Theoretische Physik VI: Statistische Physik

613348

26. Juli 2025

Inhaltsverzeichnis

1 Thermodynamik

1.1 Guggenheim-Schema, Fundamentalrelationen und Maxwell-Relationen

p	H	S
G	$\times$	U
T	F	V

Die Fundamentalrelationen ergeben sich mittels Guggenheim-Schema

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V = S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V \tag{1}$$

$$\mathrm{d}F = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_V \mathrm{d}T = -p\,\mathrm{d}V - S\,\mathrm{d}T \tag{2}$$

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T = V\,\mathrm{d}p - S\,\mathrm{d}T \tag{3}$$

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \mathrm{d}S = V\,\mathrm{d}p + T\,\mathrm{d}S \tag{4}$$

Die Maxwell-Relationen ergeben sich aus dem Satz von Schwartz. Die thermodynamischen Potentiale werden in beiden Reihenfolgen nach den jeweiligen natürlichen Variablen partiell abgeleitet und die Ergebnisse gleichgesetzt.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \tag{5}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{6}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \tag{7}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \tag{8}$$

Beispiel

Laut dem Satz von Schwartz gilt

$$\frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial y \partial x}$$

Angewendet für $U(S,V)$ gilt:

$$\frac{\partial}{\partial S}\left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right)_V = \frac{\partial}{\partial S}(-p) = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \overset{!}{=} \frac{\partial}{\partial V}\left(\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\right)_S = \frac{\partial}{\partial V}T = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

$$\Rightarrow -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

1.2 Fundamentalrelation aus kalorischer und thermischer Zustandsgleichung

Die thermische und kalorische Zustandsgleichung sind

$$p = p(T, V, N) \tag{9}$$
$$E = E(T, V, N) \tag{10}$$

Beispiel

geg: $U = \frac{3}{2} N k_B T$, $p \cdot V = N \cdot k_B \cdot T$ ges: $S(U, V)$

Gehe von $S(U, V)$ aus.

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \mathrm{d}U + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \mathrm{d}V$$

Setze $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V} \overset{\text{GGH}}{=} \frac{1}{T} \overset{U(T)\Leftrightarrow T(U)}{=} \frac{3}{2} N k_B \frac{1}{U}$ ein und integriere im Anschluss.

$$\mathrm{d}S = \frac{3}{2} k_B N \frac{1}{U} \mathrm{d}U + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \mathrm{d}V$$
$$\overset{\int}{\Rightarrow} S = \frac{3}{2} k_B N \ln U + f(V)$$

Aus dem 1. HS der Thermodynamik folgt $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}$. Leite die letzte Relation nach V partiell ab und setze damit gleich.

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = f'(V) \overset{!}{=} \frac{p}{T} = \frac{N k_B}{V}$$

Integriere schließlich diese Relation mit $f'(V)$.

$$\Rightarrow f(V) = N k_B \ln V + C$$

Einsetzen in S(U,V) liefert schließlich

$$\begin{aligned} S(U, V) &= \frac{3}{2} k_B N \ln U + N k_B \ln V + C = \\ &= k_B N \ln U^{3/2} + N k_B \ln V + C = \\ &= k_B N \ln\left(U^{3/2} \cdot V\right) + C \end{aligned}$$

1.3 Legendre-Transformation

Die Legendre-Transformation für eine Funktion, die von einer Variablen abhängt ist

$$g(p) = f(x) - \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x} \cdot x \tag{11}$$

Für mehrdimensionale Funktionen gibt es die Möglichkeit eine oder mehrere Variablen zu tauschen.

$$g(p_1, x_2, ..., x_n) = f(x_1, ..., x_n) - \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_2,\ldots,x_n} \cdot x_1$$
$$g(p_1, ..., p_n) = f(x_1, ..., x_n) - \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)_{x_j,\ j\neq i} \cdot x_i$$

Algorithmus

1. Notiere die alte Funktion f und die neue Funktion g auf
2. Notiere die zu tauschende Variable x_i
3. Berechne und notiere die neue Variable $p_i = \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)_{x_j}$
4. Setze in die entsprechende Formel ein

Schneller Weg
Schaue, welches Differential addiert/subtrahiert werden muss, damit die Variablen der neuen Funktionen ebenfalls Differentiale sind.

$$\begin{aligned} \mathrm{d}U(S,V,N) &= T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N \\ \Rightarrow \mathrm{d}F(V,T,N) &= \mathrm{d}U - \mathrm{d}(TS) \\ &= -S\mathrm{d}T - \mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N \\ \overset{\int}{\Rightarrow} F &= U - TS \end{aligned}$$

Beispiel

Gehe vom thermodynamischen Potential $U(S,V)$ zu $F(T,V$ über.
$f = U,\ g = F,\ x_1 = S.$

$$p_1 = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \overset{\text{GGH}}{=} T$$
$$\Rightarrow F = U - T \cdot S$$

Gehe vom thermodynamischen Potential $U(S,V)$ zu $G(p,T)$ über.
$f = U,\ g = G,\ x_1 = S,\ x_2 = V$

$$p_1 = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$$
$$p_2 = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$
$$\Rightarrow G = U - T \cdot S + p \cdot V$$

2 Residuensatz

Das Residuum einer Funktion $f(z)$ an der Polstelle z_0 ist der Koeffizient a_{n-1} in der Laurentreihe

$$f(z) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n (z-z_0)^n = \ldots + \frac{a_{n-2}}{(z-z_0)^2} + \frac{a_{-1}}{z-z_0} + a_0 + a_1(z-z_0) + a_2(z-z_0)^2 + \ldots \tag{12}$$

Der Residuensatz lautet

$$\oint_C \mathrm{d}z\, f(z) = 2\pi i \cdot \sum_i \mathrm{Res}_{z=z_i} f(z) \tag{13}$$

wobei C der in der komplexen Ebene geschlossene Integrationsweg und z_i die von C eingeschlossenen Polstellen sind.

Für einen einfachen Pol bestimmt sich das Residuum über

$$\mathrm{Res}_{z=z_i} f(z) = \lim_{z\to z_i} (z-z_i) \cdot f(z) \tag{14}$$

Beispiel

ges: $\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, \frac{\gamma}{\pi} \frac{1}{(x-\mu)^2+\gamma^2} \cdot e^{ikx}$

Überführe das Integral, nach einer einfachen Substitution, in ein Kurvenintegral in der komplexen Ebene. Wähle dann einen Integrationsweg, der entlang der reellen x-Achse verläuft vom einen Ende zum anderen einen Halbkreis zurückschlägt. Wende den Residuensatz für die von der Kurve eingeschlossenen Pole an. Bestimme schließlich noch das Residuum mittels Gl. (14) und fasse zusammen.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x\, \frac{\gamma}{\pi} \frac{1}{(x-\mu)^2+\gamma^2} \cdot e^{ikx} \overset{u=x-\mu}{=} \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}u\, \frac{\gamma}{u^2+\gamma^2} \cdot e^{ik(u+\mu)} =$$

$$= \frac{\gamma}{\pi} e^{ik\mu} \lim_{R\to\infty} \oint_C \mathrm{d}z\, \frac{1}{z^2+\gamma^2} \cdot e^{ikz} = \frac{\gamma}{\pi} e^{ik\mu} \lim_{R\to\infty} \oint_C \mathrm{d}z\, \frac{1}{(z-i\gamma)(z+i\gamma)} \cdot e^{ikz} =$$

$$= \frac{\gamma}{\pi} e^{ik\mu} \cdot 2\pi i \cdot \mathrm{Res}_{z=i\gamma} \frac{1}{(z-i\gamma)(z+i\gamma)} \cdot e^{ikz} = \frac{\gamma}{\pi} e^{ik\mu} \cdot 2\pi i \cdot \lim_{z\to i\gamma} \cancel{(z-i\gamma)} \frac{1}{\cancel{(z-i\gamma)}(z+i\gamma)} \cdot e^{ikz} =$$

$$= \frac{\gamma}{\pi} e^{ik\mu} \cdot 2\pi i \cdot \lim_{z\to i\gamma} \frac{e^{ikz}}{z+i\gamma} = \frac{\gamma}{\pi} e^{ik\mu} \cdot 2\pi i \cdot \frac{e^{-k\gamma}}{2i\gamma} = e^{k(i\mu-\gamma)}$$

---

3 Multivariate Zufallsvariablen

3.1 Transformation multivariater Zufallsvariablen

Um eine Wahrscheinlichkeitsdichte von den Argumenten $\vec{x} = x_1, x_2, \ldots$ auf die Argumente $\vec{y} = y_1, y_2, \ldots$ zu transformieren, verwende

$$\rho_{\vec{Y}}(\vec{y}) = \left|\frac{\partial(x_y, x_2, \ldots)}{\partial(y_1, y_2, \ldots)}\right| \cdot \rho_{\vec{X}}(\vec{x}) = \begin{vmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial y_1} & \frac{\partial x_1}{\partial y_2} & \cdots \\ \frac{\partial x_2}{\partial y_1} & \frac{\partial x_2}{\partial y_2} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} \cdot \rho_{\vec{X}}(\vec{x}) \tag{15}$$

Unter Umständen ist es einfacher die Ableitungen $\partial_{x_i} y_j$ statt $\partial_{y_i} x_j$ auszurechnen. Dafür kann der Zusammenhang

$$\left|\frac{\partial(x_y, x_2, \ldots)}{\partial(y_1, y_2, \ldots)}\right| = \frac{1}{\left|\frac{\partial(y_y, y_2, \ldots)}{\partial(x_1, x_2, \ldots)}\right|} \tag{16}$$

genutzt werden.

