

Theoretische Physik VI: Statistische Physik

613348

12. August 2025

Inhaltsverzeichnis

1 Wiederholung Thermodynamik	3
1.1 Guggenheim-Schema, Fundamentalrelationen und Maxwell-Relationen	3
1.2 Fundamentalrelation aus kalorischer und thermischer Zustandsgleichung	4
1.3 Legendre-Transformation	5
2 Mathematik	6
2.1 Residuensatz	6
2.2 Multivariate Zufallsvariablen	7
2.2.1 Transformation multivariater Zufallsvariablen	7
2.2.2 Marginalisierung	7
2.3 Lagrange-Multiplikator	9
2.4 Euler-Lagrange-Gleichung	10
3 Ensembles	11
3.1 Mikrokanonisches Ensemble	11
3.1.1 Kombinatorik	13
3.2 Kanonisches Ensemble	17
3.3 Großkanonisches Ensemble	19
4 Ideales Quantengas	22
4.1 Fermionengas	24
4.1.1 $T = 0$	24
4.1.2 $T > 0$	25
4.2 Bose-Gas	26
4.2.1 Bose-Einstein-Kondensation	26
4.2.2 Photonengas und spektrale Energiedichte	28
4.2.3 Phononen, Einstein- und Debye-Modell	30
5 Magnetische Eigenschaften von Materie	32
6 Stichwortverzeichnis	34

Anschauliche Übersicht

Die statistische Physik liefert den theoretischen Unterbau der phänomenologischen Thermodynamik. Sie erklärt nämlich, wie die Mikrozustände (= Zustände, die durch die Orts- und Impulskoordinaten aller Teilchen definiert sind), mit dem Makrozustand (= Zustand, der durch Temperatur, Druck, Volumen, etc. definiert ist) des Systems, zusammenhängen.

Dieser Zusammenhang zwischen Mikro- und Makrozustand wird über die **Ergodenhypothese** hergestellt, die besagt, dass der Ensemblemittelwert gleich dem Zeitmittelwert ist

$$\begin{aligned}\langle A \rangle_{\text{Ensemble}} &= \int d\Gamma \rho(\{q_\alpha\}, \{p_\alpha\}) \cdot A(\{q_\alpha\}, \{p_\alpha\}) \stackrel{!}{=} \\ &\stackrel{!}{=} \langle A \rangle_{\text{Zeit}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t dt' A(\{q_\alpha(t')\}, \{p_\alpha(t')\}).\end{aligned}\quad (1)$$

Um den Ensemblemittelwert bestimmen zu können, müssen zunächst die Mikrozustände abzählbar gemacht werden. Da Orte q_α und Impulse p_α alle möglichen reellen Zahlen annehmen können, würde dies unendlich viele Zustände bedeuten. Dies wird umgangen, indem ein endliches Phasenraumvolumen $d\Gamma = \prod_\alpha dq_\alpha \cdot dp_\alpha$ festgelegt wird.

Damit kann ein Ausdruck für die Wahrscheinlichkeitsdichte von mikrokanonischem, kanonischem und großkanonischem Ensemble aufgestellt und daraus Ensemble-, also der Zeitmittelwert messbarer Größen bestimmt werden. Diese Resultate können vielzählige physikalische Systeme modellieren.

Anschauliche Resultate der statistischen Physik sind

- die reproduzierten Formeln der phänomenologischen Thermodynamik (ideales Gas, van-der-Waals-Gas, barometrische Höhenformel, etc.)
- das Energiespektrum eines schwarzen Körpers
- die Wärmekapazität von Metallen (Sommerfeld-Modell)
- die Wärmekapazität von Festkörpern (Debye-Modell)
- die Bose-Einstein-Kondensation

1 Wiederholung Thermodynamik

1.1 Guggenheim-Schema, Fundamentalrelationen und Maxwell-Relationen

p	H	S
G	☒	U
T	F	V

Die Fundamentalrelationen ergeben sich mittels Guggenheim-Schema

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = S dT - p dV \quad (2)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT = -p dV - S dT \quad (3)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT = V dp - S dT \quad (4)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS = V dp + T dS \quad (5)$$

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.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (9)$$

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:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial S} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right)_V &= \frac{\partial}{\partial S} (-p) = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \stackrel{!}{=} \frac{\partial}{\partial V} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right)_S = \frac{\partial}{\partial V} T = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ \Rightarrow -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V &= \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \end{aligned}$$

1.2 Fundamentalrelation aus kalorischer und thermischer Zustandsgleichung

Die thermische und kalorische Zustandsgleichung sind

$$p = p(T, V, N) \quad (10)$$

$$E = E(T, V, N) \quad (11)$$

Beispiel

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

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

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV$$

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

$$\begin{aligned} dS &= \frac{3}{2}k_B N \frac{1}{U} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV \\ \xrightarrow{f} S &= \frac{3}{2}k_B N \ln U + f(V) \end{aligned}$$

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.

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

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

$$\Rightarrow f(V) = Nk_B \ln V + C$$

Einsetzen in $S(U, V)$ liefert schließlich

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

1.3 Legendre-Transformation

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

$$g(p) = f(x) - \frac{df}{dx} \cdot x \quad (12)$$

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

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

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

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

$$\begin{aligned} dU(S, V, N) &= TdS - pdV + \mu dN \\ \Rightarrow dF(V, T, N) &= dU - d(TS) \\ &= -SdT - dV + \mu dN \\ \xrightarrow{\text{ }} F &= U - TS \end{aligned}$$

Beispiel

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

$$\begin{aligned} p_1 &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \stackrel{\text{GGH}}{=} T \\ \Rightarrow F &= U - T \cdot S \end{aligned}$$

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

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

2 Mathematik

2.1 Residuensatz

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

$$f(z) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n (z - z_0)^n = \dots + \frac{a_{n-2}}{(z - z_0)^2} + \frac{a_{-1}}{z - z_0} + a_0 + a_1(z - z_0) + a_2(z - z_0)^2 + \dots \quad (13)$$

Der Residuensatz lautet

$$\oint_C dz f(z) = 2\pi i \cdot \sum_i \text{Res}_{z=z_i} f(z) \quad (14)$$

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

$$\text{Res}_{z=z_i} f(z) = \lim_{z \rightarrow z_i} (z - z_i) \cdot f(z) \quad (15)$$

Beispiel

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

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 zurückslägt. Wende den Residuensatz für die von der Kurve eingeschlossenen Pole an. Bestimme schließlich noch das Residuum mittels Gl. (15) und fasse zusammen.

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\gamma}{\pi} \frac{1}{(x-\mu)^2 + \gamma^2} \cdot e^{ikx} \stackrel{u=x-\mu}{=} \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} du \frac{\gamma}{u^2 + \gamma^2} \cdot e^{ik(u+\mu)} = \\ &= \frac{\gamma}{\pi} e^{ik\mu} \lim_{R \rightarrow \infty} \oint_C dz \frac{1}{z^2 + \gamma^2} \cdot e^{ikz} = \frac{\gamma}{\pi} e^{ik\mu} \lim_{R \rightarrow \infty} \oint_C dz \frac{1}{(z - i\gamma)(z + i\gamma)} \cdot e^{ikz} = \\ &= \frac{\gamma}{\pi} e^{ik\mu} \cdot 2\pi i \cdot \text{Res}_{z=i\gamma} \frac{1}{(z - i\gamma)(z + i\gamma)} \cdot e^{ikz} = \frac{\gamma}{\pi} e^{ik\mu} \cdot 2\pi i \cdot \lim_{z \rightarrow i\gamma} \frac{e^{ikz}}{(z - i\gamma)(z + i\gamma)} \cdot e^{ikz} = \\ &= \frac{\gamma}{\pi} e^{ik\mu} \cdot 2\pi i \cdot \lim_{z \rightarrow i\gamma} \frac{e^{ikz}}{z + i\gamma} = \frac{\gamma}{\pi} e^{ik\mu} \cdot 2\pi i \cdot \frac{e^{-k\gamma}}{2i\gamma} = e^{k(i\mu - \gamma)} \end{aligned}$$

