Statistische Physik I
136.020

$$S = k \log W$$

SS 2010

Vortragende: **C. Lemell, S. Yoshida**

http://dollywood.itp.tuwien.ac.at/~statmech

Übersicht (vorläufig)

1) **Wiederholung**
   - Begriffsbestimmung
   - Eulergleichung
2) **Phänomenologische Thermodynamik**
   - Thermodynamische Potentiale
   - Maxwell-Viereck
   - „response“-Funktionen
   - Phasenübergänge
3) **Statistische Mechanik**
   - Zählung von Zuständen
   - Ensembles
   - Beispiele (ideales Gas, ideale Quantensysteme, Photonengas, Phononen, Elektronengas, BEC, …)

Historische Entwicklung

20. Jh

Analyt. Mechanik
Quantenmechanik

Statistik
(Ges. großer Zahlen)

Statistische Mechanik
(Boltzmann, Planck, Langevin, Einstein, ...)

mikroskopische Theorie

19. Jh

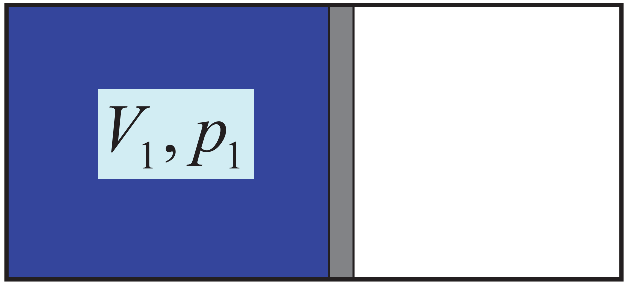
Thermodynamik
(Clausius, Carnot, Gibbs, Kelvin, Maxwell, ...)

makroskopische Theorie, Phänomenologie

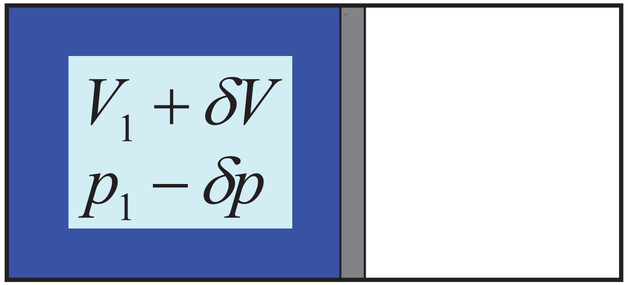
Begriffsbestimmung

- **Thermodynamik (eigentlich Thermostatik)**: Beschreibung der stationären Zustände eines Systems
- **Zustandsgleichung**: Beziehung zwischen Zustandsvariablen eines Systems; z.B. $\boxed{f(T,V,p) = C}$
- **Thermodynamische Transformation**: Übergang zwischen zwei thermodynamischen Zuständen; z.B. $\boxed{(T_1,V_1,p_1) \rightarrow (T_2,V_2,p_2)}$

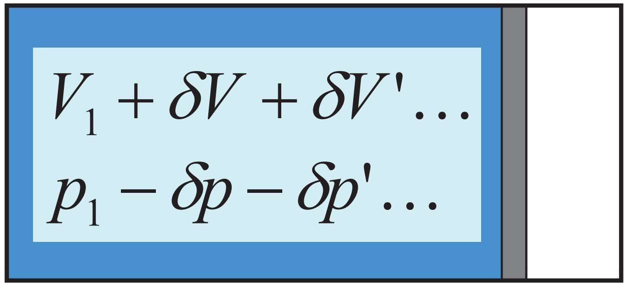
• **quasi-statisch**: Durchlauf von Gleichgewichtszuständen



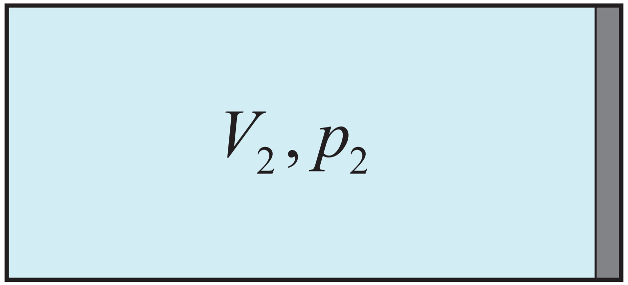
Der graue Schieber ist horizontal beweglich.



Der Schieber bewegt sich *unendlich* langsam nach rechts → der Druck sinkt, Volumen wächst.

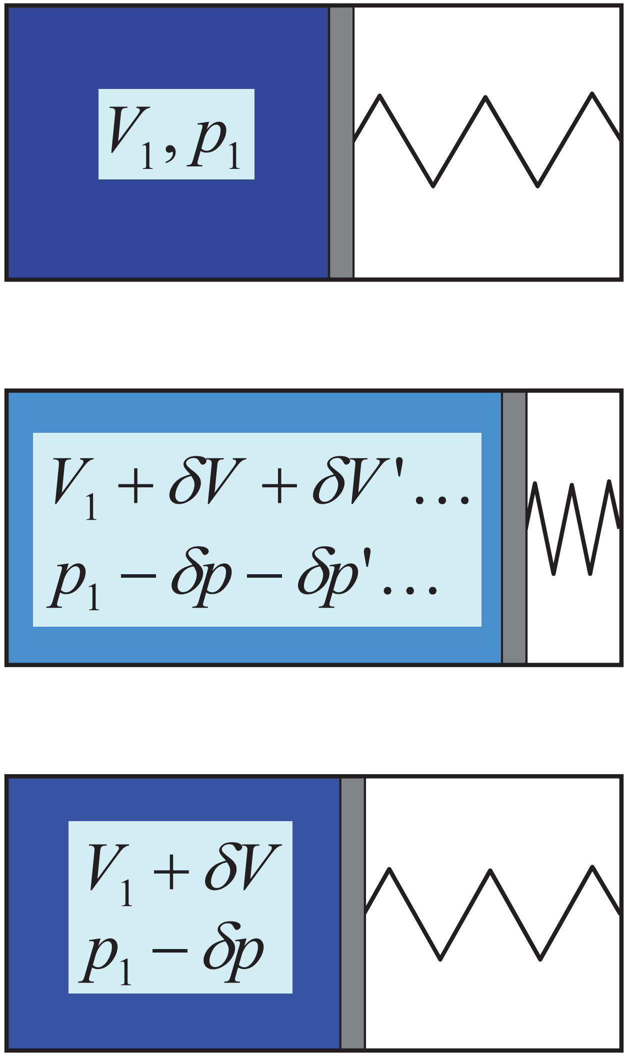


Bei unendlich langsamer Bewegung befindet sich das System zu jedem Zeitpunkt im stationären Zustand



→ der Prozess wird quasi-statisch geführt

- **reversibel**: Prozess kann ohne Änderung des Systems und der Umgebung umgekehrt werden



quasistatische Volumensänderung bei gleichzeitiger Speicherung der freiwerdenden Energie in der Feder.

$\rightarrow$ der Prozess ist reversibel.

extensiv $\leftrightarrow$ intensiv

extensive Variable verhalten sich **additiv**
intensive Variable sind **größenunabhängig**

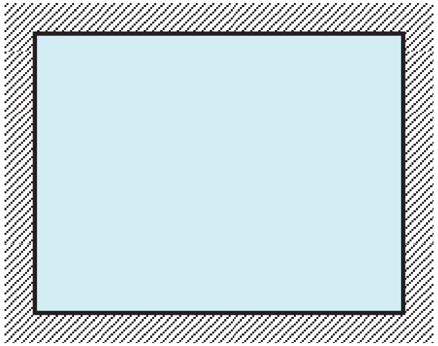
z.B.: Zwei Systeme mit Volumen V ergeben zusammen ein System mit $2V \rightarrow V$ ist extensiv. Wenn vor der Vereinigung in beiden Teilsystemen der Druck p geherrscht hat, so hat auch das Gesamtsystem Druck $p \rightarrow p$ ist intensiv

Paare konjugierter Variable (extensiv $\leftrightarrow$ intensiv)

Volumen V	$\leftrightarrow$	Druck p
Entropie S	$\leftrightarrow$	Temperatur T
Teilchenzahl N	$\leftrightarrow$	chemisches Potential μ
Magnetisierung M	$\leftrightarrow$	Magnetfeld B

Thermodynamische Potentiale sind extensiv (E, F, G, ...)