Beispiel

ÜB2 Aufgabe 4

3.2 Marginalisierung

Um eine Wahrscheinlichkeitsdichte mit mehreren Argumenten, z.B. $\rho(x, y, z, w)$, auf eine Wahrscheinlichkeitsdichte mit weniger Argumenten, z.B. $\rho(x, y)$, zu überführen, wird über die nicht interessierenden Argumente summiert/integriert.

$$\rho(x, y) = \int \mathrm{d}z\, \mathrm{d}w\, \rho(x, y, z, w) \tag{17}$$

4 Lagrange-Multiplikator

Die Methode der Lagrange-Multiplikatoren ermöglich es eine Funktion unter Nebenbedingungen zu minimieren/maximieren.

1. Zu minimierende Funktion $f(x_1, x_2, ..., x_N)$ und die M Nebenbedingung $g_i(x_1, x_2, ..., x_N) = 0$ (mit $i \in \{1, 2, ..., M\}$) aufstellen.

2. Lagrange-Funktion mit Lagrange-Multiplikator λ aufstellen

$$L(x_1, x_2, , ..., x_N, \lambda_1, \lambda_2, ..., \lambda_N) = f(x_1, x_2, ..., x_N) + \sum_{i=1}^{M} \lambda_i \cdot g_i(x, y, z, ...) \tag{18}$$

3. Gradienten von L bilden und gleich null setzen

$$\begin{pmatrix} \partial_{x_1} \\ \partial_{x_2} \\ \vdots \\ \partial_{x_N} \\ \partial_{\lambda_1} \\ \partial_{\lambda_2} \\ \vdots \\ \partial_{\lambda_M} \end{pmatrix} L(x_1, x_2, ..., x_N, \lambda_1, \lambda_2, ..., \lambda_M) \stackrel{!}{=} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \tag{19}$$

4. Resultierendes Gleichungssystem lösen

Beispiel

ges: Warscheinlichkeit P_i, die die Entropie unter den Nebenbedinungen der Normierung $\sum_i P_i - 1 = 0$ und dem Erwartungswert der Energie $\sum_i P_i E_i - E = 0$ extremalisiert.

Die Lagrange-Funktion ist

$$L = -k_B \sum_i P_i \ln P_i - \lambda_0 \left(\sum_i P_i - 1 \right) - \lambda_1 \left(\sum_i P_i E_i - E \right)$$

Extremalisiere $\vec{\nabla} L = \vec{0}$.

$$\frac{\partial L}{\partial P_i} = -k_B \left(\ln P_i + \cancel{P_i} \frac{1}{\cancel{P_i}} \right) - \lambda_0 - \lambda_1 E_i \stackrel{!}{=} 0$$

$$\Leftrightarrow P_i = e^{-\frac{1}{k_B}(\lambda_0 + \lambda_1 E_i) - 1} = e^{-\left(\frac{\lambda_0}{k_B} + 1\right)} \cdot e^{-\frac{\lambda_1}{k_B} E_i}$$

Betrachte die Nebenbedingung der Normierbarkeit

$$\sum_i P_i \stackrel{P_i}{=} \underbrace{e^{-\left(\frac{\lambda_0}{k_B} + 1\right)}}_{=:1/Z} \underbrace{\sum_i e^{-\frac{\lambda_1}{k_B} E_i}}_{=:Z} \stackrel{!}{=} 1$$

Somit ist P_i

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\lambda_1}{k_B} E_i}$$

Identifiziere den Lagrange-Multiplikator λ_1 über $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{T}$.

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V &= \frac{\partial}{\partial E}\left(-k_B \sum_i P_i \ln P_i\right)_V = \frac{\partial}{\partial E}\left(-k_B \sum_i P_i \ln\left(\frac{1}{Z} e^{-\frac{\lambda_1}{k_B} E_i}\right)\right)_V = \\
&= \frac{\partial}{\partial E}\left(-k_B \sum_i P_i \left(-\ln Z - \frac{\lambda_1}{k_B} E_i\right)\right)_V = \frac{\partial}{\partial E}\left(k_B \ln Z \sum_i P_i + \lambda_1 \sum_i P_i E_i\right)_V = \\
&= \frac{\partial}{\partial E}\left(k_B \ln Z + \lambda_1 E\right)_V = \lambda_1 \stackrel{!}{=} \frac{1}{T}
\end{aligned}$$

Somit ist die kanonische Zustandssumme

$$Z = \sum_i e^{-\frac{1}{k_B T} E_i} \equiv \sum_i e^{-\beta E_i}$$

---

5 Euler-Lagrange-Gleichung

Aus der Variationsrechnung folgt, dass

$$S = \int \mathrm{d}t\, L(t, q, \dot{q}) \qquad \Leftrightarrow \qquad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial L}{\partial q} = 0 \tag{20}$$

Herleitung

$$S[q, \dot{q}] = \int \mathrm{d}t\, L(t, q, \dot{q})$$

Angenommen q sind Lösungen, die S maximieren. Betrachte nun die Addition einer anderen Funktion η, multipliziert mit einem Faktor ε. Sie soll die Randbedingungen erfüllen $\eta(t_1) = \eta(t_2) = 0$, also, dass die Variation am Rand verschwindet und die variierte Funktion mit der unvariierten übereinstimmt.

$$\begin{aligned} q &\to q + \varepsilon\eta \\ \dot{q} &\to \dot{q} + \varepsilon\dot{\eta} \\ \Rightarrow S[q + \varepsilon\eta, \dot{q} + \varepsilon\dot{\eta}] &= \int \mathrm{d}t\, L(t, q + \varepsilon\eta, \dot{q} + \varepsilon\dot{\eta}) \end{aligned}$$

Da angenommen wird, dass q S maximiert, muss S_ε maximal werden, wenn ε null ist. D.h.

$$\begin{aligned} 0 \overset{!}{=} \left.\frac{\mathrm{d}S_\varepsilon}{\mathrm{d}\varepsilon}\right|_{\varepsilon=0} &= \int \mathrm{d}t \left.\frac{\mathrm{d}L(t, q + \varepsilon\eta, \dot{q} + \varepsilon\dot{\eta})}{\mathrm{d}\varepsilon}\right|_{\varepsilon=0} = \\ &= \int \mathrm{d}t \left(\frac{\partial L(t, q + \varepsilon\eta, \dot{q} + \varepsilon\dot{\eta})}{\partial(q + \varepsilon\eta)}\frac{\partial(q + \varepsilon\eta)}{\partial\varepsilon} + \frac{\partial L(t, q + \varepsilon\eta, \dot{q} + \varepsilon\dot{\eta})}{\partial(\dot{q} + \varepsilon\dot{\eta})}\frac{\partial(\dot{q} + \varepsilon\dot{\eta})}{\partial\varepsilon}\right) = \\ &= \int \mathrm{d}t \left(\frac{\partial L(t, q, \dot{q})}{\partial q}\eta + \frac{\partial L(t, q, \dot{q})}{\partial \dot{q}}\dot{\eta}\right) = \\ &= \int \mathrm{d}t \left[\frac{\partial L(t, q, \dot{q})}{\partial q}\eta + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial L(t, q, \dot{q})}{\partial \dot{q}}\eta\right) - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial L(t, q, \dot{q})}{\partial \dot{q}}\right)\eta\right] = \\ &= \int \mathrm{d}t \left[\left(\frac{\partial L}{\partial q} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}\right)\eta + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial L(t, q, \dot{q})}{\partial \dot{q}}\eta\right)\right] = \\ &= \int \mathrm{d}t \left(\frac{\partial L}{\partial q} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}\right)\eta + \underbrace{\left.\frac{\partial L(t, q, \dot{q})}{\partial \dot{q}}\eta\right|_{t_1}^{t_2}}_{=0,\ \text{da } \eta(t_1) = \eta(t_2) = 0} \end{aligned}$$

Damit diees Integral null wird, muss der Vorfaktor von η null werden, was die Euler-Lagrange-Gleichung ist.

$$\Leftrightarrow 0 = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial L}{\partial q}$$

6 Formeln Zustandssummen

6.1 Mikrokanonische Zustandssumme

$$\Omega = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{1}{N!} \int \mathrm{d}^3 q_1 \cdot \ldots \cdot \mathrm{d}^3 p_N \, \Theta\left(E - H(\{q_\alpha\}, \{p_\alpha\})\right) \tag{21}$$

wobei die Potenz $3N$ für ein Gas aus N ununterscheidbaren Teilchen in 3 Dimensionen gilt und wie folgt zustande kommt: $\gamma = \Delta^3 q_1 \Delta^3 p_1 \cdot \ldots \cdot \Delta^3 q_N \Delta^3 p_N = (2\pi\hbar)^3 \cdot \ldots \cdot (2\pi\hbar)^3 = (2\pi\hbar)^{3N}$.