2.2 Multivariate Zufallsvariablen

2.2.1 Transformation multivariater Zufallsvariablen

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

$$\rho_{\vec{Y}}(\vec{y}) = \left| \frac{\partial(x_y, x_2, \dots)}{\partial(y_1, y_2, \dots)} \right| \cdot \rho_{\vec{X}}(\vec{x}) = \begin{vmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial y_1} & \frac{\partial x_1}{\partial y_2} & \dots \\ \frac{\partial x_2}{\partial y_1} & \frac{\partial x_2}{\partial y_2} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} \cdot \rho_{\vec{X}}(\vec{x}) \quad (16)$$

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

$$\left| \frac{\partial(x_y, x_2, \dots)}{\partial(y_1, y_2, \dots)} \right| = \frac{1}{\left| \frac{\partial(y_y, y_2, \dots)}{\partial(x_1, x_2, \dots)} \right|} \quad (17)$$

genutzt werden.

Beispiel

geg: 2 Gleichverteilte Variablen X_1, X_2 auf $[0; 1]$, d.h. $\rho(x_1, x_2) = \rho(x_1) \cdot \rho(x_2) = 1 \cdot 1$
ges: $\rho(y_1, y_2)$ mit $Y_1 = \sqrt{-2 \ln X_2} \cos(2\pi X_1)$, $Y_2 = \sqrt{-2 \ln X_2} \sin(2\pi X_1)$,

Bestimme der Einfachheit halber die Transformationsmatrix $\frac{1}{\left| \frac{\partial(Y_1, Y_2)}{\partial(X_1, X_2)} \right|}$

$$\begin{aligned} \left| \frac{\partial(Y_1, Y_2)}{\partial(X_1, X_2)} \right| &= \begin{vmatrix} \frac{\partial Y_1}{\partial X_1} & \frac{\partial Y_1}{\partial X_2} \\ \frac{\partial Y_2}{\partial X_1} & \frac{\partial Y_2}{\partial X_2} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -\sqrt{-2 \ln X_2} \cdot \sin(2\pi X_1) \cdot 2\pi & -\frac{1}{X_2 \sqrt{-2 \ln X_2}} \cos(2\pi X_1) \\ \sqrt{-2 \ln X_2} \cdot \cos(2\pi X_1) \cdot 2\pi & -\frac{1}{X_2 \sqrt{-2 \ln X_2}} \cdot \sin(2\pi X_1) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{+\sqrt{-2 \ln X_2} \cdot \sin^2(2\pi X_1) \cdot 2\pi}{\sqrt{-2 \ln X_2} X_2} - \left(-\frac{\sqrt{-2 \ln X_2} \cdot \cos^2(2\pi X_1) \cdot 2\pi}{\sqrt{-2 \ln X_2} X_2} \right) = \frac{2\pi}{X_2} \end{aligned}$$

Drücke nun X_2 durch Y_1, Y_2 aus. Addiere dafür Y_1^2 und Y_2^2 :

$$\begin{aligned} Y_1^2 + Y_2^2 &= -2 \ln X_2 (\sin^2(2\pi X_1) + \cos^2(2\pi X_2)) = -2 \ln X_2 \\ \Leftrightarrow X_2 &= e^{-\frac{1}{2}(Y_1^2 + Y_2^2)} \end{aligned}$$

Somit ist die Wahrscheinlichkeitsdichte in den neuen Koordinaten

$$\tilde{\rho}(Y_1, Y_2) = \frac{1}{\left| \frac{\partial(Y_1, Y_2)}{\partial(X_1, X_2)} \right|} \cdot \rho(X_1, X_2) = \frac{1}{\frac{2\pi}{X_2}} \cdot 1 = \frac{1}{2\pi} e^{-\frac{1}{2}(Y_1^2 + Y_2^2)}$$

2.2.2 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.

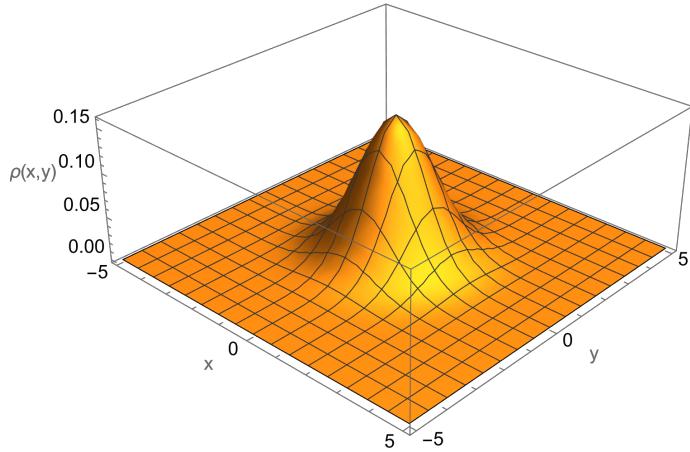
$$\rho(x, y) = \int dz dw \rho(x, y, z, w) \quad (18)$$

Beispiel

geg: Die Wahrscheinlichkeitsdichte eines harmonischen Oszillators in 2d lässt sich berechnen zu
 $\rho(x, y, p_x, p_y) = \frac{1}{Z} \cdot e^{-\beta H(x, y, p_x, p_y)} = \frac{1}{\hbar^2 \omega^2 \beta^2} \cdot e^{-\beta [\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2) + \frac{1}{2} m \omega^2 (x^2 + y^2)]}$

ges: $\rho(x, y)$

$$\begin{aligned}
 \rho(x, y) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x dp_y \rho(x, y, p_x, p_y) = \\
 &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \hbar^2 \omega^2 \beta^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x dp_y e^{-\beta [\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2) + \frac{1}{2} m \omega^2 (x^2 + y^2)]} = \\
 &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \cdot \hbar^2 \omega^2 \beta^2 \cdot e^{-\beta \frac{1}{2} m \omega^2 (x^2 + y^2)} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x dp_y e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2)} = \\
 &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \cdot \hbar^2 \omega^2 \beta^2 \cdot e^{-\beta \frac{1}{2} m \omega^2 (x^2 + y^2)} \left(\sqrt{\frac{\pi}{\frac{\beta}{2m}}} \right)^2 = \frac{2m\pi\hbar^2\omega^2\beta}{(2\pi\hbar)^2} \cdot e^{-\beta \frac{1}{2} m \omega^2 (x^2 + y^2)} = \\
 &= \frac{m\omega^2\beta}{2\pi} \cdot e^{-\beta \frac{1}{2} m \omega^2 (x^2 + y^2)}
 \end{aligned}$$



2.3 Lagrange-Multiplikator

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

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

$$L(x_1, x_2, \dots, x_N, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_M) = f(x_1, x_2, \dots, x_N) + \sum_{i=1}^M \lambda_i \cdot g_i(x, y, z, \dots) \quad (19)$$

3. Gradienten von L bilden und gleich null setzen

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial L}{\partial x_1} \\ \frac{\partial L}{\partial x_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial L}{\partial x_N} \\ \frac{\partial L}{\partial \lambda_1} \\ \frac{\partial L}{\partial \lambda_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial L}{\partial \lambda_M} \end{pmatrix} \stackrel{!}{=} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (20)$$

4. Resultierendes Gleichungssystem lösen

Beispiel

ges: Wahrscheinlichkeit P_i , die die Entropie unter den Nebenbedingungen 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 $\vec{\nabla} L = \vec{0}$.

$$\begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial P_i} &= -k_B \left(\ln P_i + \cancel{P_i} \frac{1}{\cancel{P_i}} \right) - \lambda_0 - \lambda_1 E_i \stackrel{!}{=} 0 \\ \Leftrightarrow P_i &= e^{-\frac{1}{k_B}(\lambda_0 + \lambda_1 E_i) - 1} = e^{-\left(\frac{\lambda_0}{k_B} + 1\right)} \cdot e^{-\frac{\lambda_1}{k_B} E_i} \end{aligned}$$

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 ERGÄNZEN

2.4 Euler-Lagrange-Gleichung

Aus der Variationsrechnung folgt, dass

$$S = \int dt L(t, q, \dot{q}) \quad \Leftrightarrow \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial L}{\partial q} = 0 \quad (21)$$

Herleitung

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

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 unvariierter übereinstimmt.