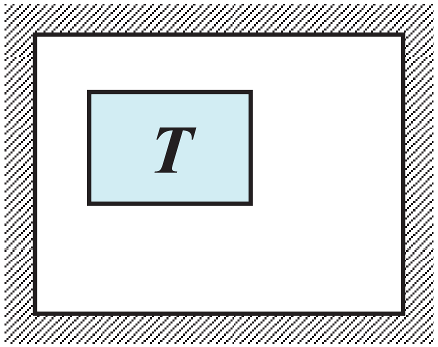
- **System**: Ansammlung sehr vieler Teilchen ($\sim 10^{23}$), die durch wenige makroskopische Variablen beschrieben werden kann



isoliertes System: System ist gegen die Umgebung abgeschirmt

festgehaltene Makrovariable (natürliche Variable): E, V, N

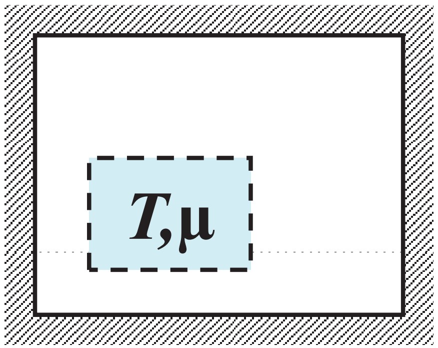
Potential: Energie $E\,(S, V, N)$; Entropie $S\,(E, V, N)$



geschlossenes System: Energieaustausch mit der Umgebung zugelassen

natürliche Variable: T, V, N

Potential: freie Energie $F\,(T, V, N)$

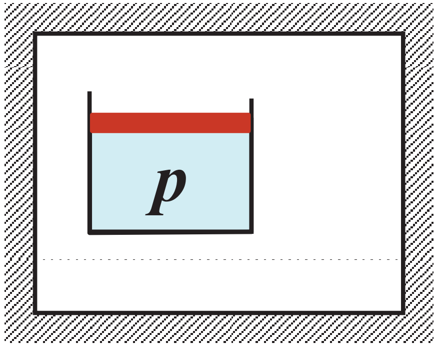


offenes System: Austausch von Energie und Teilchen zugelassen

natürliche Variable : T, V, μ

Potential: großkanonisches Potential $J\,(T, V, \mu)$

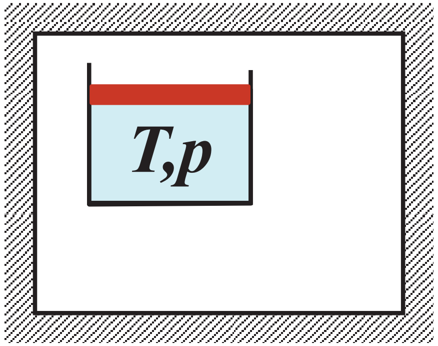
weitere wichtige Systeme (Chemie):



wie geschlossenes System: Druckausgleich
statt Temperaturausgleich

natürliche Variable: S, p, N

Potential: Enthalpie $H\,(S, p, N)$



wie offenes System: Druckausgleich
statt Teilchenaustausch

natürliche Variable: T, p, N

Potential: freie Enthalpie $G\,(T, p, N)$

thermisches Gleichgewicht:	$T_1 = T_2$
chemisches Gleichgewicht:	$\mu_1 = \mu_2$
mechanisches Gleichgewicht:	$p_1 = p_2$

Formale Struktur der Theorie:

Thermodynamische Potentiale:

Jeder Klasse von Gleichgewichtszuständen ist eine Funktion der *natürlichen, makroskopischen Variablen* (vorgegebene, feste Werte) zugeordnet, die den Zustand *vollständig* beschreibt. Diese Funktion heißt thermodynamisches Potential (bzw. „Zustandssumme“). Potentiale zu unterschiedlichen Sätzen von natürlichen Variablen sind über *Legendre-Transformationen* miteinander verknüpft. Alle abgeleiteten thermodynamischen Größen sind Mittelwerte und unterliegen sehr kleinen Fluktuationen ($\Delta X/X \sim 1/\sqrt{N}$).
Die totalen Differentiale geben an, wie sich die thermodynamischen Potentiale bei *quasistatischen* Prozessen aufgrund infinitesimaler Änderungen der natürlichen Variablen ändern. Das heißt nicht, dass sie auch reversibel sein müssen!

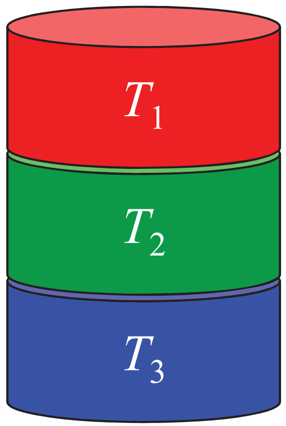
0. Hauptsatz der Thermodynamik

Der (ein) Gleichgewichtsparameter eines thermodynamischen Sytems ist die Temperatur *T*

kürzer:

In einem isolierten System herrscht im Gleichgewicht überall dieselbe Temperatur

thermisches Gleichgewicht: $T_1 = T_2 = T_3$



Temperatur

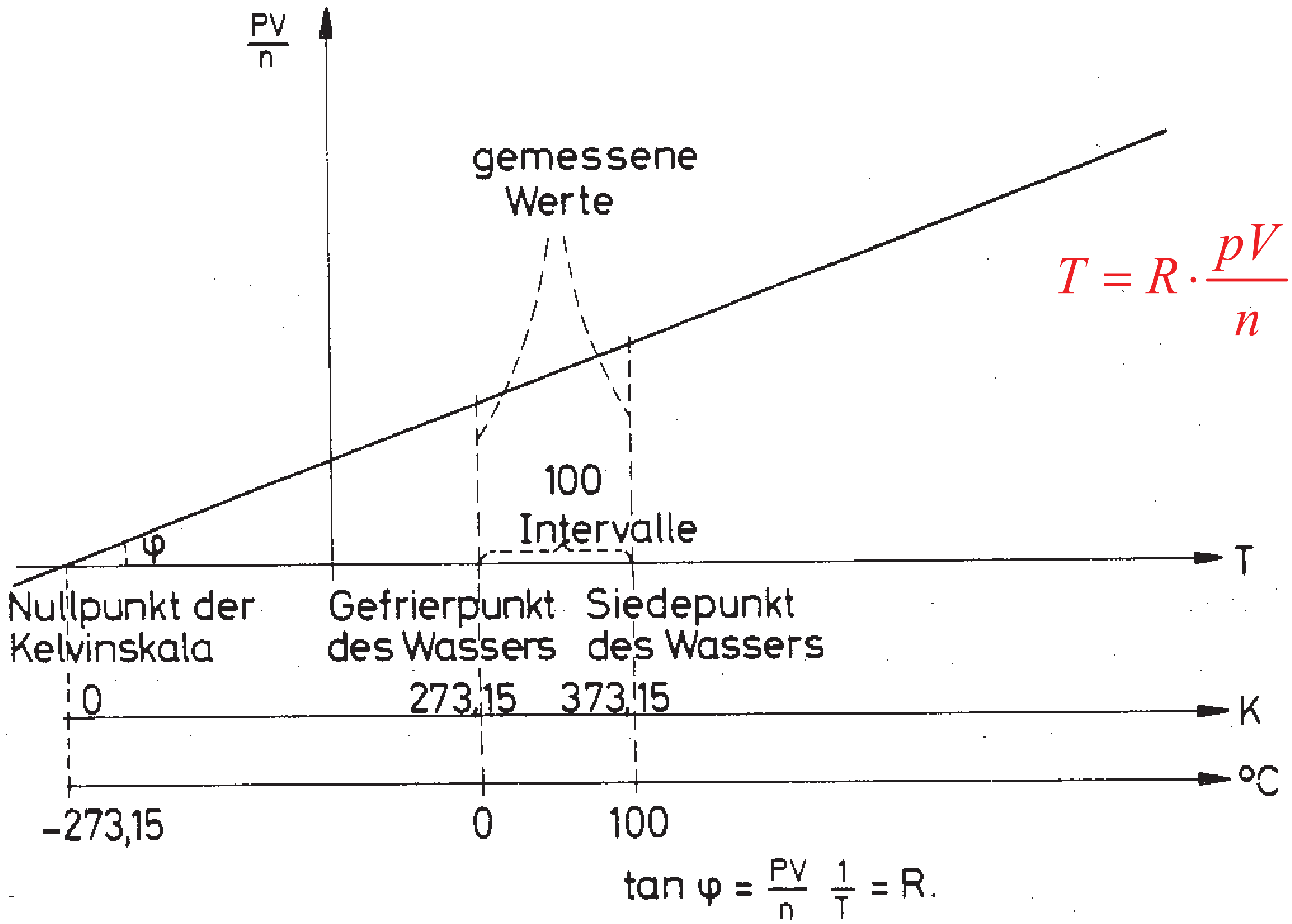
Gleichgewichtsparameter bei Energieaustausch
→ im Gleichgewicht haben zwei Systeme *per definitionem* gleiche Temperatur
→ an sich jede monoton wachsende Funktion erlaubt
→ Versuch, möglichst einfache Funktion zu finden