Die Entropie ist definiert als

$$S = k_B \ln \Omega = -k_B \sum P_i \ln P_i = -k_B \langle \ln \rho \rangle \tag{22}$$

Herleitung

Betrachte eine vorgegebene Energie E, inklusive einer Unschärfe δE. Das Volumen, das diese alle Zustände zusammen im Phasenraum einnehmen wird als Γ bezeichnet. Das minimale Volumen eines Zustands wird durch das minimale Phasenraumvolumen γ abgeschätzt.

Für 1 Teilchen in einer Dimension ergibt sich für die beiden Größen:

$$\begin{aligned}
\Gamma &= \int_{E-\delta E \leq H \leq E} \mathrm{d}q \, \mathrm{d}p \equiv \int_{E-\delta E \leq H \leq E} \mathrm{d}\Gamma_{q,p} \\
\gamma &= \Delta q \cdot \Delta p = 2\pi\hbar \\
\Rightarrow \Omega &= \text{Anzahl aller möglichen Zustände} = \frac{\Gamma}{\gamma}
\end{aligned}$$

Für N Teilchen in drei Dimensionen muss zum einen das minimale Volumen im Phasenraum angepasst werden und Permutationen in Γ berücksichtigt werden.

$$\begin{aligned}
\gamma &= (\Delta q_1)^3 (\Delta p_1)^3 \cdot \ldots \cdot (\Delta q_N)^3 (\Delta p_N)^3 = (\Delta q \Delta p)^3 \cdot \ldots \cdot (\Delta q_N \Delta p_N) s = \\
&= (2\pi\hbar)^3 \cdot \ldots \cdot (2\pi\hbar)^3 = (2\pi\hbar)^{3N} \\
\Gamma &= \int_{E-\delta E \leq H \leq E} \mathrm{d}\Gamma_{q,p} = \int_{E-\delta E \leq H \leq E} \mathrm{d}^3 q_1 \, \mathrm{d}^3 p_1 \cdot \ldots \cdot \mathrm{d}^3 q_N \, \mathrm{d}^3 p_N
\end{aligned}$$

Bei Betrachtung identsicher Teilchen müssen Permutationen von Zuständen ignoriert werden, daher wird für Ω durch $N!$ geteilt.

$$\Rightarrow \Omega = \frac{1}{N!} \frac{\Gamma}{\gamma} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{1}{N!} \Gamma$$

6.1.1 Kombinatorik

Permutation
Die Anzahl der Permutationen von n unterschiedlichen Objekten ist

$$\# = n! \tag{23}$$

Die Anzahl der Permutation von n Objekten, wobei einige davon identisch sind ist

$$\# = \frac{n!}{t_1! \cdot t_2! \cdot ... \cdot t_n!} \tag{24}$$

dabei bezeichnet t_i wie viele Objekte es vom selben Typ gibt.

Beispiel
ges: Wie viele Permutationen hat das Wort MISSISSIPPI?

Es gibt 1 M, 2 P, 4 I und 4 S.
Somit ist $n = 1 + 2 + 4 + 4 = 11$.
Die Anzahl identischen Symbole ist: $t_1 = 1$, $t_2 = 2$, $t_3 = 4$, $t_4 = 4$.

$$\Rightarrow \frac{11!}{1! \cdot 2! \cdot 4! \cdot 4!} = 34650$$

Auswahl
Sei n die Grundmenge und k die Anzahl der Züge.

	mit Reihenfolge	ohne Reihenfolge
mit Zurücklegen	n^k	$\binom{n-1+k}{k}$
ohne Zurücklegen	$\frac{n!}{(n-k)!}$	$\binom{n}{k}$

Herleitung

- **Mit Reihenfolge, ohne Zurücklegen**
Ziehe k mal aus n möglichen Ereignissen. Ohne Zurücklegen, gibt es für die erste Ziehung n mögliche Ergebnisse, für die zweite Ziehung $n-1$, ..., und bei der k-ten Ziehung $n+1-k$. Somit gilt für die Zahl der möglichen Ausgänge des Zufallsexperiments

$$\# = n \cdot (n-1) \cdot ... \cdot (n-k+1) \overset{1}{=} n \cdot (n-1) \cdot ... \cdot (n-k+1) \cdot \frac{(n-k)!}{(n-k)!} =$$
$$= \frac{n!}{(n-k)!}$$

- **Ohne Reihenfolge, ohne Zurücklegen**
Gehe von dem Ergebnis mit Reihenfolge, ohne Zurücklegen aus. Dieses Ergebnis muss durch die

Anzahl der möglichne Permutationen geteilt werden, da hier nach der Reihenfolge differenziert wird ($\{1,2\} = \{2,1\}$ für $k = 2$, d.h. es muss durch 2 geteilt werden).

$$\# = \frac{n!}{(n-k)!}\frac{1}{k!} \equiv \binom{n}{k}$$

- **Mit Reihenfolge, mit Zurücklegen**

Beim Zurücklegen gibt es für jeden Zug n Möglichkeiten, d.h.

$$\underbrace{n \cdot n \cdot \ldots \cdot n}_{k \text{ mal}} = n^k$$

- **Mit Reihenfolge, mit Zurücklegen**

Transformiere das Problem auf das *stars and bars* Problem.
Jedes Ereignis, das gezogen werden kann, sei eine Box. Es gibt somit n Boxen.
Eine Ziehung wird durch einen Stern $\star$ repräsentiert. Es gibt somit k Sterne.
Eine Ziehung wird dann durch

$$\star\star\star|\star\star|\star|\ldots$$

repräsentiert. Hier wurde das Ereignis 1 3mal gezogen, das 2. Ereignis 2mal, das 3. einmal, etc.
Man benötigt $n-1$ Trennstriche, um die Boxen einzuteilen.
Suche nun alle Kombinationen von Sternen und Strichen.

$\boxed{\text{Variante 1}}$

Gesucht sind alle Permutationen von $n-1+k$ Elementen (Striche + Sterne), wobei es 2 Typen von Elementen gibt, die $n-1$-mal und k-mal vorkommen. Somit

$$\frac{(n-1+k)!}{(n-1)! \cdot k!} \equiv \frac{\tilde{n}!}{(\tilde{n}-k)! \cdot k!} = \binom{\tilde{n}}{k} = \binom{n-1+k}{k}$$

$\boxed{\text{Variante 2}}$

Ziehe aus den $n-1+k$ möglichen Positionen eines Sterns k mal bzw. für Striche $n-1$ mal (ohne Zurücklegen und Beachtung der Reihenfolge), d.h.

$$\binom{n-1+k}{n-1} \qquad \text{bzw.} \qquad \binom{n-1+k}{k}$$

Beispiel

ERGÄNZEN DNA

6.2 Kanonische Zustandssumme

Die kanonische Zustandssumme ist die Normierung der Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasenraum. Anschaulich summiert sie $e^{-\beta E_r}$ wobei r einen Mikrozustand und E_r die Energie dieses Mikrozustands bezeichnet.