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

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

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

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

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

3 Ensembles

- Das **mikrokanonische Ensemble** ist abgeschlossen, d.h. Energie E , Volumen V und Teilchenzahl N ist konstant.
- Das **kanonische Ensemble** steht hingegen mit einem Wärmebad in Kontakt, d.h. Temperatur T , Volumen V und Teilchenzahl N sind konstant.
- Das **großkanonische Ensemble** steht sowohl mit einem Wärmebad als auch einem Teilchenreservoir in Kontakt, d.h. Temperatur T , Volumen V und chemisches Potential μ sind konstant.

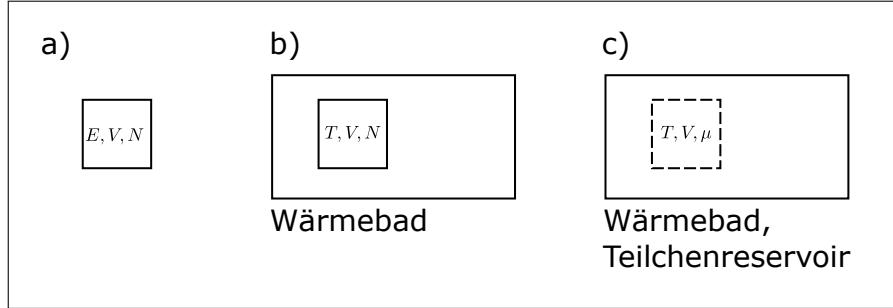


Abbildung 1: a) Mikrokanonisches Ensemble; b) Kanonisches Ensemble; c) Großkanonisches Ensemble

3.1 Mikrokanonisches Ensemble

Die mikrokanonische (mk) Zustandssumme Ω ist die Normierung der Wahrscheinlichkeitsdichte im mk. Ensemble. Da jeder Mikrozustand gleich wahrscheinlich sein soll, ist die Wahrscheinlichkeitsdichte gleichverteilt. Ω entspricht daher der Anzahl aller möglichen und unterscheidbaren mk. Zuständen.

$$\Omega = \frac{1}{\gamma} \int d\Gamma \Theta(E - H(\{q_\alpha\}, \{p_\alpha\})) = \quad (22)$$

$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{1}{N!} \int d^3q_1 \cdot \dots \cdot d^3p_N \Theta(E - H(\{q_\alpha\}, \{p_\alpha\})) \quad (23)$$

$$\rho = \frac{1}{\Omega} \quad (24)$$

$$S := k_B \ln \Omega = -k_B \sum P_i \ln P_i = -k_B \langle \ln \rho \rangle \quad (25)$$

Der grüne Ausdruck gilt für ein 3d Gas aus N ununterscheidbaren Teilchen.

Die Entropie liefert wegen $TdS = dE + pdV - \mu dN$ die Zusammenhänge

$$T = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}}$$

$$p = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N}$$

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:

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

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

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

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

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

3.1.1 Kombinatorik

Permutation

Die Anzahl der Permutationen von n unterschiedlichen Objekten ist

$$\# = n! \quad (26)$$

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

$$\# = \frac{n!}{t_1! \cdot t_2! \cdot \dots \cdot t_n!} \quad (27)$$

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

$$\begin{aligned} \# &= n \cdot (n - 1) \cdot \dots \cdot (n - k + 1) \stackrel{1}{=} n \cdot (n - 1) \cdot \dots \cdot (n - k + 1) \cdot \frac{(n - k)!}{(n - k)!} = \\ &= \frac{n!}{(n - k)!} \end{aligned}$$

• Ohne Reihenfolge, ohne Zurücklegen

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

Anzahl der möglichen 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).

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

- **Mit Reihenfolge, mit Zurücklegen**

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

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

- **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 $*$ repräsentiert. Es gibt somit k Sterne.

Eine Ziehung wird dann durch

$$* * * | * * | * | \dots$$

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.

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

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

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.

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

Beispiel: Einfaches Modell eines Festkörpers

geg: Ein Festkörper aus N Teilchen habe die Gesamtenergie E . Jeder Freiheitsgrad eines Teilchens kann durch beliebig viele Energiepakete ε angeregt werden oder im nicht angeregten Zustand die Energie 0 tragen. Somit gibt es $m = E/\varepsilon$ auf die Freiheitsgrade zu verteilende Energiepakete.

a) ges: Mikrokanonische Zustandssumme Ω

Gesucht ist also die Anzahl aller möglichen Auteilungen der m Energiepakete auf die $3N$ Freiheitsgrade. Das Problem lässt sich auf das *stars and bars* Problem zurückführen. D.h. man interpretiert die $3N$ Freiheitsgrade als Boxen und die m Energiepakete als Sterne, die auf die Boxen verteilt werden.

Suche also alle möglichen Permutationen der m Sterne und $3N - 1$ Trennwände der Boxen.

$$\Rightarrow \Omega = \frac{(3N - 1 + m)!}{(3N - 1)! \cdot m!}$$

b) ges: Kalorische Zustandsgleichung $E(T, V, N)$

Bestimme zunächst die Entropie

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega = k_B \ln \left(\frac{(3N - 1 + m)!}{(3N - 1)! \cdot m!} \right) = k_B [\ln((3N - 1 + m)!) - \ln((3N - 1)!) - \ln(m!)] = \\ &\stackrel{\text{Stirling}}{\approx} k_B \left[(3N - 1 + m) \ln(3N - 1 + m) - \cancel{(3N - 1 + m)} - (3N - 1) \ln(3N - 1) + \right. \\ &\quad \left. + \cancel{(3N - 1)} - m \ln m + \cancel{m!} \right] = \\ &= k_B [(3N - 1 + m) \ln(3N - 1 + m) - (3N - 1) \ln(3N - 1) - m \ln m] = \\ &\stackrel{m}{=} k_B \left[\left(3N - 1 + \frac{E}{\varepsilon} \right) \ln \left(3N - 1 + \frac{E}{\varepsilon} \right) - (3N - 1) \ln(3N - 1) - \frac{E}{\varepsilon} \ln \frac{E}{\varepsilon} \right] \end{aligned}$$

