteoperators:

$$\hat{\varrho} = \sum_k p_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k|, \quad (10)$$

mit der Wahrscheinlichkeit p_k , dafür dass sich das Gemisch in einem reinen Zustand befindet.

Beispiel: Kanonische Gesamtheit

Für die kanonische Gesamtheit (Ankopplung an ein äußeres Wärmebad mit Temperatur T , so dass die Energie des Systems nicht konstant ist) gilt für die Dichteverteilungsfunktion:

$$\varrho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{\exp(-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p}))}{Z_N(T, V)}, \quad (11)$$

mit der klassischen Hamiltonfunktion $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ und der Zustandssumme (hier besser: Zustandsintegral)

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{h^{3N} N!} \iint d^{3N} q d^{3N} p \exp(-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})), \quad \beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (12)$$

Das Plancksche Wirkungsquantum dient zur Normierung (und hat hier in der klassischen Theorie natürlich keine tiefere Bedeutung).

In der Quantenphysik wird die Dichteverteilungsfunktion durch den statistischen Operator ersetzt:

$$\hat{\varrho} = \frac{\exp(-\beta \hat{H})}{Z(T)}, \quad (13)$$

mit der Zustandssumme

$$Z(T) = \text{Sp} \left[\exp(-\beta \hat{H}) \right] = \sum_n \exp(-\beta E_n), \quad (14)$$

und dem Hamiltonoperator H , wobei der letzte Schritt in der Energieeigenbasis gilt.

Anmerkung: Im thermodynamischen Limes ($N \gg 1$) sind alle drei Gesamtheiten äquivalent. Man kann also große System phänomenologisch (Berechnung der Größen Druck p , Temperatur T usw.) durch alle Gesamtheiten gleichermaßen beschreiben; üblicherweise entscheidet man sich für die, mit der man am einfachsten rechnen kann.

Beispiel: Ideales Gas

Es ist geschickt, das ideale Gas zunächst in quantenmechanischer Schreibweise zu betrachten und danach zum klassischen Grenzfalle überzugehen. Der zugehörige Hamiltonoperator für ein ideales Gas aus N Teilchen im Volumen V ist also gegeben durch

$$H(N, V) = \sum_{n=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_n + V(\mathbf{r}_n) \right), \quad V(\mathbf{r}_n) = \begin{cases} 0 & \text{für } \mathbf{r}_n \in V \\ \infty & \text{sonst} \end{cases} \quad (15)$$

es handelt es sich also um eine Summe von Hamiltonoperatoren, welche jeweils ein einziges Gasteilchen beschreiben. Das Potential soll innerhalb von V verschwinden und außerhalb unendlich hoch sein, was symbolisiert, dass das Gas in einem endlichen Volumen V eingesperrt ist. Das Ganze reduziert sich somit auf das quantenmechanische Problem eines Teilchens im unendlich hohen Potentialtopf; dieser besitze im Folgenden der Einfachheit halber die Form eines Würfels der Kantenlänge L : also gilt $V = L^3$. Da die Wellenfunktion am Rande des Potentialtopfes auf Null abfallen muss, folgt hieraus eine Quantelung des Impulses. Die Impulskomponenten können nur folgende Werte annehmen:

$$p_k = \frac{\pi \hbar}{L} n_k, \quad n_k \in \mathbb{N} \cup \{0\}, \quad k = 1, 2, \dots, 3N. \quad (16)$$

Im Folgenden sollen auch negative n_k -Werte zugelassen werden (so dass wir den gesamten Impulsraum zur Verfügung haben); dies korrigieren wir durch einen Faktor $1/2$. Einem Impulsraumvolumen von $V/(2\pi\hbar)^3$ lässt sich also ein Teilchen zuordnen; N Teilchen benötigen ein Impulsraumvolumen von $V^N/(2\pi\hbar)^{3N}$. Nehmen wir nun auch noch den gesamten Ortsraum hinzu (dessen Volumen V^N für N Teilchen ist, so stehen allen Teilchen ein Phasenraumbereich von $1/(2\pi\hbar)^{3N}$ zur Verfügung, also ist die Phasenraumdichte:

$$\varrho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{\text{Teilchen}}{\text{Phasenraumvolumen}} = \text{const.} \quad (17)$$

Beim idealen Gas ist die Phasenraumdichte konstant und hängt auch nicht (explizit) von der Zeit ab. Damit ist das ideale Gas eine stationäre Lösung der Liouville-Gleichung. Die Ensemble-Flüssigkeit des idealen Gases ist homogen über den gesamten Phasenraum verteilt. Unter Ausnutzung des mikrokanonischen Ensembles (isoliertes System ohne Temperatur- und Teilchenzahlaustausch) lässt sich die ideale Gasgleichung herleiten. (Dies kann beispielsweise im Fließbach nachgelesen werden.)