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{1}{N!} \int \mathrm{d}\Gamma_{q,p} e^{-\beta H(\{q_\alpha\},\{p_\alpha\})} = \sum_r e^{-\beta E_r} \tag{25}$$

$$\rho(\{q_\alpha\},\{p_\alpha\}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H} \tag{26}$$

$$F = -\frac{\ln Z}{\beta} = \langle H \rangle - TS \tag{27}$$

$$\langle H \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \tag{28}$$

$$S = \frac{1}{T} \langle H \rangle + k_B \ln Z \tag{29}$$

Die freie Energie liefert wegen $\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu \mathrm{d}N$ Zusammenhänge zu V, T, μ

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S \tag{30}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -p \tag{31}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} = \mu \tag{32}$$

Herleitung

Zur Herleitung der kanonischen Zustandsdichte werden zunächst das betrachtete System, das Wärmebad und das Gesamtsystem beschrieben. Das betrachtete System habe die Energie E_1, das Volumen V_1 und die Teilchenzahl N_1, das Wärmebad E_2, V_2, N_2 und das Gesamtsystem $E = E_1 + E_2, V = V_1 + V_2, N = N_1 + N_2$.
Die Wahrscheinlichkeitsdichte das System in E_1 zu finden, ist

$$\rho(E_1) = \frac{(\text{\# Zustände s.d. } E_1 \text{ im betrachteten Sys.}) \cdot (\text{\# Zustände s.d. } E - E_1 \text{ im Wärmebad})}{\text{Alle möglichen Zustände bei beliebiger Energie}} \hat{=}$$
$$\hat{=} \frac{\Omega_1(E_1) \cdot \Omega_B(E - E_1)}{A}$$

Annahme: $E_1 \ll E_2$. Entwickle daher $\ln \Omega_B$ in E_1 um 0. Nutze den Logarithmus, weil so die Entropie wiedererkannt werden kann.

$$k_B \ln \Omega_B(E - E_1) = k_B \ln \Omega_B(E) + k_B \left.\frac{\mathrm{d} \ln \Omega_B(E - E_1)}{\mathrm{d}E_1}\right|_{E_1=0} \cdot (E_1 - 0) + \ldots =$$

$$= k_B \ln \Omega_B(E) + \underbrace{\frac{\mathrm{d}S_B(E_2)}{\mathrm{d}E_2}}_{=\frac{1}{T}} \cdot \left.\underbrace{\frac{\mathrm{d}E_2}{\mathrm{d}E_1}}_{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_1}(E-E_1)=-1}\right|_{E_1=0} \cdot E_1 + \ldots = S_B - \frac{1}{T} E_1 + \ldots$$

$$\overset{:k_B, e^{()}}{\Leftrightarrow} \Omega_B(E - E_1) = e^{\ln \Omega_B(E) - \frac{1}{k_B T} E_1} = \Omega_B(E) \cdot e^{-\beta E_1}$$

Einsetzen in die Wahrscheinlichkeitsdichte liefert:

$$\rho(E_1) = \frac{\Omega_1(E_1) \cdot \Omega_B(E) \cdot e^{-\beta E_1}}{A} \equiv \frac{\Omega_1(E_1) e^{-\beta E_1}}{A'}$$

Formuliere nun die Wahrscheinlichkeitsdichte bzgl. der Variablen des Phasenraums

$$\rho(\{q_\alpha\}, \{p_\alpha\}) = \rho(\{q_\alpha\}, \{p_\alpha\}|E_1) \cdot \rho(E_1) = \frac{1}{\cancel{\Omega_1(E_1)}} \cdot \frac{\cancel{\Omega_1(E_1)} e^{-\beta E_1}}{A'} = \frac{1}{A'} e^{\beta H(\{q_\alpha\},\{p_\alpha\})}$$

$$\overset{\int}{\Rightarrow} 1 = \frac{\int \mathrm{d}\Gamma_{q,p}}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} \frac{1}{A'} e^{\beta H(\{q_\alpha\},\{p_\alpha\})}$$

$$\Leftrightarrow Z \equiv A' = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{1}{N!} \int \mathrm{d}\Gamma_{q,p}\, e^{-\beta H} \qquad \blacksquare$$

....

• $\langle H \rangle$

Zeige den Ausdruck durch Ausrechnen

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \overset{\text{Kettenregel}}{=} \frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial \beta} \overset{Z}{=} \frac{1}{Z} \cdot \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{1}{N!} \int \mathrm{d}\Gamma_{q,p} (-H) e^{-\beta H} = -\langle H \rangle \qquad \blacksquare$$

....

•S

$$S = -k_B \langle \ln \rho \rangle = -k_B \int \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} \rho \ln \rho = -k_B \int \mathrm{d}\Gamma\, \rho \ln\left(\frac{1}{Z} e^{-\beta H}\right) = -k_B \int \mathrm{d}\Gamma\, \rho\,(-\ln Z - \beta H) =$$

$$= -k_B (-\langle Z \rangle - \beta \langle H \rangle) \overset{\beta = \frac{1}{k_B T}}{=} k_B \ln Z + \frac{1}{T} \underbrace{\langle H \rangle}_{=E}$$

....

•F

Stelle den für die Entropie gefundenen Zusammenhang so um, dass die freie Energie F identifiziert werden kann.

$$S = k_B \ln Z + \frac{1}{T} E$$

$$\Leftrightarrow -k_B T \ln Z = E - TS = F$$

$$\Rightarrow F = -k_B T \ln Z \qquad \blacksquare$$

6.3 Großkanonische Zustandssumme

$$Y(T,\mu,N) = \sum_{N=0}^{\infty} (e^{\beta\mu})^N \cdot Z(T,V,N) \equiv \sum_{N=0}^{\infty} z^N \cdot Z(T,V,N) \tag{33}$$

$$\rho(\{q_\alpha\},\{p_\alpha\},N) = \frac{1}{Y} e^{-\beta H + \beta\mu N} \tag{34}$$

$$J(T,V,\mu) = -\frac{1}{\beta}\ln Y = \langle H\rangle - TS - \mu\langle N\rangle = -pV \tag{35}$$

$$\langle N\rangle = z\frac{\partial}{\partial z}\ln Y \tag{36}$$

$$\langle H\rangle = -\left(\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Y\right)_{z,V} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Y + \mu N \tag{37}$$

$$S = \frac{1}{T}\langle H\rangle - \frac{\mu}{T}\langle N\rangle - \frac{1}{T}J \tag{38}$$

Das großkanonische Potential liefert wegen $\mathrm{d}J = -p\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T - N\mathrm{d}\mu$ Zusammenhänge zu p,S,N

$$\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -p \tag{39}$$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V,\mu} = -S \tag{40}$$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -N \tag{41}$$

Herleitung

Zur Herleitung der großkanonischen Zustandssumme werden zunächst, wie bei der Herleitung der kanonischen Zustandssumme, dem betrachteten System, Wärmebad + Teilchenreservoir und dem Gesamtsystem die Größen Energie, Volumen und Teilchenzahl zugeordnet.
Die Wahrscheinlichkeitsdichte das betrachtete System bei Energie E_1 und Teilchenzahl N_1 bei vorgegebener Temperatur, chemischem Potential und Gesamtvolumen ist, ebenfalls analog zum Ansatz der kanonischen Zustandssumme

$$\rho(E_1,N_1|T,\mu,V) = \frac{\Omega_1(E_1,N_1)\Omega_B(E-E_1,N-N_1)}{A}$$

Mache die Annahme, dass die Energie und Teilchenzahl des betrachteten Systems im Vergleich zum Wärmebad und Teilchenreservoir vernachlässigbar klein ist, also $E_1 \ll E$, $N_1 \ll N$. Entwickle daher $\ln\Omega_B(E-E_1,N-N_1)$ in E_1,N_1 um $(0,0)$. Nutze erneut den Logarithmus, um die Entropie wiedererkennen zu können.

$$k_B \ln \Omega_B(E-E_1, N-N_1) \approx k_B \ln \Omega_B(E,N) + k_B \left.\frac{\partial \ln \Omega_B(E_2,N_2)}{\partial E_1}\right|_0 E_1 + k_B \left.\frac{\partial \ln \Omega_B(E_2,N_2)}{\partial N_1}\right|_0 N_1 + \ldots =$$

$$= k_B \ln \Omega_B(E,N) + \frac{\partial S(E_2,N_2)}{\partial E_2}\frac{\partial E_2}{\partial E_1} E_1 + \frac{\partial S(E_2,N_2)}{\partial N_2}\frac{\partial N_2}{\partial N_1} + \ldots =$$

$$= k_B \ln \Omega_B(E,N) - \frac{1}{T}E_1 + \frac{\mu}{T}N_1 + \ldots$$

$$\overset{:k_B, e^{()}}{\Leftrightarrow} \Omega_B(E_2,N_2) \approx \Omega_B(E,N)\cdot e^{-\beta E_1 + \beta\mu N_1}$$

Einsetzen in die Wahrscheinlichkeitsdichte liefert:

$$\rho(E_1,N_1|T,\mu,V) = \frac{\Omega_1(E_1,N_1)\cdot\Omega_B(E,N)\cdot e^{-\beta E_1+\beta\mu N_1}}{A} \equiv \frac{\Omega_1(E_1,N_1)\cdot e^{-\beta E_1+\beta\mu N}}{A'}$$

Formuliere nun die Wahrscheinlichkeitsdichte bzgl. der Variablen des Phasenraums

$$\rho(\{q_\alpha,p_\alpha\}|T,\mu,V) = \rho(\{q_\alpha,p_\alpha\}|E_1,N_1,V)\cdot\rho(E_1,N_1|T,\mu,V) =$$

$$= \frac{1}{\cancel{\Omega_1(E_1,N_1)}}\cdot\frac{\cancel{\Omega_1(E_1,N_1)}\cdot e^{-\beta E_1+\beta\mu N}}{A'}$$

Normierung liefert die Normierungskonstante, die als großkanonische Zustandssumme bezeichnet wird.

$$1 \overset{!}{=} \sum_{N_1=0}^{\infty}\int \frac{\mathrm{d}\Gamma_{q,p}}{(2\pi\hbar)^{3N}\cdot N_1!}\frac{e^{-\beta H+\beta\mu N_1}}{A'} = \frac{1}{A'}\sum_{N_1=0}^{\infty}\underbrace{e^{\beta\mu N_1}}_{\equiv z^{N_1}}\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}\cdot N_1!}\int \mathrm{d}\Gamma_{q,p}\, e^{-\beta H} =$$

$$= \frac{1}{A'}\sum_{N_1=0}^{\infty} z^{N_1}\cdot Z(T,V,N_1)$$

$$\Leftrightarrow Y \equiv A' = \sum_{N_1=0}^{\infty} z^{N_1}\cdot Z(T,V,N_1) \qquad \blacksquare$$

....