Verwende nun $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}$ und stelle nach E um.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} &= k_B \left[\frac{1}{\varepsilon} \ln \left(3N - 1 + \frac{E}{\varepsilon} \right) + \left(3N - 1 + \frac{E}{\varepsilon} \right) \frac{1}{(3N - 1 + \frac{E}{\varepsilon})} \frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon} \ln \frac{E}{\varepsilon} - \frac{E}{\varepsilon} \frac{1}{\varepsilon} \frac{1}{\varepsilon} \right] = \\ &= \frac{k_B}{\varepsilon} \ln \left(\frac{3N - 1 + \frac{E}{\varepsilon}}{\frac{E}{\varepsilon}} \right) \stackrel{!}{=} \frac{1}{T} \\ \Leftrightarrow e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} &= \frac{3N - 1 + \frac{E}{\varepsilon}}{\frac{E}{\varepsilon}} = \frac{(3N - 1)\varepsilon}{E} + 1 \Leftrightarrow E = \frac{(3N - 1)\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) - 1} \end{aligned}$$

c) ges: Wärmekapazität

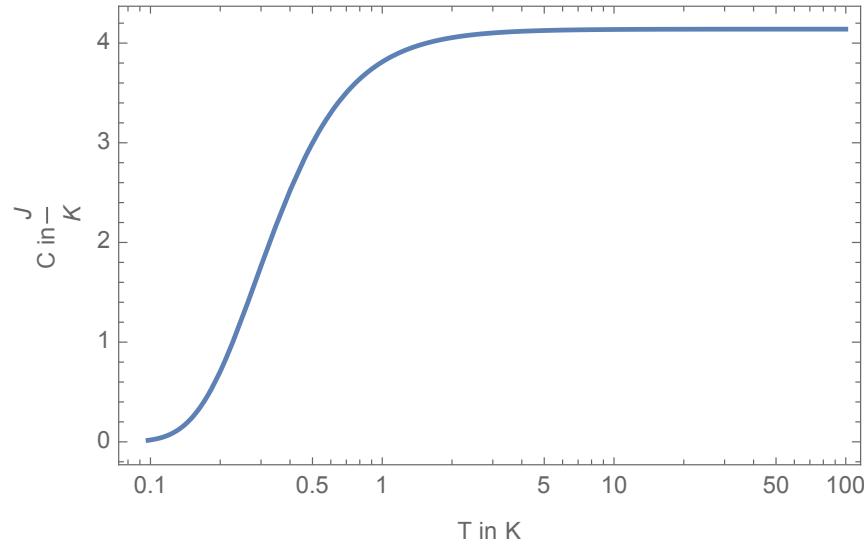
Die Wärmekapazität ist das Verhältnis aus Wärme und Temperaturdifferenz.

$$C := \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = \dots = \frac{(3N - 1)\varepsilon^2}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)^2 k_B} \frac{1}{T^2} \exp \frac{\varepsilon}{k_B T}$$

Die Limes-Betrachtung liefert

$$\lim_{T \rightarrow 0} C = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C = k_B(3N - 1) \approx 3k_B N$$



Die Wärme, die benötigt wird, um einen kalten Festkörper um z.B. $1C$ zu erwärmen ist also geringer als die Wärme, um einen warmen Festkörper um dieselbe Temperaturdifferenz zu erwärmen. Denn die Joule pro Kelvin nehmen zu.

Sie kann errechnet werden über

$$Q = \int_{Q(T_1)}^{Q(T_2)} dQ = \int_{T_1}^{T_2} C(T) dT = E(T_2) - E(T_1).$$

3.2 Kanonisches Ensemble

Die kanonische Zustandssumme Z ist die Normierung der Wahrscheinlichkeitsdichte ρ im kanonischen Ensemble.

Im folgenden sei r ein Mikrozustand und E_r die Energie dieses Zustands.

Für ein 3d Gas aus N ununterscheidbaren Teilchen gilt der grüne Ausdruck.

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{1}{N!} \int d\Gamma_{q,p} e^{-\beta H(\{q_\alpha\}, \{p_\alpha\})} \quad (28)$$

$$\rho(\{q_\alpha\}, \{p_\alpha\}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H} \quad (29)$$

$$F = -\frac{\ln Z}{\beta} = \langle H \rangle - TS \quad (30)$$

$$\langle H \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (31)$$

$$S = \frac{1}{T} \langle H \rangle + k_B \ln Z \quad (32)$$

Die freie Energie F liefert wegen $dF = -SdT - pdV + \mu dN$ Zusammenhänge zu S, p, μ

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = -S \quad (33)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = -p \quad (34)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = \mu \quad (35)$$

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 des Systems in E_1 zu finden, ist

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

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.

$$\begin{aligned} k_B \ln \Omega_B(E - E_1) &= k_B \ln \Omega_B(E) + k_B \left. \frac{d \ln \Omega_B(E - E_1)}{d E_1} \right|_{E_1=0} \cdot (E_1 - 0) + \dots = \\ &= k_B \ln \Omega_B(E) + \underbrace{\frac{d S_B(E_2)}{d E_2}}_{= \frac{1}{T}} \cdot \underbrace{\left. \frac{d E_2}{d E_1} \right|_{E_1=0}}_{\frac{d}{d E_1}(E-E_1)=-1} \cdot E_1 + \dots = S_B - \frac{1}{T} E_1 + \dots \\ \stackrel{k_B, e^0}{\Leftrightarrow} \Omega_B(E - E_1) &= e^{\ln \Omega_B(E) - \frac{1}{k_B T} E_1} = \Omega_B(E) \cdot e^{-\beta E_1} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \rho(\{q_\alpha\}, \{p_\alpha\}) &= \rho(\{q_\alpha\}, \{p_\alpha\}|E_1) \cdot \rho(E_1) = \frac{1}{\Omega_1(E_1)} \cdot \frac{\Omega_1(E_1) e^{-\beta E_1}}{A'} = \frac{1}{A'} e^{\beta H(\{q_\alpha\}, \{p_\alpha\})} \\ \stackrel{\int}{\Rightarrow} 1 &= \frac{\int d\Gamma_{q,p}}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} \frac{1}{A'} e^{\beta H(\{q_\alpha\}, \{p_\alpha\})} \\ \Leftrightarrow Z \equiv A' &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{1}{N!} \int d\Gamma_{q,p} e^{-\beta H} \quad \blacksquare \end{aligned}$$

• $\langle H \rangle$

Zeige den Ausdruck durch Ausrechnen

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

• S

$$\begin{aligned} S &= -k_B \langle \ln \rho \rangle = -k_B \int \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!} \rho \ln \rho = -k_B \int d\Gamma \rho \ln \left(\frac{1}{Z} e^{-\beta H} \right) = -k_B \int d\Gamma \rho (-\ln Z - \beta H) = \\ &= -k_B (-\langle Z \rangle - \beta \langle H \rangle) \stackrel{\beta = \frac{1}{k_B T}}{=} k_B \ln Z + \underbrace{\frac{1}{T} \langle H \rangle}_{= E} \end{aligned}$$

• F

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

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln Z + \frac{1}{T} E \\ \Leftrightarrow -k_B T \ln Z &= E - TS = F \\ \Rightarrow F &= -k_B T \ln Z \quad \blacksquare \end{aligned}$$

3.3 Großkanonisches Ensemble

Die großkanonische (gk) Zustandssumme Y ist die Normierung der Wahrscheinlichkeitsdichte im gk. Ensemble ρ .

$$Y(T, \mu, N) = \sum_{N=0}^{\infty} (e^{\beta\mu})^N \cdot Z(T, V, N) \equiv \sum_{N=0}^{\infty} z^N \cdot Z(T, V, N) \quad (36)$$

$$\rho(\{q_\alpha\}, \{p_\alpha\}, N) = \frac{1}{Y} e^{-\beta H + \beta \mu N} \quad (37)$$

$$J(T, V, \mu) = -\frac{1}{\beta} \ln Y = \langle H \rangle - TS - \mu \langle N \rangle = -pV \quad (38)$$

$$\langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \ln Y \quad (39)$$

$$\langle H \rangle = -\left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Y \right)_{z,V} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Y + \mu N \quad (40)$$

$$S = \frac{1}{T} \langle H \rangle - \frac{\mu}{T} \langle N \rangle - \frac{1}{T} J \quad (41)$$

Das großkanonische Potential J liefert wegen $dJ = -pdV - SdT - Nd\mu$ Zusammenhänge zu p, S, N

$$\left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T,\mu} = -p \quad (42)$$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V,\mu} = -S \quad (43)$$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T,V} = -N \quad (44)$$

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.