Experiment: zwei mit (annähernd) idealem Gas gefüllte Behälter werden in thermischen Kontakt gebracht, Messung der zugänglichen makroskopischen Variablen n, V, p in jedem der Systeme verschieden

aber: Ausdruck pV/n hat identischen Wert

Proportionalitätskonstante legt Temperaturskala fest

Temperatur



$$T = R \cdot \frac{pV}{n}$$

1. Hauptsatz der Thermodynamik

Die Energie *E* eines isolierten Systems ist erhalten.

bzw.

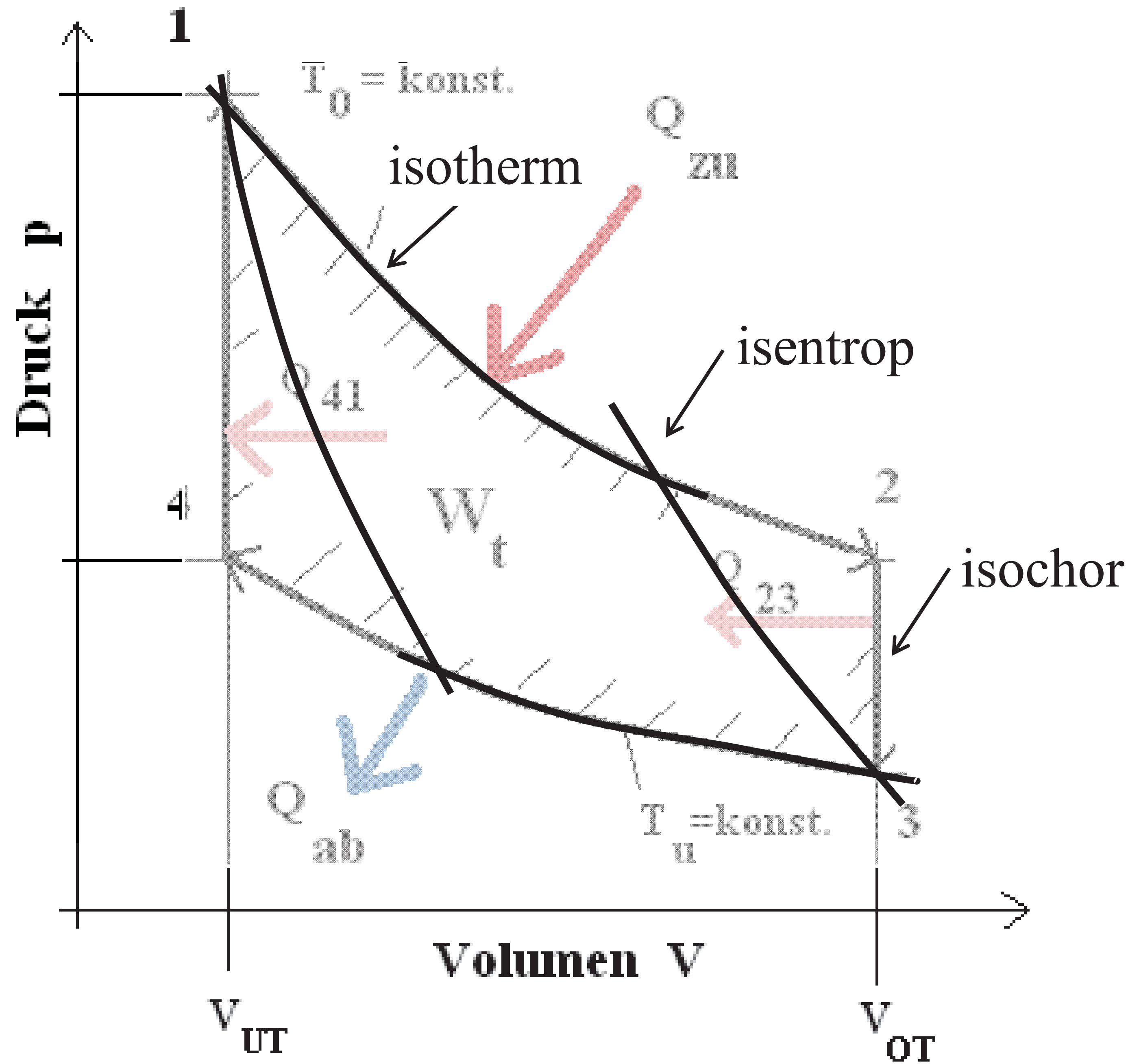
**Die innere Energie eines Systems ändert sich,
wenn dem System Energie zugeführt bzw. entzogen wird.**

$$dE = \delta_{\text{rein}} E + \delta_{\text{raus}} E$$

positiv negativ

Beispiele: Arbeit bei Volumensänderung: $\delta_V E = -pdV$

Änderung der Teilchenzahl: $\delta_{N_i} E = \mu_i dN_i$



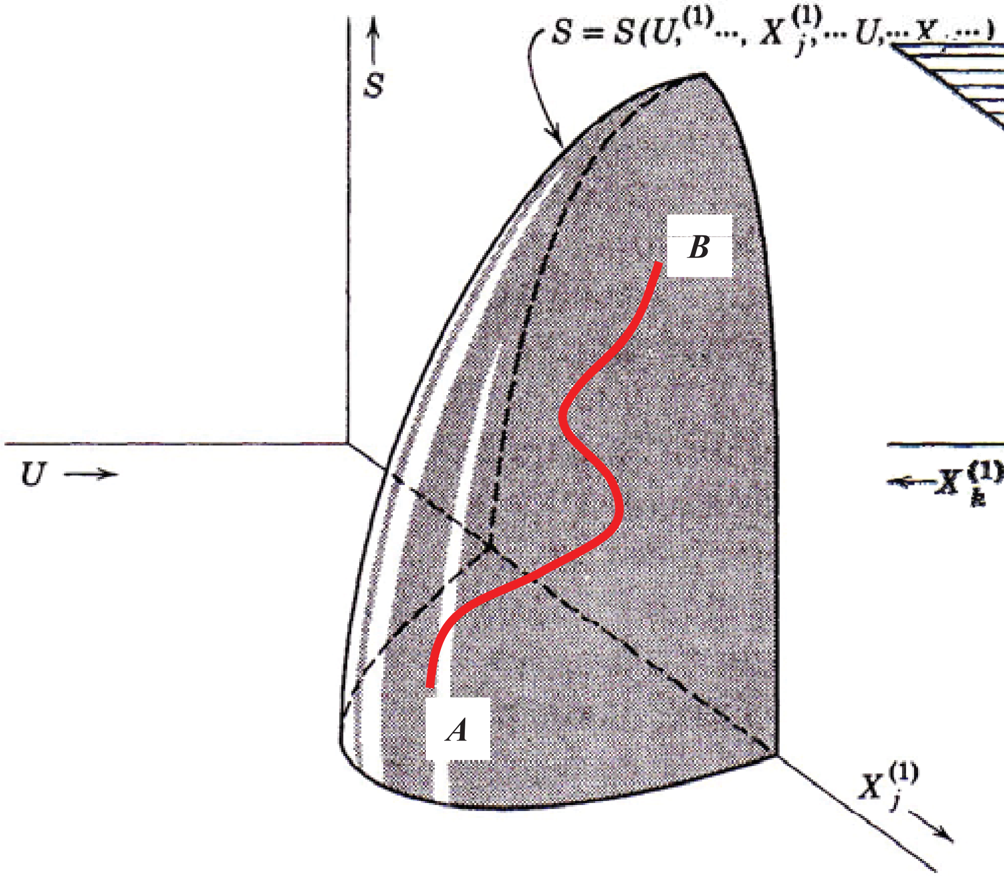
1
T0 = konst.
Q zu
isotherm
isentrop
Druck p
Q 41
W t
4
2
Q 23
isochor
Q ab
T u =konst.
3
Volumen V
V UT
V OT