• $\langle N\rangle$

$$\langle N\rangle = \sum_N \int \frac{\mathrm{d}\Gamma_{q,p}}{(2\pi\hbar)^{3N}\cdot N!}\rho(\{q_\alpha,p_\alpha\})\cdot N = \sum_N\int\frac{\mathrm{d}\Gamma_{q,p}}{(2\pi\hbar)^{3N}\cdot N!}\frac{1}{Y}\underbrace{e^{-\beta H+\beta\mu N}}_{=e^{-\beta H}\cdot z^N}\cdot N =$$

$$= \frac{1}{Y}\sum_N z^N\cdot Z\cdot N = \frac{1}{Y}z\frac{\partial}{\partial z}Y = z\frac{\partial}{\partial z}\ln Y \qquad \blacksquare$$

....

• $\langle H\rangle$

$$\langle H\rangle = \sum_N \int \frac{\mathrm{d}\Gamma_{q,p}}{(2\pi\hbar)^{3N}\cdot N!}\rho(\{q_\alpha,p_\alpha\})\cdot H = \sum_N\int\frac{\mathrm{d}\Gamma_{q,p}}{(2\pi\hbar)^{3N}\cdot N!}\frac{1}{Y}\underbrace{e^{-\beta H+\beta\mu N}}_{=e^{-\beta H}\cdot z^N}\cdot H =$$

$$= \frac{1}{Y}\sum_N z^N\cdot H\int\frac{\mathrm{d}\Gamma_{q,p}}{(2\pi\hbar)^{3N}\cdot N!}e^{-\beta H} = \frac{1}{Y}\sum_N z^N\int\frac{\mathrm{d}\Gamma_{q,p}}{(2\pi\hbar)^{3N}\cdot N!}\left(-\frac{\partial}{\partial\beta}e^{-\beta H}\right)_{z,V} =$$

$$= -\frac{1}{Y}\frac{\partial}{\partial\beta}Y = -\frac{\partial}{\partial\beta}(\ln Y)_{z,V}$$

•S
Benutze den Trick, nur die Wahrscheinlichkeitsdichte im Logarithmus einzusetzen. So können nämlich ganz einfach die Erwartungswerte wiedererkannt werden.

$$
\begin{aligned}
S &= -k_B \langle \ln\rho \rangle = -k_B \sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{\mathrm{d}\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3N}\cdot N!}\, \rho \cdot \underbrace{\ln\left(\frac{1}{Y} e^{-\beta H+\beta\mu N}\right)}_{-\ln Y-\beta H+\beta\mu N} = \\
&= -k_B \Big(-\ln Y - \underbrace{\beta}_{\frac{1}{k_B T}} \langle H \rangle + \beta\mu \langle N \rangle \Big) = \\
&= k_B \ln Y + \frac{1}{T} \langle H \rangle - \frac{\mu}{T} \langle N \rangle
\end{aligned}
$$

•J

$$
\begin{aligned}
TS &= k_B T \ln Y + \langle H \rangle - \mu \langle N \rangle \\
\Leftrightarrow -k_B T \ln Y &= \langle H \rangle - TS - \mu \langle N \rangle = J \\
\Rightarrow J &= -k_B T \ln Y \qquad \blacksquare
\end{aligned}
$$

7 Ideales Quantengas

Ein ideales Fermionen- bzw. Bose-Gas hat die mittlere Besetzungszahl, in Abhängigkeit der Energie ε_k

$$f_{\text{FD}}(\varepsilon_k) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1} \tag{42}$$

$$f_{\text{BE}}(\varepsilon_k) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1} \tag{43}$$

Für die Gesamtzahl der Teilchen im System und die Gesamtenergie gilt dann

$$N = \sum_{\alpha} \langle n_\alpha \rangle \to \int \mathrm{d}a\, f(a) \langle n_a \rangle \tag{44}$$

$$E = \sum_{\alpha} \varepsilon \langle n_\alpha \rangle \to \int \mathrm{d}a\, \varepsilon f(a) \langle n_a \rangle \tag{45}$$

$$\tag{46}$$

Es ergibt sich das thermodynamische Potential

$$J = \sigma g_s k_B T \sum_{\vec{k}} \ln(1 - \sigma z e^{-\beta\varepsilon}) \tag{47}$$

7.1 Fermionengas

Für ein Gas aus N nicht wechselwirkenden Fermionen gilt die Fermi-Dirac-Verteilung

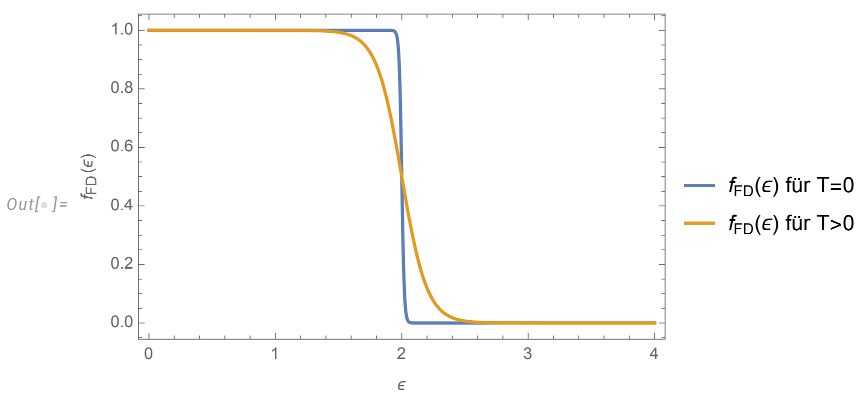

Abbildung 1: Fermi-Dirac-Verteilung für $T = 0$ und $T > 0$

7.1.1 $T = 0$

Die Zustände sind bis zu einer bestimmten Energie, der Fermi-Energie E_F, besetzt.
Die Gesamtteilchenzahl und -energie sind

$$N = g_s \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4}{3} \pi p_F^3 \tag{48}$$

$$E = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \tag{49}$$

Herleitung

Für die Gesamtteilchenzahl muss für jeden Impuls $\vec{p}$, der betragsmäßig kleiner als der Fermi-Impuls ist ein Zustand (mal Entartungsgrad g_s) gezählt werden, d.h.

$$\begin{aligned} N &= g_s \sum_{|\vec{p}|<p_F} 1 = g_s \int \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \mathrm{d}^3p = g_s \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{p_F} \mathrm{d}p\, p^2 \int \mathrm{d}\Omega = \\ &= g_s \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 4\pi \cdot \frac{p_F^3}{3} \end{aligned}$$

Für die Gesamtenergie muss über alle Energien bis zur Fermi-Energie (mal Entartungsgrad) summiert werden, d.h.

$$\begin{aligned} E &= g_s \sum_{\varepsilon_{\vec{k}}<\varepsilon_F} \varepsilon_{\vec{k}} = g_s \sum_{p<p_F} \frac{p^2}{2m} = g_s \cdot \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p\, \frac{p^2}{2m} = \\ &= g_s \cdot \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 4\pi \cdot \frac{1}{2m} \cdot \int_0^{p_F} \mathrm{d}p\, p^2 \cdot p^2 = g_s \cdot \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 4\pi \cdot \frac{1}{2m} \cdot \frac{p_F^5}{5} = \\ &= 3N \cdot \frac{1}{2m} \cdot \frac{p_F^2}{5} = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \end{aligned}$$

7.1.2 $T > 0$

Für die Gesamtteilchen und -energie ergibt sich analog zum $T = 0$ Fall

$$\begin{aligned} N &= g_s \frac{V}{\lambda^3} \cdot f_{3/2}(z) \overset{\text{Sommerfeld}}{\approx} g_s \frac{V}{\lambda^3} \cdot \frac{4}{3} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\mu}{k_B T}\right)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2 + \ldots\right) \\ E &= \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left(1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \ldots\right) \end{aligned}$$

mit der Fermi-Dirac-Funktion f_ν.