$$\begin{aligned}
k_B \ln \Omega_B(E - E_1, N - N_1) &\approx k_B \ln \Omega_B(E, N) + k_B \frac{\partial \ln \Omega_B(E_2, N_2)}{\partial E_1} \Big|_0 E_1 + k_B \frac{\partial \ln \Omega_B(E_2, N_2)}{\partial N_1} \Big|_0 N_1 + \dots = \\
&= k_B \ln \Omega_B(E, N) + \frac{\partial S(E_2, N_2)}{\partial E_2} \frac{\partial E_2}{\partial E_1} E_1 + \frac{\partial S(E_2, N_2)}{\partial N_2} \frac{\partial N_2}{\partial N_1} + \dots = \\
&= k_B \ln \Omega_B(E, N) - \frac{1}{T} E_1 + \frac{\mu}{T} N_1 + \dots \\
\Leftrightarrow^{k_B, e^0} \Omega_B(E_2, N_2) &\approx \Omega_B(E, N) \cdot e^{-\beta E_1 + \beta \mu N_1}
\end{aligned}$$

Einsetzen in die Wahrscheinlichkeitsdichte liefert:

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

Formuliere nun die Wahrscheinlichkeitsdichte bzgl. der Variablen des Phasenraums

$$\begin{aligned}
\rho(\{q_\alpha, p_\alpha\} | T, \mu, V) &= \rho(\{q_\alpha, p_\alpha\} | E_1, N_1, V) \cdot \rho(E_1, N_1 | T, \mu, V) = \\
&= \frac{1}{\Omega_1(E_1, N_1)} \cdot \frac{\Omega_1(E_1, N_1) \cdot e^{-\beta E_1 + \beta \mu N_1}}{A'}
\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
1 &\stackrel{!}{=} \sum_{N_1=0}^{\infty} \int \frac{d\Gamma_{q,p}}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N_1!} \frac{e^{-\beta H + \beta \mu N_1}}{A'} = \frac{1}{A'} \sum_{N_1=0}^{\infty} \underbrace{e^{\beta \mu N_1}}_{\equiv z^{N_1}} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N_1!} \int d\Gamma_{q,p} e^{-\beta H} = \\
&= \frac{1}{A'} \sum_{N_1=0}^{\infty} z^{N_1} \cdot Z(T, V, N_1) \\
\Leftrightarrow Y &\equiv A' = \sum_{N_1=0}^{\infty} z^{N_1} \cdot Z(T, V, N_1) \quad \blacksquare
\end{aligned}$$

• $\langle N \rangle$

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

• $\langle H \rangle$

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

• S

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

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

• J

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

4 Ideales Quantengas

Ein ideales Fermionen- bzw. Bose-Gas hat die mittlere Besetzungszahl, in Abhängigkeit der Energie $\varepsilon_{\vec{k}}$

$$f_{\text{FD}}(\varepsilon_{\vec{k}}) := \langle n_{\vec{k}}^{S_z} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\vec{k}} - \mu)} + 1} \quad (45)$$

$$f_{\text{BE}}(\varepsilon_{\vec{k}}) := \langle n_{\vec{k}}^{S_z} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\vec{k}} - \mu)} - 1} \quad (46)$$

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

$$N = \sum_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle \rightarrow \int da f(a) \langle n_a \rangle \quad (47)$$

$$E = \sum_{\alpha} \varepsilon \langle n_{\alpha} \rangle \rightarrow \int da \varepsilon f(a) \langle n_a \rangle \quad (48)$$

mit a z.B. Impuls \vec{p} , Wellenzahl \vec{k} , etc und $f(a)$ siehe Euler-MacLaurin-Formel.

Es ergibt sich das thermodynamische Potential

$$J = \sigma g_s k_B T \sum_{\vec{k}} \ln(1 - \sigma z e^{-\beta \varepsilon}) \quad (49)$$

Herleitung

zz: ρ, J

Bestimme die großkanonische Zustandssumme Y .

$$Y = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \cdot Z(T, V, N) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \cdot \sum_{r, N=\text{konst}} e^{-\beta E_r} =$$

Da die Summe $\sum_{r, N}$ verwendet, dass N konstant ist, kann die Fugazität z^N in die Summe gezogen werden:

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{r, N=\text{konst}} e^{\beta(\mu N)} \cdot e^{-\beta E_r} = \sum_r e^{\beta(\mu N - E_r)} =$$

Die Teilchenzahl eines Mikrozustands ist $N = \sum_{\vec{k}} \sum_{S_z} n_{\vec{k}}^{S_z}$ und dessen Energie $E_r = \sum_{\vec{k}} \sum_{S_z} \varepsilon_{\vec{k}} \cdot n_{\vec{k}}^{S_z}$.

$$= \sum_r e^{\beta(\mu \sum_{\vec{k}} \sum_{S_z} n_{\vec{k}}^{S_z} - \sum_{\vec{k}} \sum_{S_z} \varepsilon_{\vec{k}} \cdot n_{\vec{k}}^{S_z})} = \sum_r e^{\beta \sum_{\vec{k}, S_z} (\mu - \varepsilon_{\vec{k}}) n_{\vec{k}}^{S_z}} =$$

Der Mikrozustand kann deutlicher gemacht werden $r \equiv (n_{\vec{k}_1^-}, \dots, n_{\vec{k}_1^+}, n_{\vec{k}_2^-}, \dots, n_{\vec{k}_2^+}, \dots) \equiv \{n_{\vec{k}}^{S_z}\}$. Somit $\sum_r = \sum_{\{n_{\vec{k}}^{S_z}\}} = \sum_{n_{\vec{k}_1}^-} \dots \sum_{n_{\vec{k}_1}^+} \sum_{n_{\vec{k}_2}^-} \dots \sum_{n_{\vec{k}_2}^+} \dots \equiv \sum_{n_{\vec{k}}^-} \dots \sum_{n_{\vec{k}}^+}$

$$\begin{aligned} &= \sum_{n_{\vec{k}}^-} \dots \sum_{n_{\vec{k}}^+} e^{\beta \sum_{\vec{k}} (\mu - \varepsilon_{\vec{k}}) n_{\vec{k}}^-} \dots e^{\beta \sum_{\vec{k}} (\mu - \varepsilon_{\vec{k}}) n_{\vec{k}}^+} = \sum_{n_{\vec{k}}^-} e^{\beta \sum_{\vec{k}} (\mu - \varepsilon_{\vec{k}}) n_{\vec{k}}^-} \dots \sum_{n_{\vec{k}}^+} e^{\beta \sum_{\vec{k}} (\mu - \varepsilon_{\vec{k}}) n_{\vec{k}}^+} = \\ &= \left(\sum_{n_{\vec{k}}} e^{\beta \sum_{\vec{k}} (\mu - \varepsilon_{\vec{k}}) n_{\vec{k}}} \right)^{g_s} = \left(\sum_{n_{\vec{k}_1}} \dots \sum_{n_{\vec{k}_1}} e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\vec{k}_1}) n_{\vec{k}_1}} e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\vec{k}_2}) n_{\vec{k}_2}} \dots \right)^{g_s} = \prod_{\vec{k}} \left(\sum_n e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\vec{k}}) n} \right)^{g_s} \end{aligned}$$

Betrachte nun die Fälle von Fermionen und Bosonen.

• Fermionen

Bei Fermionen können die Besetzungszahlen lediglich die Werte 0, 1 annehmen.
Somit wird die finale Summe in Y

$$\sum_{n=0}^1 e^{\beta(\mu-\varepsilon_{\vec{k}})n} = 1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon_{\vec{k}})} = 1 + ze^{-\beta\varepsilon_{\vec{k}}}$$

• Bosonen

Bei Bosonen können die Besetzungszahlen die Werte 0, 1, ... annehmen.