2. Hauptsatz der Thermodynamik

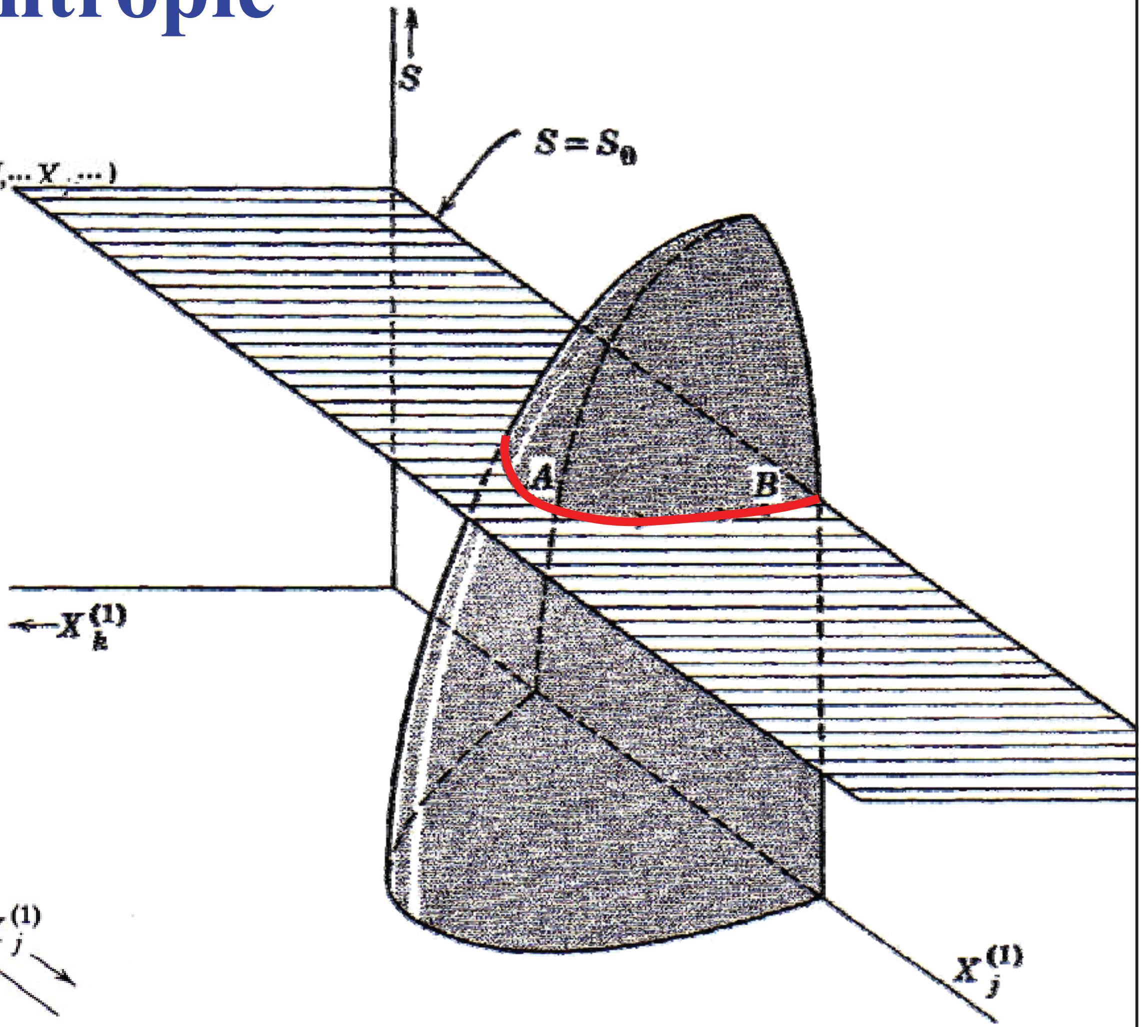
Einem makroskopischen System im Gleichgewicht kann eine Entropie *S* zugeordnet werden, für die gilt:

1. Bei reversibler Prozessführung ist die zugeführte Wärme δQ mit der Entropieänderung dS verknüpft durch
$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$
2. Die Entropie eines isolierten Systems kann niemals abnehmen. Jeder reale Prozess läuft von selbst so lange, bis die Entropie ein Maximum erreicht.
3. Die Entropie ist eine extensive Größe.

Entropie



quasistatisch



reversibel

andere Formulierungen:

„Es kann keine Maschine gebaut werden, deren *einzige* Wirkung es ist, einem Wärmespeicher Wärme zu entziehen und diese in mechanische Arbeit umzuwandeln“ (Thomson = Kelvin)

Bsp.: Carnot-Maschine (maximaler Wirkungsgrad für Maschine, die zwischen zwei Wärmebädern betrieben wird; $\eta = 1 - \frac{T_{kalt}}{T_{heiß}} < 1$)

„Es kann keine Maschine gebaut werden, deren *einzige* Wirkung es ist, einem kälteren Wärmespeicher Wärme zu entziehen und sie einem wärmeren Speicher zuzuführen.“ (Clausius)

3. Hauptsatz der Thermodynamik

Für jedes reine System, welches nur eine Teilchensorte enthält, gilt: $S(T=0, \ldots) = 0$ (Nernst‘scher Satz)

„Beweis“:
Für $T \to 0$ befindet sich System im qm. Grundzustand E_0

falls nicht entartet

$$\lim_{T \to 0} \sum (\text{Zustände}) = 1 = \Omega_{qm}$$

$$S = k \ln \Omega_{qm} = k \ln 1 = 0$$

Bei mehreren Teilchensorten verbleibt für $T \to 0$
eine Mischentropie $S_{T=0} > 0$.

□elati□n z□ischen □e□tensi□en □n□□intensi□en □□aria□len

System aus mehreren□identischen Systemen zusammen□esetzt:

$$E(\lambda S\square\lambda\square\square\lambda\square) = \lambda \cdot E(S\square\square\square\square)$$

□ine Fun□tion $\psi(\square_1\square\ldots\square\square_\square)$ hei□t homo□en vom Grad k wenn für alle reellen $\lambda > 0$ □ilt: $\boxed{\psi(\lambda\square_1\square\ldots\square\lambda\square_\square) = \lambda^k \cdot \psi(\square_1\square\ldots\square\square_\square)}$

Satz □□□n□□□ler: ψ homo□en vom Grad k und steti□differenzierbar

$$\boxed{\Rightarrow \quad \sum_{\square=1}^{\square} \square_\square \frac{\partial\psi(\square_1\square\ldots\square\square_\square)}{\partial\square_\square} = k\psi(\square_1\square\ldots\square\square_\square)}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial E}{\partial S} S + \frac{\partial E}{\partial\square}\square + \frac{\partial E}{\partial\square}\square = \boxed{TS - \square\square + \mu\square = E(S\square\square\square\square)}$$

□□ler□□leich□ng

□rinner□ng: □egen□re□□rans□□r□ati□nen

□r□□le□stell□ng:

wichti□ste Gr□□en der Thermodynami□ → thermodynamische □otentiale als Fun□tionen ihrer natürlichen □ariablen

z.B. isoliertes System: $E(S□□□□) \rightarrow □E□= T□S□□ □□□□□\mu□□$

oft: □eschlossenes □□$(T□□□□)$ □oder offenes □□$(T□□\mu)$ □System

□ber□an□zwischen □otentialen durch □e□endre□Transformation:
□ustausch von □aaren □on□u□ierter □ariablen □ □N□ □nformationsverlust

z.B.: $\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)\Big|_{□\,□□} = T \qquad E\,(S□□□□) \rightarrow E^{□S□}(T□□□□)□\,□\,(T□□□□)$