Der Druck des Fermionengases (ergibt sich aus $pV = \frac{2}{3}E$) ist für $T = 0$ nicht verschwindend!

$$p = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \varepsilon_F \left(1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \ldots\right) \tag{50}$$

7.2 Bose-Gas

Betrachte ein Gas aus nicht wechselwirkenden Bosonen bei niedrigen Temperaturen. Für die Gesamtteilchenzahl

$$N = g_s \frac{z}{1-z} + g_s \frac{V}{\lambda(T)^3} h_{3/2}(z) \overset{T \text{ groß}}{\approx} g_s \frac{V}{\lambda(T)^3} h_{3/2}(z) \tag{51}$$

mit der Bose-Einstein-Funktion h_ν.

Aus der Bose-Einstein-Verteilung folgt, dass für den Grundzustand $\varepsilon = 0$

$$\mu \le 0 \qquad \Rightarrow \qquad 0 < z \le 1 \tag{52}$$

gelten muss.

7.2.1 Bose-Einstein-Kondensation

Unterschreitet die Temperatur bzw. das Volumen eines Bose-Gases aus N Teilchen die kritische Temperatur T_c bzw. v_c

$$T_c = \frac{h^2}{2\pi m k_B} \cdot \left(\frac{1}{g_s v \zeta(3/2)} \right)^{2/3} \tag{53}$$

$$v_c = \frac{\lambda(T)^3}{g_s \zeta(3/2)} \tag{54}$$

so weist der Grundzustand $\varepsilon = 0$ eine makroskopische Besetzung auf.

Motivation

Betrachte ein System mit N Teilchen.
Für die angeregten Teilchen gilt

$$N_{\text{angeregt}} = g_s \frac{V}{\lambda(T)^3} h_{3/2}(z)$$

Die Funktion $h_{3/2}(z)$ ist eine monoton steigende Funktion. Bei größer werdenden z, muss also das T, das in der thermischen Wellenlänge vorkommt, kleiner werden, damit die Teilchenzahl konstant bliebt. Da z maximal 1 werden kann, gibt es eine korrespondierende "minimale" kritische Temperatur T_c. Für $T < T_c$ sinkt also die Besetzung der angeregten Zustände

$$N_{\text{angeregt}} = g_s \frac{V}{\lambda(T_c)^3} h_{3/2}(1)$$

Umstellen liefert

$$T_c = \frac{h^2}{2\pi m k_B} \cdot \left(\frac{1}{g_s v \zeta(3/2)} \right)^{2/3} \tag{55}$$

Denkbar ist auch, dass die Temperatur konstant gehalten und das Volumen verändert wird.

Der Druck ist für $T < T_c$ konstant (in Abh. vom Volumen)

$$p_c = g_s \frac{k_B T}{\lambda(T)^3} \zeta(5/2) \tag{56}$$

Damit folgt mit $-pV = -\frac{2}{3}E$ für die Energie

$$E \propto T^{5/2} \tag{57}$$

womit für die spezifische Wärmekapazität

$$C_v \propto T^{3/2} \tag{58}$$

7.3 Photonengas

Betrachte ein Photonengas in einem festen Volumen V und der Temperatur T.
Da Photonen von den Wänden emittiert und absorbiert werden können, wird N nicht als konstant betrachtet.
Es gilt die Dispersionsrelation

$$\omega = ck \tag{59}$$

Somit folgt (aus der kanonischen Zustandsdichte $Z = \sum_{\{n_{\vec{k}}^{\lambda}\}} e^{-\beta \sum_{\vec{k},\lambda} \varepsilon_{\vec{k}} n_{\vec{k}}^{\lambda}}$, ohne Beachtung von N)

$$F = -\frac{4}{3}\frac{\sigma}{c} V T^4 \tag{60}$$

$$S = \frac{16}{3}\frac{\sigma}{c} V T s \tag{61}$$

$$p = \frac{4}{3}\frac{\sigma}{c} T^4 \tag{62}$$

$$E = 4\frac{\sigma}{c} V T^4 \tag{63}$$

$$C_V = 16\frac{\sigma}{c} V T^3 \tag{64}$$

7.4 Spektrale Energiedichte

Die spektrale Energiedichte wird durch das Planck'sche Strahlungsgesetz

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \tag{65}$$

beschrieben, die im Grenzfall $\hbar\omega \gg k_B T$ bzw. $\hbar\omega \ll k_B T$ in das Rayleigh-Jeans bzw. Wien'sche Gesetz

$$u(\omega, T) \approx \frac{1}{\pi^2 c^3} k_B T \omega^2 \tag{66}$$

$$u(\omega, T) \approx \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\beta\hbar\omega} \tag{67}$$

übergeht.

7.5 Phononen

Betrachte einen Festkörper mit $3N$ Atomen.
Deren Position ist durch die Position des Gitterpunkts $\bar{x}_i$ und die Auslenkung davon q_i gegeben.

$$x_i = \bar{x}_i + q_i \tag{68}$$

Es gibt, entsprechend der Freiheitsgrade, $3N$ Moden, das sind Schwingungsmuster, bei denen jedes Teilchen dieselbe Schwingungsfrequenz ω und eine feste Phasenbeziehung zu den anderen Teilchen hat.

7.5.1 Einstein-Modell

Im Einstein-Modell für die Zustandsdichte der Normalmoden

$$Z(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E) \tag{69}$$

verwendet. Es gibt also eine feste Frequenz, mit der die Atome um ihren Gitterpunkt oszillieren können.

7.5.2 Debye-Modell

Betrachte einen Festkörper mit dem Volumen $V = L^3$.
Das Debye-Modell geht von der linearen Dispersionsrelation

$$\omega = c_s \cdot k \tag{70}$$

aus.

Es ergibt sich die Zustandsdichte der Normalmoden und daraus durch $\int_0^{k_D} \mathrm{d}^3k\, Z(k)$ die Debye-Frequenz

$$Z(\omega) = \frac{3}{2}\frac{V}{\pi^2 c^3}\omega^2 \Theta(-\omega + \omega_D) \tag{71}$$

$$\omega_D = c_s \sqrt[3]{\frac{N}{V} 6\pi^2} \tag{72}$$

Die Energie und korrekte Wärmekapazität ergibt sich zu

$$E = 3Nk_BT \cdot D\left(\frac{T_D}{T}\right) \approx \begin{cases} 3k_BTN\frac{\pi^4}{5}\left(\frac{T}{T_D}\right)^3, & T \ll T_D \\ 3k_BTN\left[1 - \frac{3}{8}\left(\frac{T_D}{T}\right) + \ldots\right], & T \gg T_D \end{cases} \tag{73}$$

$$\Rightarrow C_V = \begin{cases} 12k_BN\frac{\pi^4}{5}\left(\frac{T}{T_D}\right)^3, & T \ll T_D \\ 3k_BN\left(1 - \frac{1}{20}\left(\frac{T_D}{T}\right)^2 + \ldots\right), & T \gg T_D \end{cases} \tag{74}$$

mit der Debye-Funktion $D(\tau) = \frac{3}{\tau^3}\int_0^\tau \frac{x^3}{e^x - 1}$.

8 Magnetische Eigenschaften von Materie

Die Suszeptibilitäten

$$\chi_x = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial m}{\partial B}\right)_x \equiv \frac{\partial M}{\partial B} \tag{75}$$

beschreiben die Reaktion des thermodynamischen Systems (Magnetisierung M) auf äußere Parameter (Magnetfeld).

Anhang

$$\int_0^\infty \mathrm{d}E\, \beta \cdot E^n \cdot e^{-\beta E} = \frac{1}{\beta^n} \int_0^\infty \mathrm{d}t\, t^n e^{-t} = \frac{1}{\beta^n} \Gamma(1+n) = \frac{1}{\beta^n} n! \tag{76}$$

Binomialkoeffizient

$$\binom{n}{k} = \frac{n!}{(n-k)! \cdot k!} \tag{77}$$

Stirling-Formel

$$\ln n! \approx n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n) \tag{78}$$

Zusammenhang Kreisfrequenz, Wellenzahl

$$\omega = ck \tag{79}$$

Gamma-Funktion

$$\begin{aligned} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) &= \sqrt{\pi} \\ \Gamma(x) &= (x-1)! \\ \Rightarrow \Gamma(x+1) &= x\Gamma(x) \end{aligned}$$

d-dimensionales Raumwinkelelement

$$\Omega_N = \frac{2\pi^{N/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \tag{80}$$