Aufgabe 2

Sofern die Energie einer geschlossenen Bindung Ω größer als Null ist, nähert sich die Anzahl von offenen Bindungen $\langle p \rangle$ für große N selbst der Zahl N an und zwar linksseitig. Dies bedeutet dann, dass fast das gesamte DNS-Molekül in zwei Einzelstränge aufgespalten ist (bis auf eine einzelne Bindung am Ende, die ja in diesem Modell nicht gespalten werden darf). Für $\Omega > 0$ handelt es sich um den günstigeren Zustand, wenn alle Bindungen gespalten sind. Im Falle $\Omega < 0$ ist es sicher günstiger, wenn alle Bindungen bestehen; deshalb wird die mittlere Anzahl der offenen Bindungen sehr klein sein.

Nur so ganz nebenbei ein bisschen Biologie :-)) DNS ist die Abkürzung für Desoxyribonukleinsäure (englisch: DNA für Deoxyribonucleic acid) und ist die Erbinformation aller Lebewesen. Die besteht aus zwei einzelnen Strängen, die durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden und zu einer Doppelhelix gewunden sind. Um Wasserstoffbrückenbindungen aufzubrechen, wird Energie benötigt; bei der DNS ist also $\Omega < 0$, da der Zustand geschlossener Bindungen (also bestehender Wasserstoffbrücken) energetisch günstiger ist. Ein DNS-Molekül wird also in einem Wärmebad (im Prinzip dient das umgebene Plasma im Zellkern als Wärmebad) nur wenige bis gar keine offenen Bindungen haben, zumindest nach der Rechnung des vereinfachten Reissverschlussmodells. Dies ist auch der Grund, weshalb zur Aufspaltung der DNS in zwei Einzelstränge (zur Verdopplung der Erbinformation oder Synthese von Proteinen), zusätzliche biologische Reaktionsbeschleuniger (Katalysatoren), also Enzyme notwendig sind.

Aufgabe 3

Es gibt drei unterschiedliche Arten von Paramagnetismus:

1.) Langevin-Paramagnetismus:

Diesen haben wir im Prinzip in der Übungsaufgabe behandelt. Bei Stoffen mit Atomen, welche ein permanentes magnetisches Moment im Grundzustand besitzen, kann Paramagnetismus auftreten. Ein permanentes magnetisches Moment entsteht wiederum durch ein nicht abgesättigtes Hüllenelektron. Das ganze folgt aus den Hundschen Regeln, die wir kurz wiederholen möchten:

- 1.) Volle s-, p-, d-, f-Schalen liefern $L = 0$, $S = 0$ und damit auch $J = 0$.
- 2.) In einer unabgeschlossenen s-, p-, d-, f-Schale muss S für den Grundzustand maximal sein.
- 3.) Von den übrig bleibenden Zuständen, sind die mit maximalem L energetisch günstiger.
- 4.) Ist die s-, p-, d-, f-Schale weniger als halbgefüllt, bildet der Term mit $J = |L - S|$ den Grundzustand, ansonsten der Term $J = L + S$.

Nach der ersten Hundschen Regel ergibt sich also, dass Atome mit nur abgeschlossenen Schalen kein magnetisches Moment haben. Dies sind beispielsweise Edelgase (Neon, Argon, Krypton, Xenon usw.) Zusätzlich haben Atome mit einer bis auf ein Elektron halb gefüllten Schale kein magnetisches Moment. Dies folgt aus den Regeln (2) bis (4) und wir werden uns dies am Beispiel der f-Schale (die restlichen sind einfacher) klar machen. „f“ steht für einen Zustand mit Drehimpuls $l = 2$. In dieser Schale können maximal zehn Elektronen ($m_l = \{-2, -1, 0, 1, 2\}$ und $m_s = \{-1/2, 1/2\}$) unterkommen. Ist die Schale bis auf ein Elektron halb gefüllt, sind es vier Elektronen:

	m_s	$ \uparrow\rangle, \uparrow\rangle, \uparrow\rangle, \uparrow\rangle$	$M_S = 2$	$S_{\max} = 2$
$l = 2$	m_l	$2, 1, 0, -1$	$M_L = 2$	$L_{\max} = 2$