Tangenten-Schnitt mit der Ordinate

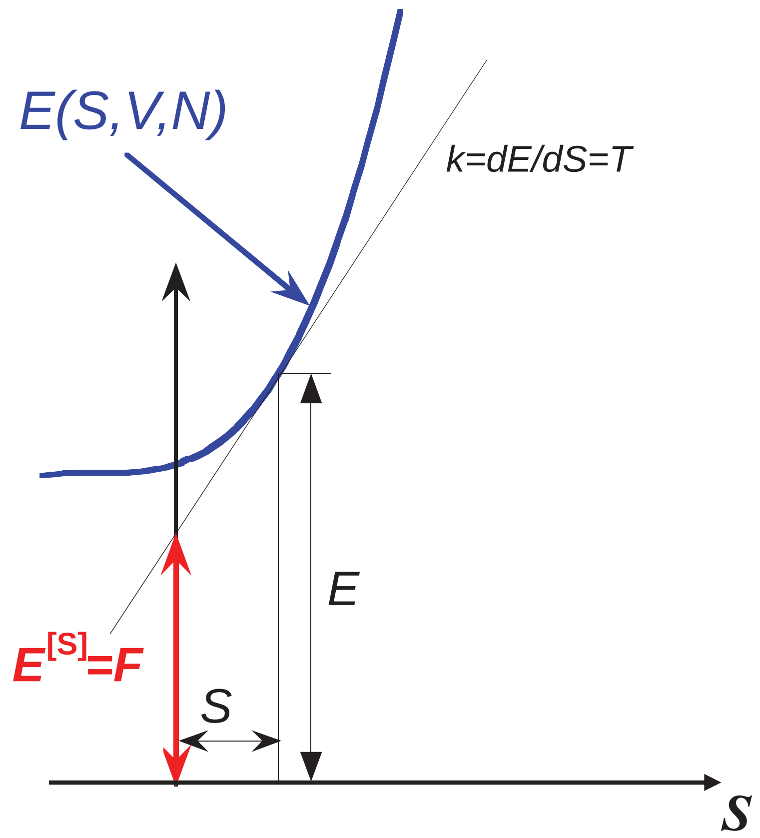
Bsp.: $E(S,V,N) = TS - pV + \mu N$

$$T = \frac{\partial E}{\partial S} = T(S) = \frac{E - E^{[S]}}{S - 0}$$

$$E^{[S]} = E - S\frac{\partial E}{\partial S} = E - ST = F(T,V,N)$$

Entspricht Einhüllender von $E(S,V,N)$

$E^{[S]} = F$ ist eine Legendre-Transformierte



Rücktransformation (nochmalige Legendre-Transformation):

$$dF = dE - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN$$

$$F^{[T]} = F - T\frac{\partial F}{\partial T} = F + ST = E - TS + TS = E(S,V,N)$$

Transformation zwischen Ensembles:

Ausgangspunkt: Euler-Gleichung für extensive natürliche Variable

$$E(S,V,N) = \frac{\partial E}{\partial S} S + \frac{\partial E}{\partial V} V + \frac{\partial E}{\partial N} N = TS - pV + \mu N$$

Legendre-Transformation auf natürliche Variable (T,V,N):

$$F(T,V,N) = E - TS = -pV + \mu N$$

$$\Rightarrow \quad dF = dE - SdT - TdS = -SdT - pdV + \mu dN$$

$$\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{V,N} = -S; \quad \left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{T,N} = -p; \quad \left.\frac{\partial F}{\partial N}\right|_{T,V} = \mu$$

damit dF totales Differential ist, muß z.B. auch gelten:

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

Maxwell-Relation

ähnliche Beziehungen aus allen Potentialen ableitbar (s.u.)

großkanonisches Ensemble:

Legendre-Transformation auf natürliche Variable (T,V,μ):

$$\Omega(T,V,\mu) = E - TS - \mu N = F - \mu N$$

$$= -p(T,V,\mu)V$$

$$\Rightarrow \quad d\Omega = dF - \mu dN - Nd\mu = -SdT - pdV - Nd\mu$$

Was passiert beim Übergang auf den vollständigen Satz intensiver Variabler (T,p,μ)?

Versuch: $\psi(T,p,\mu) = \Omega + pV = 0$

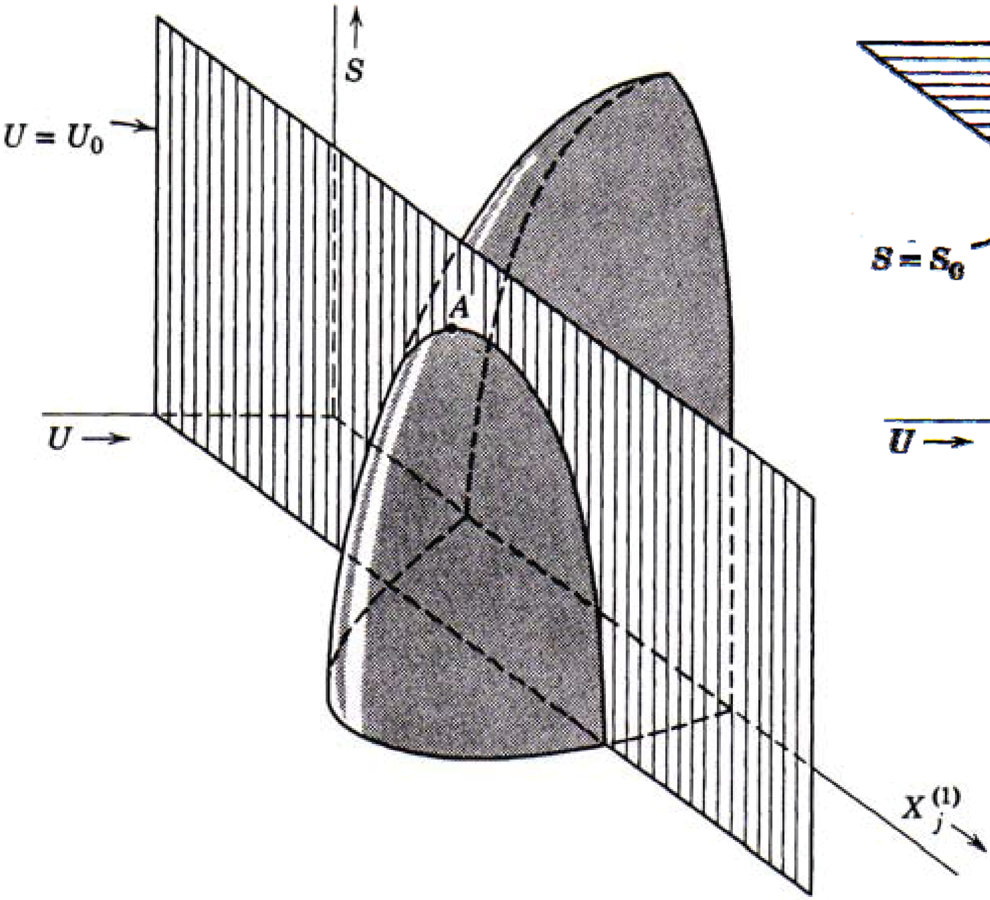
$$\Rightarrow \quad d\psi = d\Omega + pdV + Vdp = \underbrace{-SdT + Vdp - Nd\mu = 0}_{\textbf{Gibbs-Duhem Relation}}$$