Geometrische Reihe

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \tag{81}$$

$$\sum_{n=0}^{N} x^n = \frac{1-x^{N+1}}{1-x} \tag{82}$$

9 Stichwortverzeichnis

Begriff	Erklärung
Austauschwechselwirkung, quantenmechanische	Phänomen, dass ein nicht-wechselwirkendes Quantengas bereits zu Korrekturen in der thermischen Zustandsgleichung des klassischen idealen Gases führt
Bayes, Theorem von	$$P(X \cap Y) \equiv P(X\vert Y) \cdot P(Y) = P(Y\vert X) \cdot P(X)$$
bedingte Wahrscheinlichkeit	Wahrscheinlichkeit $$P(X\vert Y)$$ des Ereignisses X, unter der Bedingung, dass das Ereignis Y bereits eingetreten ist.
Bernoulli-Experiment	Zufallsexperiment mit zwei möglichen Ausgängen
Bernoulli-Zahlen	Zahlen B_i, die durch die Formel $$\frac{x}{e^x - 1} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{B_k}{k!} x^k$$ definiert sind. Sie tauchen in der Euler-MacLaurin-Formel auf, die bei der Berechnung des zweiatomigen idealen Gases verwendet wird.
Besetzungsdarstellung	Beschreibung eines Mikrozustands durch die Angabe der Zahlen $$\{n_{\vec{k}}^{S_z}\} = \{n_{\vec{k}_1}^{-S}, n_{\vec{k}_1}^{-S+1}, ..., n_{\vec{k}_1}^{+S}, n_{\vec{k}_2}^{-S}, ...\}$$
Binomialverteilung	Verteilung, die bei der n-fachen Wiederholung eines Bernoulli-Experimentes auftritt $$B(n,p,k) = \binom{n}{k} p^k (1-p)^{n-k}$$ mit der Wahrscheinlichkeit eines Ereignisses $0 \leq p \leq 1$ und die Anzahl der zum Ereignis gehörigen Erfolge $k = 0, 1, ..., n$.
Bohr-van-Leeuwen-Theorem	Bezeichnet den Umstand, dass der Diamagnetismus ohne die quantenmechanischen Eigenschaften von elementaren Ringströmen nicht erklärt werden kann

Boltzmann-Konstante	Konstante, die die Entropie mit der mikrokanonischen Zustandssumme Ω verknüpft $$S = k_B \ln \Omega$$ Sie beträgt $$k_B = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}$$
Bose-Einstein-Kondensation	Effekt, dass der Grundzustand eines Bosonengases unterhalb der kritischen Temperatur T_c eine makroskopische Besetzungszahl aufweist
Bose-Einstein-Statistik	Beschreibt die quantenmechanische Statistik eines Systems ununterscheidbarer, nicht wechselwirkender Bosonen mittels der mittleren Besetzungszahl $$f_{\mathrm{BE}}(\varepsilon_k) = \frac{1}{\frac{1}{z}e^{\beta\varepsilon_k} - 1}$$
charakteristische Funktion	Fourier-Transformierte der Wahrscheinlichkeitsdichte $$G(k) = \langle e^{ikx} \rangle = \int \mathrm{d}x\, e^{ikx} \rho(x)$$
chemisches Potential	Änderung der Energie pro zugeführtem Teilchen $$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V}$$
Clusterentwicklung	Visualisierung der Terme der kanonischen Zustandssumme realer Gase durch Diagramme
Debye-Funktion	Funktion, die bei der Berechnung der Energie der Gitterschwingungen im Debye-Modell auftaucht $$D(\tau) = \frac{3}{\tau^3} \int_0^\tau \mathrm{d}x\, \frac{x^3}{e^x - 1}$$ mit $x = \beta\hbar\omega$.
Debye-Modell	Modell zur Beschreibung der Gitterschwingungen eines Festkörpers, das quantisierte Moden und eine lineare Dispersionsrelation $\omega = c_s k$ annimmt. Liefert korrekte Beschreibung der Wärmekapazität im Niedrig- und Hochtemperaturlimes.

Debye-Temperatur	Charakteristische Größe, die den Übergangsbereich vom klassischen zum quantenmechanischen Verhalten der Wärmekapazität beschreibt $$T_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$$
Diamagnetismus	Fall negativer Suszeptibilität $$\chi < 0$$ Die Magnetisierung führt zu einem Feld, die der Änderung entgegenwirkt.
diskrete Zufallsvariable	Zufallsvariable X mit diskreten Realisierungen, z.B. $1, 2, 3, 4, 5, 6$.
Einstein-Modell	Modell zur Beschreibung der Gitterschwingungen in einem Festkörper, das für die Schwingungsfrequenzen der Atome in einem Festkörper eine mittlere Frequenz ω_E annimmt. $$Z(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E)$$ Hat keine guten Übereinstimmungen mit dem Experiment für kleine Temperaturen.
elementares Ereignis	einzelnes, nicht weiter zerlegbares Ergebnis eines Zufallsexperiments
elementares Ergebnis	siehe elementares Ereignis
Entropie	mittlere fehlende Information $$S := -k \langle \ln \rho \rangle_\rho = -k \int \mathrm{d}x\, \rho(x) \ln \rho(x) = = -k \sum_i P_i \ln(P_i) = k_\mathrm{B} \ln(\Omega)$$
Ergebnismenge	Menge Ω aller möglichen Ausgänge eines Zufallsexperiments
erzeugende Funktion der Momente	Falls alle Momente existieren, gilt $$G(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle$$

Euler-MacLaurin-Formel	Formel zur Berechnung einer Summe von Funktionswerten durch dessen Ableitungen und Bernoulli-Zahlen $\sum_{n=a}^{b} f(n) = \int_a^b \mathrm{d}n\, f(n) + \frac{1}{2}\left[f(a) + f(b)\right] + \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j \frac{B_{2j}}{(2j)!}\left[f^{(2j-1)}(a) - f^{(2j-1)}(b)\right]$ Taucht bei der Berechnung der kanonischen Zustandssumem des zweiatomigen idealen Gases im Rotationsterm Z_{rot} auf.
Fermi-Dirac-Statistik	Beschreibt die quantenmechanische Statistik eines Systems ununterscheidbarer, nicht wechselwirkender Fermionen mittels der mittleren Besetzungszahl $f_{\text{FD}}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}$
Fermi-Energie	Höchste durch ein System von Fermionen besetzte Energie bei $T = 0$ $\varepsilon_F = \mu(T = 0)$
Fermi-Impuls	Der zur Fermi-Energie ε_F gehörige Impuls $p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F}$
Fermi-Kante	Sprung der mittleren Besetzungszahl von Fermionen $f_{FD}(\varepsilon_p)$ bei der Fermi-Energie $\varepsilon_F = \mu(T = 0)$
Fermi-Oberfläche	Fläche im Impulsraum, die durch $\frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} = \mu(T = 0)$ definiert ist
Fermi-See	Fermionische Zustände mit $\varepsilon_p < \mu(T = 0)$
Fermi-Temperatur	$T_F := \frac{\varepsilon_F}{k_B}$

Fugazität	$$z := e^{\beta\mu}$$ Taucht in der großkanonischen Zustandssumme Y als z^N auf.
Gauß-Verteilung	Verteilung mit der kontinuierlichen Wahrscheinlichkeitsdichte $$\rho(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$ mit Mittelwert μ und Standardabweichung σ.
Gesetz der großen Zahlen	$$\frac{\sqrt{\mathrm{Var}(Z)}}{\langle Z\rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$ mit $Z = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} X_i$, wobei X_i unabhängige Zufallsvariablen sind.
Gleichverteilung	Wahrscheinlichkeitsverteilung, bei der alle Realisierungen gleich wahrscheinlich sind. Die Wahrscheinlichkeitsdichte dieser Verteilung ist konstant und für eine Zufallsvariable X mit $x \in (a,b)$ $$\rho = \frac{1}{b-a}$$
Gleichverteilungssatz	Auf jeden Freiheitsgrad, der quadratisch in die Hamilton-Funktion eingeht, entfällt im Mittel die Energie $\frac{1}{2}k_BT$
großkanonisches Ensemble	System, das im thermischen Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur T **und** einem Teilchenreservoir steht $$E \neq \text{konst.}$$ $$V = \text{konst.}$$ $$N \neq \text{konst.}$$
Heisenberg-Modell	- Modell zur Beschreibung der magnetischen Eigenschaften eines Festkörpers.