Dann gilt also $J = |L - S| = 0$. Analog funktioniert das Ganze für die s-, d-, p-Schale. Auch solche Atome haben also kein magnetisches Moment. (Der Beitrag des Kernspins ist klein und wird dabei vernachlässigt.) Durch ausgerichtete magnetische Momente wird das Magnetfeld im Inneren des Stoffes verstärkt. Der Unterschied zum Ferromagnetismus ist jedoch, dass die Magnetisierung durch thermische Bewegung sofort wieder zusammenbricht, wenn das Magnetfeld abgeschaltet wird. Dieses Verhalten ist aus der Formel für die mittlere Magnetisierung ersichtlich, die wir berechnet haben:

$$\langle M \rangle = N \langle m_1 \rangle, \quad \langle m_1 \rangle = \left(\frac{2J+1}{2} \right) \coth \left(\frac{2J+1}{2} \frac{B}{k_B T} \right) - \frac{1}{2} \coth \left(\frac{B}{2k_B T} \right), \quad (18)$$

wobei man die charakteristische Funktion als Brillouin-Funktion bezeichnet. Für kleine Magnetfelder ergibt sich das Curie-Gesetz

$$\langle m_1 \rangle = \frac{B}{k_B T} \frac{J(J+1)}{3}, \quad (19)$$

und man erkennt, dass die Magnetisierung linear mit verschwindendem B gegen Null geht. So etwas wie eine spontane Magnetisierung, also einer Magnetisierung ohne äußeres Magnetfeld, tritt nicht auf und der Grund dafür ist, dass wir die Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Spins vernachlässigt haben. Da die Anzahl der Spins, die miteinander wechselwirken, gegenüber der nicht-wechselwirkenden Spins nach dem Boltzmann-Gesetz wie

$$\exp \left(- \frac{E_{\text{WW}}}{k_B T} \right), \quad (20)$$

unterdrückt sein sollte (wobei E_{WW} die Wechselwirkungsenergie ist), wird die Wechselwirkung erst bei niedrigen Temperaturen wichtig. Dann kann unterhalb einer gewissen Sprungtemperatur eine spontane Magnetisierung auftreten, die auch nach Abschalten des äußeren Magnetfeldes bestehen bleibt. Eine solche Wechselwirkung haben wir in diesem Modell jedoch nicht berücksichtigt. Wie man so etwas behandelt, wird im Laufe der Vorlesung eingeführt werden.

Die freie Energie beim Paramagnetismus besitzt die Form

$$F(T, B) = E(T, B) - TS = -BM(T, B) - TS. \quad (21)$$

Beide Terme sind negativ, woraus zumindest das phänomenologische Verhalten des Paramagneten ersichtlich wird. Von Aufgabe (2) auf dem dritten Aufgabenblatt haben wir gelernt, dass ein System (bei konstantem Volumen) den Zustand minimaler freier Energie einnimmt. Bei niedriger Temperatur ist der zweite Term $-TS$ nicht wichtig; d.h. dass Zustände mit hoher Magnetisierung M bevorzugt werden. Bei niedrigen Temperaturen wird also die Magnetisierung durch thermische Bewegung nicht sofort zerstört. Bei hohen Temperaturen überwiegt jedoch der zweite Term $-TS$, also werden bei hohen Temperaturen Zustände mit hoher Entropie (und damit großer Unordnung) bevorzugt. Dann wird also die gewonnene Ordnung durch magnetische Ausrichtung infolge der thermischen Bewegung schnell zerstört. So etwas wie Restmagnetisierung (Remanenz) oder eine Hystereseschleife gibt es also beim Paramagneten nicht.

Langevin-Paramagnetismus weisen beispielsweise die Alkalimetalle (Li, Na, Ka, Rb, Cs, Fr) auf, da diese ein äußeres ungepaartes Elektron und damit ein nichtverschwindendes magnetisches Moment haben.

2.) Pauli-Paramagnetismus:

Dieser wird durch magnetische Momente von Elektronen verursacht, die sich in Metallen frei bewegen können. Jedoch können nur die angeregten Leitungselektronen ihren Spin im Magnetfeld ausrichten, weil die Valenzelektronen (die sich ja in Schalen, also bestimmten Zuständen befinden), dem Pauliprinzip unterworfen sind. Die Anzahl der Leitungselektronen ist proportional zu T/T_F , wobei T_F die Fermitemperatur ist. Dann ergibt sich für die Suszeptibilität:

$$\chi \sim \frac{C}{T} \cdot \frac{T}{T_F} = \frac{C}{T_F}, \quad (22)$$

diese hängt also nicht mehr von der Temperatur T ab, anders als die Suszeptibilität beim Langevin-Paramagnetismus. Pauli-Paramagnetismus tritt beispielsweise bei Erdalkalimetallen (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) auf, da diese zwar eine abgeschlossene äußere Schale haben, aber zu den Metallen gehören.

3.) Van-Vleck-Paramagnetismus:

Wir haben gelernt, dass nach den Hundschen Regeln das magnetische Moment eines Atoms im Grundzustand verschwinden kann. Dieses muss jedoch nicht für angeregte Zustände gelten, weshalb es auch bei Stoffen, die aus Atomen mit verschwindendem magnetischen Moment bestehen (beispielsweise Edelgase oder Moleküle wie O_2 und NO_2) immer einen Beitrag zum Paramagnetismus gibt, wenn Atome angeregt sind. Die Anzahl angeregter Atome ist jedoch vergleichsweise gering, womit dieser Beitrag oft keine nennenswerte Rolle spielt.