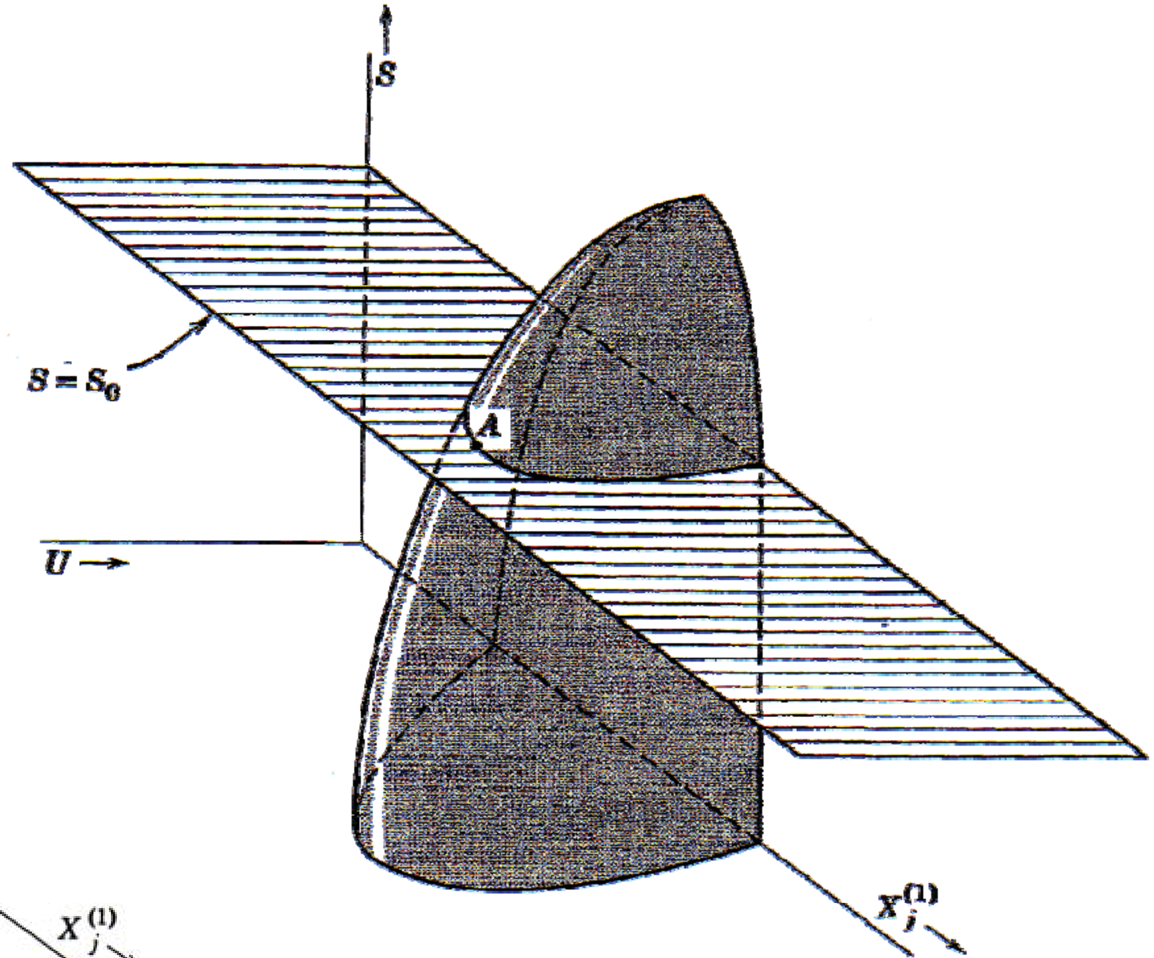
keine Information über die Größe des Systems enthalten

$\rightarrow$ T, p, μ nicht unabhängig voneinander

$\rightarrow$ alle Freiheitsgrade für das (einkomponentige, einphasige) System aufgebraucht

Äquivalente Extremalprinzipien





Wert der Entropie ist im Gleichgewicht maximal

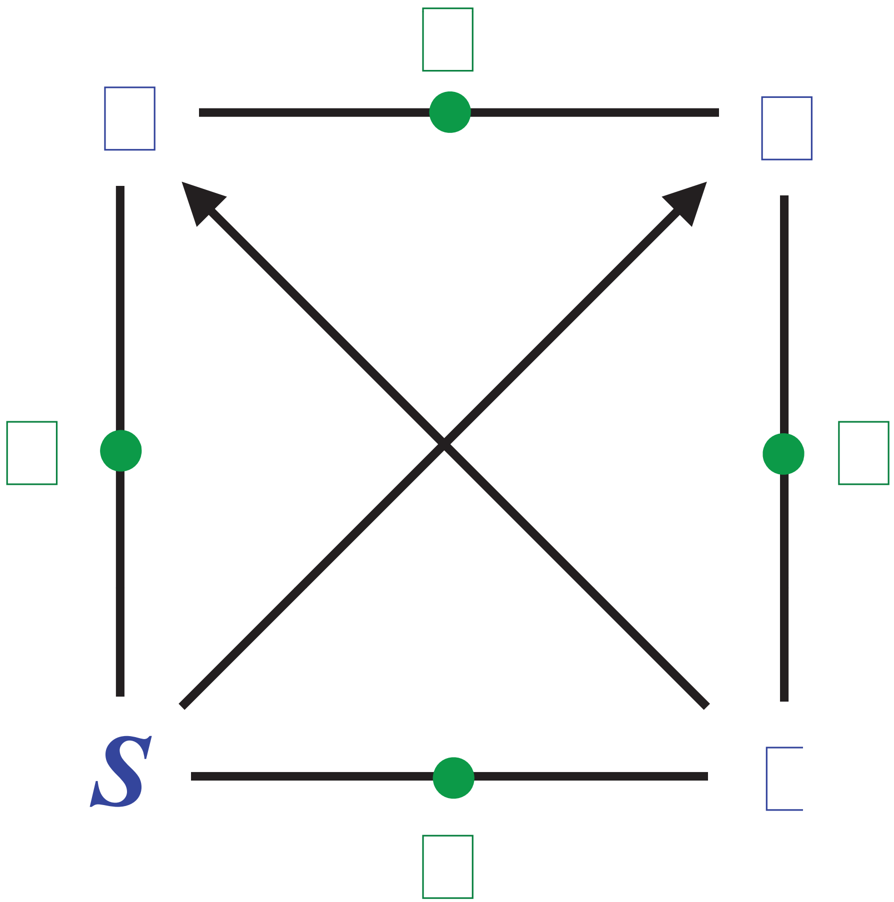
das den natürlichen Variablen zugeordnete Potential ist im Gleichgewicht minimal

Thermod□namisches □□iereck □(Maxwell-□iagramm)

graphische Darstellung der □ axwell-□elationen; verknüpft Potentiale, die eine natürliche Variable gemeinsam haben.

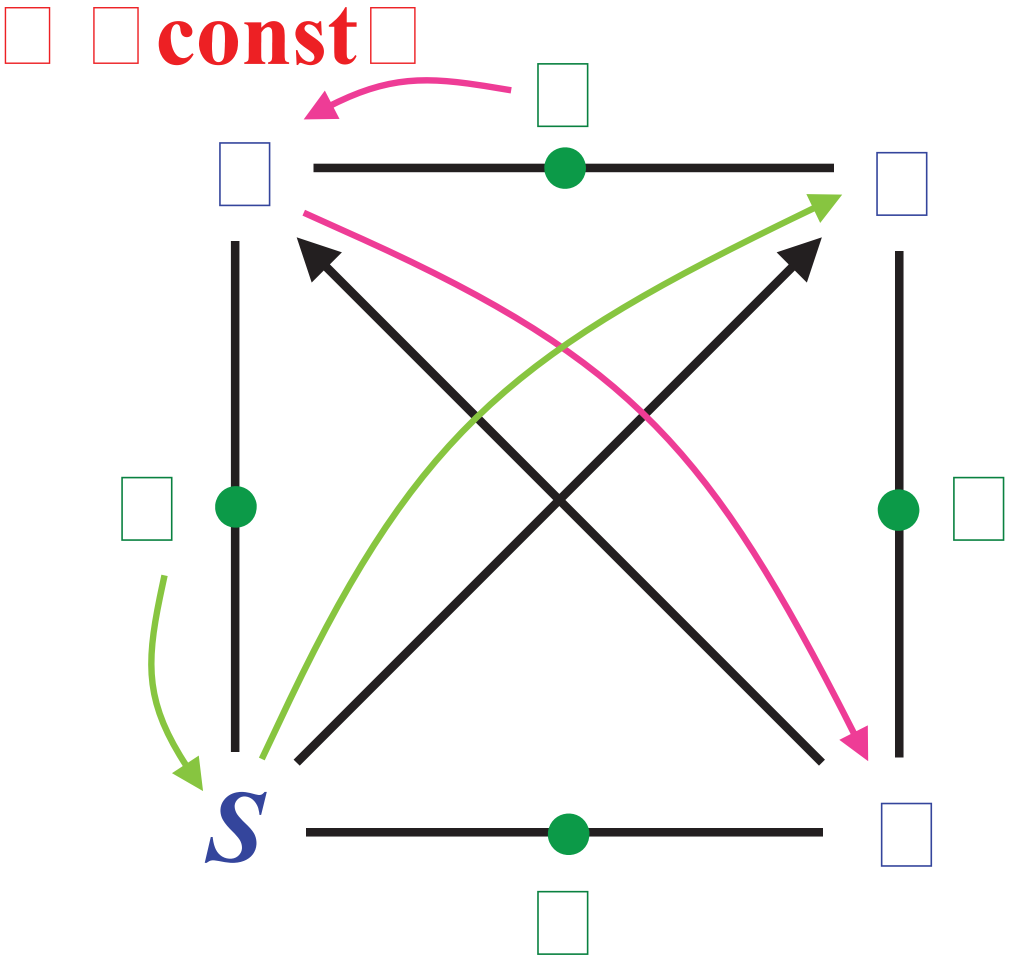
z.B.: N □const. → E (S,V,N), F (T,V,N), □ (S,p,N) , □ (T,p,N)