	- Es macht die Annahme, dass die Wechselwirkungsenergie zwischen den magnetischen Momenten der Teilchen im Gittermodell durch $$\hat{H}_{\text{Heisenberg}} = -\frac{1}{2}\sum_{i,j} J_{ij}\hat{\vec{S}}_i\hat{\vec{S}}_j$$ beschrieben werden kann.
kanonische Zustandssumme	Normierung der Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasenraum eines kanonischen Ensembles $$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}}\frac{1}{N!}\int \mathrm{d}\Gamma_{q,p}\, e^{-\beta H(\{q_\alpha\},\{p_\alpha\})}$$
kanonisches Ensemble	System, das im thermischen Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur T steht, d.h. $$E \neq \text{konst.}$$ $$V = \text{konst.}$$ $$N = \text{konst.}$$
Kolmogorov-Axiome	Axiome der Wahrscheinlichkeitstheorie 1. Für alle Ereignisse A in der Borel-Menge B ist die Wahrscheinlichkeit positiv $$P(A) \geq 0$$ 2. Das sichere Ereignis hat die Wahrscheinlichkeit eins $$P(\Omega) = 1$$ 3. Für alle paarweise verschiedenen Ereignisse A_i $(i = 1, 2, ..., n)$ ohne Schnitt $A_i \cap A_j = \varnothing$ gilt $$P(\cup_i A_i) = \sum_i P(A_i)$$
kontinuierliche Zufallsvariable	Variable, dessen Realisierungen durch ein Intervall auf den reellen Zahlen beschrieben werden können
Korrelation	Normierte Kovarianz $$\mathrm{Cor}(X,Y) = \frac{\mathrm{Cov(X,Y)}}{\sigma_X \cdot \sigma_Y}$$

Kovarianz	$$\mathrm{Cov}(X,Y) = \langle (x - \langle x \rangle)(y - \langle y \rangle) \rangle = = \int \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,(x - \langle x \rangle)(y - \langle y \rangle) \cdot \rho(x,y)$$
kummulative Wahrscheinlichkeit	Wahrscheinlichkeit, dass eine Zufallsvariable einen Wert kleiner oder gleich einem Schwellenwert λ annimmt $(-\infty < x \leq \lambda)$ $$P(x \leq \lambda)$$
Kumulanten	Koeffizienten κ_n der Taylor-Reihe vom Logarithmus der charakteristischen Funktion $$\ln G(k) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} \kappa_n$$
Landau Diamagnetismus	Resultat, dass die magnetische Suszeptibilität eines Gases aus geladenen quantenmechanischen Teilchen im Magnetfeld negativ wird. Für die Teilchenenergien werden dabei die Landau-Niveaus verwendet.
Landau-Niveaus	Energieeigenwerte eines geladenen Teilchens im äußeren Magnetfeld als Funktion von k_z und n $$E = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$$
Magnetisierung	Magnetisches Moment bezogen auf das Volumen $$\vec{M} = \frac{\vec{m}}{V}$$
Marginalisierung	Prozess, bei der eine multivariate Wahrscheinlichkeitsverteilung über eine Teilmenge der Variablen integriert bzw. summiert wird, um die Wahrscheinlichkeitsverteilung der verbleibenden Variablen zu erhalten $$\tilde{\rho}(x_1) = \int \mathrm{d}x_2 \cdot \ldots \cdot \mathrm{d}x_n\,\rho(x_1, \ldots, x_n)$$
mikrokanonische Zustandssumme	Anzahl Ω aller möglichen Mikrozustände

	Nimmt für ein klassisches ideales Gas die Form $$\Omega = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}}\frac{1}{N!}\Gamma(E,V)$$
mikrokanonisches Ensemble	Isoliertes System ohne WW mit der Umgebung, d.h. $$\text{E} = \text{konst.}$$ $$\text{V} = \text{konst.}$$ $$\text{N} = \text{konst.}$$
minimale Subtsitution	Substitution, um die Wechselwir- kung eines geladenen Teilchens mit einem B-Feld zu beschreiben $$\hat{p} \to \hat{p} - q\vec{A}$$ Der Hamilton-Operator wird dann $$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{p} - q\vec{A})^2$$
mittleres Schwankungsquadrat	siehe Varianz
Normalverteilung	siehe Gauß-Verteilung
Pauli-Paramagnetismus	Fall positiver magnetischer Suszeptibilität $$\chi > 0$$ Kann als Folge der Ausrichtung der elementaren magnetischen Momente im Material (Elektronen) verstanden werden.
Pauli-Prinzip	Zwei identische Fermionen können nicht im selben Zustand sein
Phononen	quantisierte Normalmode der Gitterschwingungen eines Festkörpers, die als Quasiteilchen interpretiert wird. Da die Besetzungszahl quasi beliebig ist, handelt es sich um ein Boson. Es hat die Energie und den Impuls $$E = \hbar\omega$$ $$p = \hbar k$$

Plancksche Strahlungsgesetz	Beschreibt die spektrale Energiedichte eines Hohlraumstrahlers, d.h. eines Photonengases $$u(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$
Poisson-Verteilung	Beschreibt die Wahrscheinlichkeit in einem zeitlichen/räumlichen Intervall k Ereignisse zu beobachten, wenn λ Ereignisse in diesem Intervall erwartet werden. $$P(k, \lambda) = \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda}$$
Quantile	Schwellenwert x_a für eine bestimmte kummulative Wahrscheinlichkeit α, der wie folgt definiert ist $$P(x < x_a) = \int_{-\infty}^{x_a} \mathrm{d}x\, \rho(x) \stackrel{!}{=} \alpha$$
Quasiteilchen	Anregung, die Teilcheneigenschaften aufweist. Beispielsweise können die $3N$ Normalmoden eines Festkörpers als Teilchen mit Frequenz ω und Masse m interpretiert werden.
Rayleigh-Jeans, Gesetz von	Approximation des Planck'schen Strahlungsgesetzes für $\hbar\omega \ll k_B T$ $$u(\omega, T) \approx \frac{1}{\pi^2 c^3} k_B T \omega^2$$ Stimmt nur für kleine Frequenzen mit dem Experiment überein.
relative Entropie	$$S(\rho_1, \rho_2) = -k \int \mathrm{d}x\, \rho_1(x) \cdot \ln\left(\frac{\rho_1(x)}{\rho_2(x)}\right)$$ Sie erfüllt die Eigenschaft $S(\rho_1, \rho_2) \leq 0$.
Satz von der totalen Wahrscheinlichkeit	$$P(Y) = \sum_i P(Y\|X_i) \cdot P(X_i)$$ wobei die Mengen der einzelnen Ergebnisse disjunkt, d.h. $X_i \neq X_j$ sein müssen und die Ergebnismenge durch $\Omega = \cup_i X_i$ gegeben sein muss.
Sommerfeld-Methode	Näherungsmethdoe zur Beschreibung der Gesamtteilchenzahl eines Fermionengases für $T > 0$
Sommerfeld-Modell	Modell, zur Beschreibung von Valenzelektronen in Metallen.

	Es modelliert die Valenzelektronen als freies Elektronengas. Liefert gute Übereinstimmungen mit dem Experiment für die Wärmekapazität.
Standardabweichung	Wurzel der Varianz $$\sigma_X = \sqrt{\mathrm{Var}(X)}$$
Stefan-Boltzmann Gesetz	Beschreibt die Energie eines Photonengases in einem Volumen V und der Temperatur T $$E = 4\frac{\sigma}{c}VT^4$$
Stefan-Boltzmann-Konstante	$$\sigma = \frac{\pi^2}{60}\frac{k_B^4}{c^2\hbar^3}$$ Taucht bei der Behandlung des Phononengases in der freien Energie auf
Ultraviolettkatastrophe	Tatsache, dass die Energiedichte, die durch das Rayleigh-Jeans-Gesetz beschrieben wird, für $\omega \to \infty$ divergiert
Varianz	Erwartungswert der quadratischen Abweichung $$\mathrm{Var}(X) = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$$ Sie ist ein Maß für die Streuung einer Verteilung um den Mittelwert.
verallgemeinerte Kräfte	$$\left\langle \frac{\partial H}{\partial a_i} \right\rangle$$ Geben den Zusammenhang zwischen der Energieänderung und der Änderung äußerer Parameter an $$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S + \sum_i \langle \frac{\partial H}{\partial a_i} \rangle \mathrm{d}a_i$$
Virialtheorem	$$2\langle T \rangle = \langle \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial V}{\partial x_\alpha} x_\alpha \rangle$$

Wahrscheinlichkeitsdichte	Ableitung der kummulativen Wahrscheinlichkeit $$\rho(x) = \frac{\mathrm{d}P(x<\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}\bigg\|_{\lambda=x}$$
Wellenlänge, thermische	$$\lambda(T) = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$ Taucht als Faktor in der kanonischen Zustandssumme eines idealen Gases aus N Teilchen in 3 Dimensionen auf. $$Z = \frac{V^N}{N!}\frac{1}{\lambda^{3N}}$$
Wiensches Gesetz	Approximation des Planck'schen Strahlungsgesetzes für $\hbar\omega \gg k_B T$ $$u(\omega,T) \approx \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\omega^3 e^{-\beta\hbar\omega}$$ Stimmt nur für große Frequenzen mit dem Experiment überein.
Wiensches Verschiebungsgesetz	Beschreibt die Abhängigkeit der Kreisfrequenz, bei der das Planck'sche Strahlungsgesetz sein Maximum hat, von der Temperatur $$\hbar\omega_{\mathrm{max}} = 2,82...k_B T$$
zentraler Grenzwertsatz	Die Summe N unabhängiger Zufallszahlen liefert im Limes großen N's eine bis auf Korrekturen $1/N$ normalverteilte Zufallszahl, falls die Kumulanten der einzelnen Verteilungen existieren.
Zufallsexperiment	Experiment mit zufälligem Ausgang $\omega \in \Omega$. Dabei bezeichnet ω ein elementares Ergebnis und Ω die Menge aller möglichen Ausgänge bzw. Ergebnismenge
Zufallsvorgang	siehe Zufallsexperiment