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{\beta(\mu-\varepsilon_{\vec{k}})n} = \sum_{n=0}^{\infty} (e^{\beta(\mu-\varepsilon_{\vec{k}})})^n = \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu-\varepsilon_{\vec{k}})}} = \frac{1}{1 - ze^{-\beta\varepsilon_{\vec{k}}}}$$

Die Ergebnisse für Fermionen und Bosonen lassen sich zusammenfassen zu

$$(1 - \sigma z e^{-\beta\varepsilon_{\vec{k}}})^{-\sigma}$$

$$\text{mit } \sigma = \begin{cases} -1, & \text{Fermionen} \\ +1, & \text{Bosonen} \end{cases}.$$

Somit folgt

$$\rho = \frac{1}{Y} e^{\beta(\mu N - E)} = \frac{1}{Y} e^{\beta \sum_{\vec{k}, S_z} (\mu - \varepsilon_{\vec{k}}) n_{\vec{k}}^{S_z}}$$

und

$$J = -\frac{1}{\beta} \ln Y = -\frac{1}{\beta} \ln \left[\prod_{\vec{k}} ((1 - \sigma z e^{-\beta\varepsilon_{\vec{k}}})^{-\sigma})^{g_s} \right] = +\sigma g_s k_B T \sum_{\vec{k}} \ln(1 - \sigma z e^{-\beta\varepsilon_{\vec{k}}})$$

zz: mittlere Besetzungszahl $\langle \tilde{n}_{\vec{k}}^{\tilde{S}_z} \rangle$

$$\begin{aligned} \langle \tilde{n}_{\vec{k}}^{\tilde{S}_z} \rangle &= \sum_{\{n_{\vec{k}}^{S_z}\}} \rho \cdot \tilde{n}_{\vec{k}}^{\tilde{S}_z} = \frac{1}{Y} \sum_{\vec{k}_1^{-S}} \dots \sum_{\vec{k}_1^S} \sum_{\vec{k}_2^{-S}} \dots e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\vec{k}_1}) n_{\vec{k}}^{-S}} \cdot \dots \cdot e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\vec{k}_1}) n_{\vec{k}}^{+S}} \cdot \dots = \\ &\stackrel{Y}{=} \frac{\sum_{\vec{k}_1^{-S}} \dots \sum_{\vec{k}_1^S} \sum_{\vec{k}_2^{-S}} \dots e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\vec{k}_1}) n_{\vec{k}}^{-S}} \cdot \dots \cdot e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\vec{k}_1}) n_{\vec{k}}^{+S}} \cdot \dots \cdot n_{\vec{k}}^{\tilde{S}_z}}{\sum_{\vec{k}_1^{-S}} \dots \sum_{\vec{k}_1^S} \sum_{\vec{k}_2^{-S}} \dots e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\vec{k}_1}) n_{\vec{k}}^{-S}} \cdot \dots \cdot e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\vec{k}_1}) n_{\vec{k}}^{+S}} \cdot \dots} = \end{aligned}$$

Dabei faktorisieren die Summen und es kürzen sich alle, bis auf die mit \tilde{k}, \tilde{S}_z . Nenne die Besetzungszahl dieses Zustand im folgenden n .

$$= \frac{\sum_n n \cdot e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\vec{k}})n}}{\sum_n e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\vec{k}})n}} =$$

ERGÄNZEN

4.1 Fermionengas

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

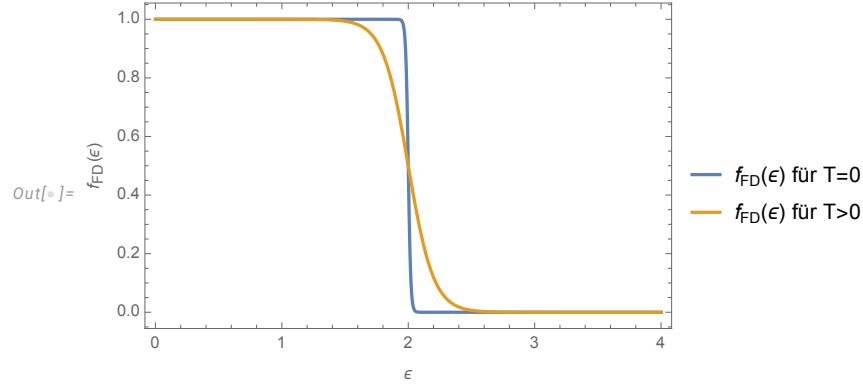


Abbildung 2: Fermi-Dirac-Verteilung für $T = 0$ und $T > 0$

4.1.1 $T = 0$

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

$$N = g_s \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4}{3} \pi p_F^3 \quad (50)$$

$$E = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \quad (51)$$

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.

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

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

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

4.1.2 $T > 0$

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

$$N = g_s \frac{V}{\lambda^3} \cdot f_{3/2}(z) \stackrel{\text{Sommerfeld}}{\approx} g_s \frac{V}{\lambda^3} \cdot \frac{4}{3} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right)$$

$$E = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left(1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right)$$

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!

$$p = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \varepsilon_F \left(1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right) \quad (52)$$

4.2 Bose-Gas

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

$$N = g_s \frac{z}{1-z} + g_s \frac{V}{\lambda(T)^3} h_{3/2}(z) \stackrel{T \text{ gro\ss}}{\approx} g_s \frac{V}{\lambda(T)^3} h_{3/2}(z) \quad (53)$$

mit der Bose-Einstein-Funktion h_ν .

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

$$\mu \leq 0 \quad \Rightarrow \quad 0 < z \leq 1 \quad (54)$$

gelten muss.

4.2.1 Bose-Einstein-Kondensation

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

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

$$v_c = \frac{\lambda(T)^3}{g_s \zeta(3/2)} \quad (56)$$

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 bleibt. 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

$$T_c = \frac{\hbar^2}{2\pi m k_B} \cdot \left(\frac{1}{g_s v \zeta(3/2)} \right)^{2/3} \quad (57)$$

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)

$$p_c = g_s \frac{k_B T}{\lambda(T)^3} \zeta(5/2) \quad (58)$$

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

$$E \propto T^{5/2} \quad (59)$$

womit für die spezifische Wärmekapazität

$$C_v \propto T^{3/2} \quad (60)$$

4.2.2 Photonengas und spektrale Energiedichte

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

$$\omega = ck \quad (61)$$

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

$$F = -\frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} V T^4 \quad (62)$$

$$E = 4 \frac{\sigma}{c} V T^4 \quad (63)$$

$$C_V = 16 \frac{\sigma}{c} V T^3 \quad (64)$$

Spekrale Energiedichte

Die spektrale Energiedichte wird durch das Planck'sche Strahlungsgesetz

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

$$u_P(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\beta hc/\lambda} - 1} \quad (66)$$

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

$$u_{RJ}(\omega, T) \approx \frac{1}{\pi^2 c^3} k_B T \omega^2 \quad (67)$$

$$u_W(\omega, T) \approx \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\beta \hbar \omega} \quad (68)$$

$$u_{RJ}(\lambda, T) \approx \frac{8\pi}{\lambda^4} k_B T \quad (69)$$

$$u_W(\lambda, T) \approx \frac{8\pi hc}{\lambda^5} e^{-\beta hc/\lambda} \quad (70)$$

übergeht.