□ □□const□



- □□eitenmittelpunkt: thermo-dynamische Potentiale
- □angrenzende Eckpunkte: natürliche Variable
- □auf Diagonalen gegenüberliegender Eckpunkt: □. Ableitung des Potentials nach dem angrenzenden Eckpunkt
- □Pfeilrichtung bestimmt Vorzeichen der Ableitung

□Ableitungen der Potentiale:



□eis□iel □□:

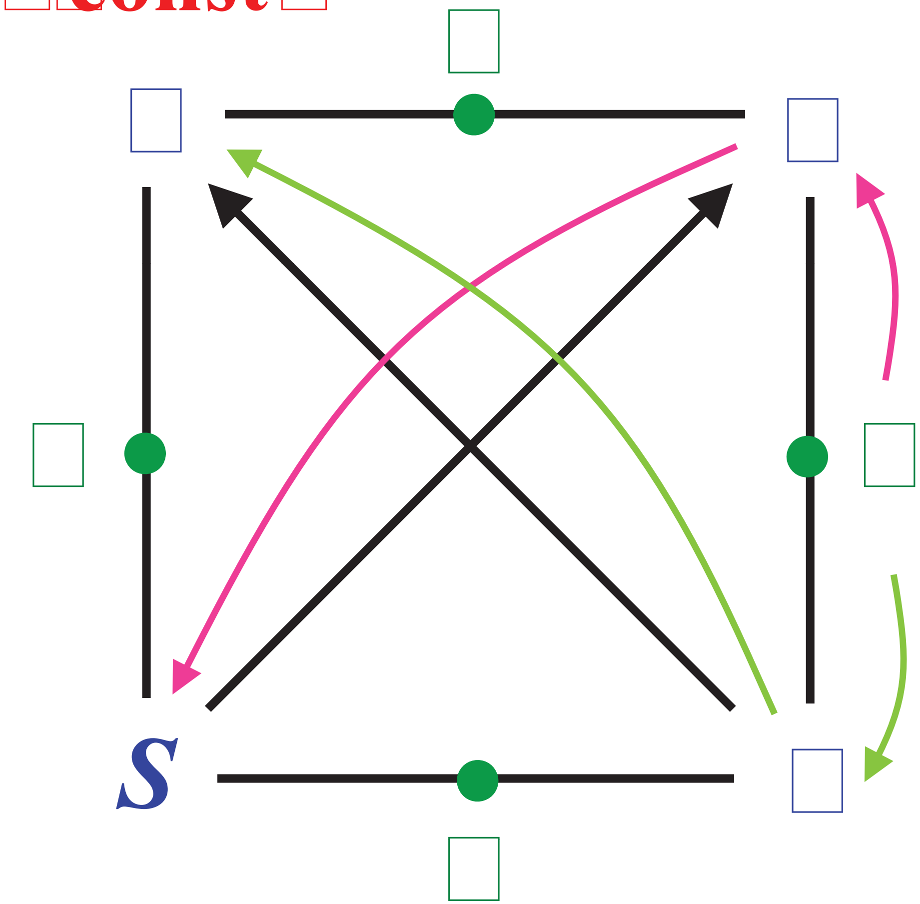
$$\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{T,N} = -p$$

□eis□iel □□:

$$\left.\frac{\partial E}{\partial S}\right|_{V,N} = T$$

□Beziehungen zwischen den Ecken → □axwell □elationen

□ □□const□



erster □□chritt:

$$\left.\frac{\partial \square}{\partial p}\right|_{T,N} = V; \quad \left.\frac{\partial \square}{\partial T}\right|_{p,N} = -S$$

□weiter □chritt:

$$\boxed{\left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_{T,N} =} - \left.\frac{\partial}{\partial p}\right|_{T,N} \frac{\partial \square}{\partial T}$$

$$= - \left.\frac{\partial}{\partial T}\right|_{p,N} \frac{\partial \square}{\partial p} \boxed{= -\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{p,N}}$$

Vorzeichen: horizontal → - ; vertikal → □

Thermodynamische Response-Funktionen:

zweite Ableitungen der thermodynamischen Potentiale

spezifische Wärme (thermischer response)

bei konstantem Volumen (isochor): $$C_V = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_{V,N} = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N} = -T\left.\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right|_{V,N}$$

bei konstantem Druck (isobar): $$C_p = \left.\frac{\partial H}{\partial T}\right|_{p,N} = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{p,N} = -T\left.\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right|_{p,N}$$

Kompressibilität (mechanischer response)

isotherm: $$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_{T,N} = -\frac{1}{V}\left.\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right|_{T,N} > 0$$

adiabatisch: $$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_{S,N} = -\frac{1}{V}\left.\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right|_{S,N}$$

isobarer Ausdehnungskoeffizient $$\alpha_p = \frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{p,N} = \frac{1}{V}\left.\frac{\partial^2 G}{\partial T\partial p}\right|_{N}$$

isochorer Spannungskoeffizient $$\beta_V = \frac{1}{p}\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_{V,N} = -\frac{1}{p}\left.\frac{\partial^2 F}{\partial T\partial V}\right|_{N}$$

• Beispiel:

ideales Gas: $E = \frac{3}{2} N k_B T \quad \Rightarrow \quad C_V(T) = \frac{3}{2} N k_B = \text{const.}$

$$\text{aber:} \quad \lim_{T \to 0} C_V = 0$$

$\rightarrow$ Modell des klassischen idealen Gases für $T \rightarrow 0$ falsch!

$$H(S, p, N) = E + pV; \quad pV = N k_B T$$

$$\Rightarrow \quad C_p = \frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial T} + \frac{\partial (pV)}{\partial T} = C_V + N k_B = \frac{5}{2} N k_B = \text{const.}$$

• $C_p \neq C_V$:

Verwendung der Jakobideterminante: $\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \left.\frac{\partial u}{\partial x}\right|_y & \left.\frac{\partial u}{\partial y}\right|_x \\ \left.\frac{\partial v}{\partial x}\right|_y & \left.\frac{\partial v}{\partial y}\right|_x \end{vmatrix}$