Herleitung

Die spektrale Energiedichte ist die Energiedichte normiert auf das Volumen. Sie kann aus der mittleren Besetzungszahl hergeleitet werden.

$$\begin{aligned} E &= \sum_{\vec{k},\lambda} \langle n_{\vec{k}}^{\lambda} \rangle \varepsilon_{\vec{k}} \rightarrow \int d^3n \sum_{\lambda} \langle n_{\vec{k}}^{\lambda} \rangle \varepsilon_{\vec{k}} = \int \left(\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi p^2 dp \right) \sum_{\lambda} \langle n_{\vec{k}}^{\lambda} \rangle \varepsilon_{\vec{k}} = \\ &= \int \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \left(\frac{\hbar}{c} \omega \right)^2 \left(\frac{\hbar}{c} d\omega \right) \sum_{\lambda} \langle n_{\vec{k}}^{\lambda} \rangle \varepsilon_{\vec{k}} = \frac{V}{2\pi^2 c^2} \int d\omega \sum_{\lambda} \frac{\omega^2}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \hbar \omega = \\ &\Rightarrow w(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \end{aligned}$$

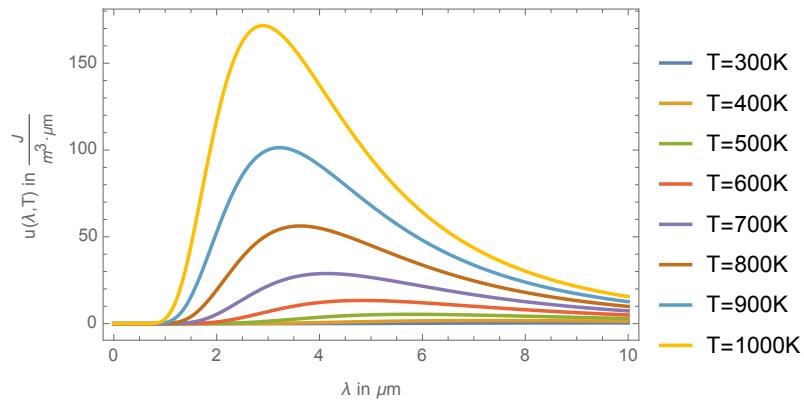


Abbildung 3: Spektrale Energiedichte in Abhängigkeit der Wellenlänge λ

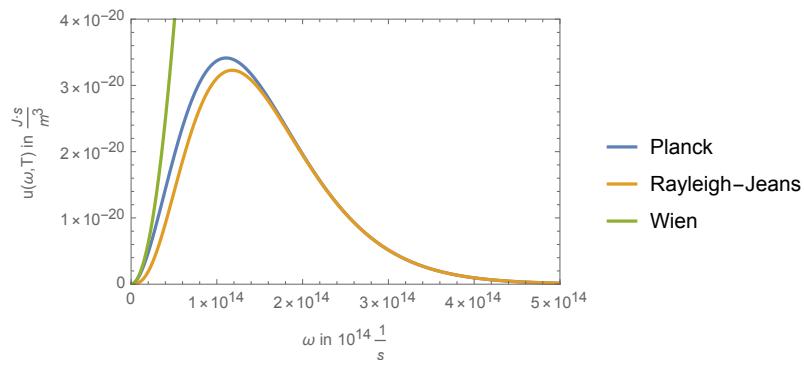


Abbildung 4: Plot der spektralen Energiedichte beschrieben durch das Planck'sche, Rayleigh-Jeans'sche und Wien'sche Strahlungsgesetz für $T = 300 \text{ K}$

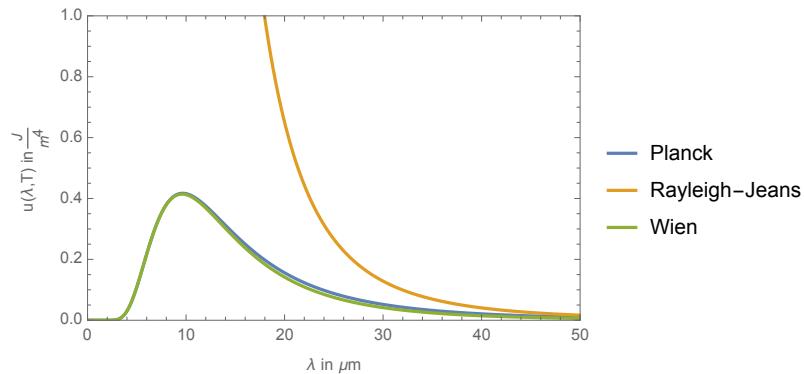


Abbildung 5: Plot der spektralen Energiedichte beschrieben durch das Planck'sche, Rayleigh-Jeans'sche und Wien'sche Strahlungsgesetz in Abhängigkeit der Wellenlänge für $T = 300 \text{ K}$

4.2.3 Phononen, Einstein- und Debye-Modell

Betrachte einen 3d Festkörper mit N Atomen, d.h. $3N$ Freiheitsgraden.

Die Position der Atome x_i ist durch die Position des Gitterpunkts \bar{x}_i und der Auslenkung der Atome von diesem Gitterpunkt q_i gegeben.

$$x_i = \bar{x}_i + q_i \quad (71)$$

mit $i = 1, \dots, 3N$.

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

Nimmt man an, dass die Schwingungen quantisierte Amplituden haben, spricht man von Phononen. Sie können als Quasiteilchen interpretiert werden, indem ihnen die Frequenz ω (Schwingungsfrequenz der Atome) und somit eine Energie und Impuls zugeordnet wird.

Einstein-Modell

Im Einstein-Modell wird für die Zustandsdichte der Normalmoden

$$Z(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E) \quad (72)$$

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

Debye-Modell

Betrachte einen Festkörper mit dem Volumen $V = L^3$ und periodischen Randbedingungen. Das Debye-Modell nimmt für die Phonon die lineare Dispersionsrelation

$$\omega = c_s \cdot k \quad (73)$$

sowie eine Quantisierung des Kastenpotentials mit periodischen RB an.

Es ergibt sich die Zustandsdichte der Normalmoden $Z(\omega)$ und daraus durch die Debye-Frequenz (=höchste Frequenz, die Phononen annehmen können)

$$Z(\omega) = \frac{3}{2} \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 \Theta(-\omega + \omega_D) \quad (74)$$

$$\omega_D = c_s \sqrt[3]{\frac{N}{V} 6\pi^2} \quad (75)$$

Die Energie und korrekte Wärmekapazität ergibt sich daraus zu

$$E \approx \begin{cases} T^4, & T \ll T_D \\ 3k_B N T, & T \gg T_D \end{cases} \quad (76)$$

$$\Rightarrow C_V \begin{cases} \propto T^3, & T \ll T_D \\ \approx 3k_B N, & T \gg T_D \end{cases} \quad (77)$$

mit der Debye-Temperatur $T_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$.

Herleitung

zz: $Z(\omega), \omega_D$

Ansatz: Integration der Moden über ω muss alle $3N$ Moden liefern. Dabei beginnt man mit der Summe über die Quantenzahlen.

$$\begin{aligned} 3N &\stackrel{!}{=} 3 \sum_{n_1, n_2, n_3} 1 \longrightarrow 3 \int d^3n = 3 \int \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 d^3k = \frac{3V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_D} dk 4\pi k^2 = \\ &= \frac{3V}{2\pi^2} \int_0^{\omega_D} \left(\frac{d\omega}{c_s} \right) \left(\frac{\omega}{c_s} \right)^2 = \frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 = \int_0^{\omega_D} d\omega Z(\omega) \\ \Rightarrow Z(\omega) &= \frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \omega^2 \quad \blacksquare \end{aligned}$$

Ausintegrieren ergibt

$$\begin{aligned} \int_0^{\omega_D} d\omega Z(\omega) &= \frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 = \frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \frac{\omega_D^3}{3} \stackrel{!}{=} 3N \\ \Leftrightarrow \omega_D &= \left(\frac{6\pi^2 c_s^3}{V} \right)^{1/3} \quad \blacksquare \end{aligned}$$

.....
zz: E, C_V

$$\begin{aligned} E &= \sum_n \langle n \rangle \cdot \varepsilon_{\vec{k}} = \sum_n \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \cdot \hbar \omega \longrightarrow \int (d\omega Z(\omega)) \cdot \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \cdot \hbar \omega = \\ &= \frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \hbar \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \stackrel{x=\beta \hbar \omega}{=} \frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \hbar \int_0^{\beta \hbar \omega_D} \frac{\left(\frac{x}{\beta \hbar} \right)^3}{e^x - 1} = \end{aligned}$$

5 Magnetische Eigenschaften von Materie

Die Suszeptibilitäten

$$\chi_x = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial m}{\partial B} \right)_x \equiv \frac{\partial M}{\partial B} \quad (78)$$

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

Anhang

$$\int_0^\infty dE \beta \cdot E^n \cdot e^{-\beta E} = \frac{1}{\beta^n} \int_0^\infty dt t^n e^{-t} = \frac{1}{\beta^n} \Gamma(1+n) = \frac{1}{\beta^n} n! \quad (79)$$

Binomialkoeffizient

$$\binom{n}{k} = \frac{n!}{(n-k)! \cdot k!} \quad (80)$$

Stirling-Formel

$$\ln n! \approx n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n) \quad (81)$$

Zusammenhang Kreisfrequenz, Wellenzahl

$$\omega = ck \quad (82)$$

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 Raumwinkelement

$$\Omega_N = \frac{2\pi^{N/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \quad (83)$$

Geometrische Reihe

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad (84)$$

$$\sum_{n=0}^N x^n = \frac{1-x^{N+1}}{1-x} \quad (85)$$

6 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	$P(X \cap Y) \equiv P(X Y) \cdot P(Y) = P(Y X) \cdot P(X)$
bedingte Wahrscheinlichkeit	Wahrscheinlichkeit $P(X Y)$ 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 $\{n_{\vec{k}}^{S_z}\} = \{n_{\vec{k}_1}^{-S}, n_{\vec{k}_1}^{-S+1}, \dots, n_{\vec{k}_1}^{+S}, n_{\vec{k}_2}^{-S}, \dots\}$
Binomialverteilung	Verteilung, die bei der n -fachen Wiederholung eines Bernoulli-Experiments 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 $k = 0, 1, \dots, n$.
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 $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$
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 $f_{\text{BE}}(\varepsilon_k) = \frac{1}{\frac{1}{z} e^{\beta \varepsilon_k} - 1}$
charakteristische Funktion	Fourier-Transformierte der Wahrscheinlichkeitsdichte $G(k) = \langle e^{ikx} \rangle = \int dx e^{ikx} \rho(x)$
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 $D(\tau) = \frac{3}{\tau^3} \int_0^\tau dx \frac{x^3}{e^x - 1}$ 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, das 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 $S := -k \langle \ln \rho \rangle_\rho = -k \int dx \rho(x) \ln \rho(x) = \\ = -k \sum_i P_i \ln(P_i) = k_B \ln(\Omega)$
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	<p>Formel zur Berechnung einer Summe von Funktionswerten durch dessen Ableitungen und Bernoulli-Zahlen</p> $\sum_{n=a}^b f(n) = \int_a^b dn f(n) + \frac{1}{2} [f(a) + f(b)] + \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j \frac{B_{2j}}{(2j)!} [f^{(2j-1)}(a) - f^{(2j-1)}(b)]$ <p>Taucht bei der Berechnung der kanonischen Zustandssummen des zweiatomigen idealen Gases im Rotationsterm Z_{rot} auf.</p>
Fermi-Dirac-Statistik	<p>Beschreibt die quantenmechanische Statistik eines Systems ununterscheidbarer, nicht wechselwirkender Fermionen mittels der mittleren Besetzungszahl</p> $f_{\text{FD}}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}$
Fermi-Energie	<p>Höchste durch ein System von Fermionen besetzte Energie bei $T = 0$</p> $\varepsilon_F = \mu(T = 0)$
Fermi-Impuls	<p>Der zur Fermi-Energie ε_F gehörige Impuls</p> $p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F}$
Fermi-Kante	<p>Sprung der mittleren Besetzungszahl von Fermionen $f_{\text{FD}}(\varepsilon_p)$ bei der Fermi-Energie $\varepsilon_F = \mu(T = 0)$</p>
Fermi-Oberfläche	<p>Fläche im Impulsraum, die durch</p> $\frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} = \mu(T = 0)$ <p>definiert ist</p>
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	$\frac{\sqrt{\text{Var}(Z)}}{\langle Z \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ 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 $\frac{1}{2}k_B T$
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.

	<p>- Es macht die Annahme, dass die Wechselwirkungsenergie zwischen den magnetischen Momenten der Teilchen im Gittermodell durch</p> $\hat{H}_{\text{Heisenberg}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \hat{\vec{S}}_i \hat{\vec{S}}_j$ <p>beschrieben werden kann.</p>
kanonische Zustandssumme	<p>Normierung der Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasenraum eines kanonischen Ensembles</p> $Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{1}{N!} \int d\Gamma_{q,p} e^{-\beta H(\{q_\alpha\}, \{p_\alpha\})}$
kanonisches Ensemble	<p>System, das im thermischen Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur T steht, d.h.</p> $E \neq \text{konst.}$ $V = \text{konst.}$ $N = \text{konst.}$
Kolmogorov-Axiome	<p>Axiome der Wahrscheinlichkeitstheorie</p> <ol style="list-style-type: none"> Für alle Ereignisse A in der Borel-Menge B ist die Wahrscheinlichkeit positiv $P(A) \geq 0$ <ol style="list-style-type: none"> Das sichere Ereignis hat die Wahrscheinlichkeit eins $P(\Omega) = 1$ <ol style="list-style-type: none"> Für alle paarweise verschiedenen Ereignisse A_i ($i = 1, 2, \dots, n$) ohne Schnitt $A_i \cap A_j = \emptyset$ gilt $P(\cup_i A_i) = \sum_i P(A_i)$
kontinuierliche Zufallsvariable	Variablen, dessen Realisierungen durch ein Intervall auf den reellen Zahlen beschrieben werden können
Korrelation	<p>Normierte Kovarianz</p> $\text{Cor}(X, Y) = \frac{\text{Cov}(X, Y)}{\sigma_X \cdot \sigma_Y}$

Kovarianz	$\begin{aligned}\text{Cov}(X, Y) &= \langle (x - \langle x \rangle)(y - \langle y \rangle) \rangle = \\ &= \int dx dy (x - \langle x \rangle)(y - \langle y \rangle) \cdot \rho(x, y)\end{aligned}$
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 $\ln G(k) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} \kappa_n$
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 $\tilde{\rho}(x_1) = \int dx_2 \cdot \dots \cdot dx_n \rho(x_1, \dots, x_n)$
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. $E = \text{konst.}$ $V = \text{konst.}$ $N = \text{konst.}$
minimale Substitution	Substitution, um die Wechselwirkung eines geladenen Teilchens mit einem B-Feld zu beschreiben $\hat{p} \rightarrow \hat{p} - q\vec{A}$ 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 $P(x < x_a) = \int_{-\infty}^{x_a} dx \rho(x) \stackrel{!}{=} \alpha$
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	$S(\rho_1, \rho_2) = -k \int dx \rho_1(x) \cdot \ln \left(\frac{\rho_1(x)}{\rho_2(x)} \right)$ 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	Näherungsmethode zur Beschreibung der Gesamtteilchenzahl eines Fermionengases für $T > 0$
Sommerfeld-Modell	Modell, zur Beschreibung von Valenzelektronen in Metallen.

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

Wahrscheinlichkeitsdichte	Ableitung der kummulativen Wahrscheinlichkeit $\rho(x) = \frac{dP(x < \lambda)}{d\lambda} \Big _{\lambda=x}$
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 $\hbar\omega_{\max} = 2,82\dots k_B T$
zentraler Grenzwertsatz	Die Summe N unabhängiger Zufallszahlen liefert im Limes großen N 's eine bis auf Korrekturen $1/N$ normalverteilte Zufallszahl, falls die Kumulantengen 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