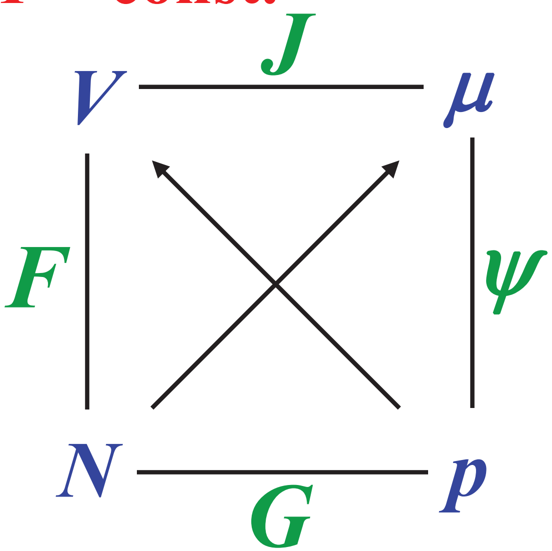
$$\Rightarrow \quad C_V = T \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N} = T \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} \cdot \frac{\partial(T,p)}{\partial(T,p)}$$

$$\Rightarrow \quad C_V = T\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,p)}\cdot\left.\frac{\partial p}{\partial V}\right|_T = T\left[\underbrace{\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_p}_{\frac{C_p}{T}}\underbrace{\left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_T}_{-V\kappa_T} - \underbrace{\left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_T\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p}_{\left(\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p\right)^2 = V^2\alpha^2}\right]\cdot\frac{-1}{V\kappa_T}$$

$$\Rightarrow \quad C_V = C_p - \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} \quad \Rightarrow \quad \boxed{C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} > 0}$$

- Verbindung von κ_T mit der Größe der Teilchenfluktuationen

$T =$ const.



$$\left.\frac{\partial N}{\partial \mu}\right|_V = \left.\frac{\partial N}{\partial p}\right|_V\left.\frac{\partial p}{\partial \mu}\right|_V = -\left.\frac{\partial V}{\partial p}\right|_N\left.\frac{\partial p}{\partial \mu}\right|_N\left.\frac{\partial p}{\partial \mu}\right|_V = \beta(\Delta N)^2$$

$$\left.\begin{aligned} V &= \left.\frac{\partial G}{\partial p}\right|_N = N\left.\frac{\partial \mu}{\partial p}\right|_N \\ N &= -\left.\frac{\partial J}{\partial \mu}\right|_V = V\left.\frac{\partial p}{\partial \mu}\right|_V \end{aligned}\right\} \Rightarrow \quad \boxed{\left(\frac{\Delta N}{N}\right)^2 = \frac{k_B T\kappa_T}{V} \sim \frac{1}{N}}$$

□ □□□s □sc□□ □□□s□n□□□□□

□ □□□s□□ □□□□ □□□t□on□ $-S□T + V□p - N□\mu = 0$

→ für einkomponentiges, einphasiges □□stem gilt

für die □n□ahl der □reiheitsgrade ***F* = □□**

(□ahl der unabh□ngigen intensiven Variablen, □b. (T, p))

freie □nthalpie: $G(T,p,N) = N\mu(T,p)$

□rweiterung der □ahl der □reiheitsgrade: verschiedene □omponenten

$$N = \sum_{□=1}^{□} N_{□}; \quad x_{□} = \frac{N_{□}}{N}$$

$$G(T,p,\underbrace{x_1,x_2,\ldots,x_{□}},N) = N\sum_{□=1}^{□} x_{□}\mu_{□}(T,p)$$

□□1 □us□t□liche □reiheitsgrade wegen $\sum_{□=1}^{□} x_{□} = 1$

$$\boxed{\Rightarrow \quad □ = 2 + □ - 1}$$

□inschr□nkung der □ahl der □reiheitsgrade bei mehreren □hasen $\square_\square$

$$\mu_\square \quad \to \quad \mu_\square^\square \quad (\square = 1,\ldots,\square)$$

chemisches Gleichgewicht □wischen □hasen:

$$\mu_\square^1 = \mu_\square^2 = \ldots = \mu_\square^\square$$

$\to$ (□□1) Bestimmungsgleichungen

$$\boxed{\begin{aligned} &\Rightarrow \quad \square = 2 + (\square - 1) - (\square - 1) \\ &\Rightarrow \quad \square = 2 + \square - \square \end{aligned}}$$

□ □□□s □sc□□ □□□s □n □□□□□

Phasenübergänge

- **Klassifikation von Phasenübergängen**

<u>Ehrenfest</u>: Analyse der mathematischen Struktur von thermodynamischen Potentialen

Potentiale müssen aus Stabilitätsgründen stetig sein, ihre Ableitungen müssen diese Bedingung aber nicht erfüllen; Ordnung des Phasenüberganges bestimmt durch die jeweils erste unstetige Ableitung des Potentials (üblicherweise G) an der Stelle des kritischen Punktes ($T_{\square}$, $p_{\square}$)

freie Enthalpie $G(T_{\square}, p_{\square}, \square)$

Satz aller anderen möglichen Variablen

Ableitung nach beliebiger Variable □ am kritischen Punkt ($T_□$, $p_□$):

$$\frac{\partial^1}{\partial □^1} G\Big|_{T_□, p_□} \text{ unstetig} \Leftrightarrow \text{Phasenübergang erster Ordnung}$$

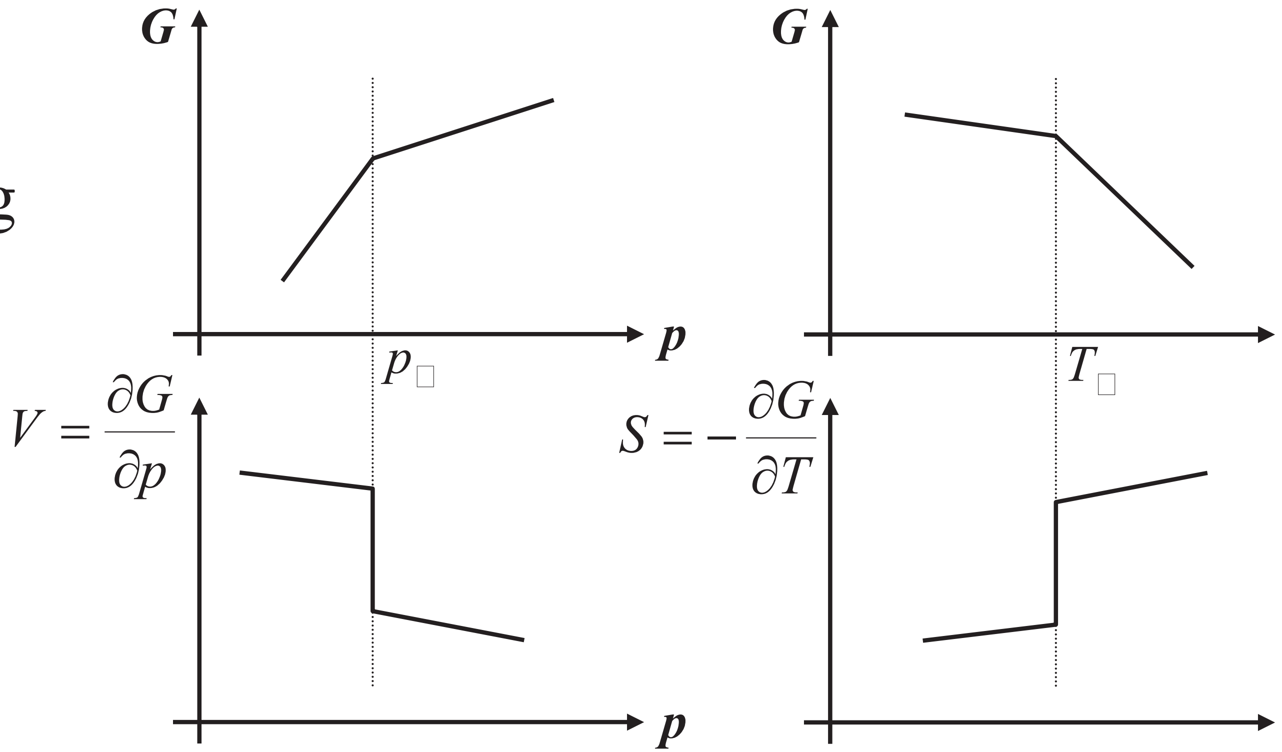
$$\frac{\partial^2}{\partial □^2} G\Big|_{T_□, p_□} \text{ unstetig} \Leftrightarrow \text{Phasenübergang zweiter Ordnung}$$

$$\frac{\partial^□}{\partial □^□} G\Big|_{T_□, p_□} \text{ unstetig} \Leftrightarrow \text{Phasenübergang □□ter Ordnung}$$

□.□□ □□n□n□□

Beispiel: Übergang

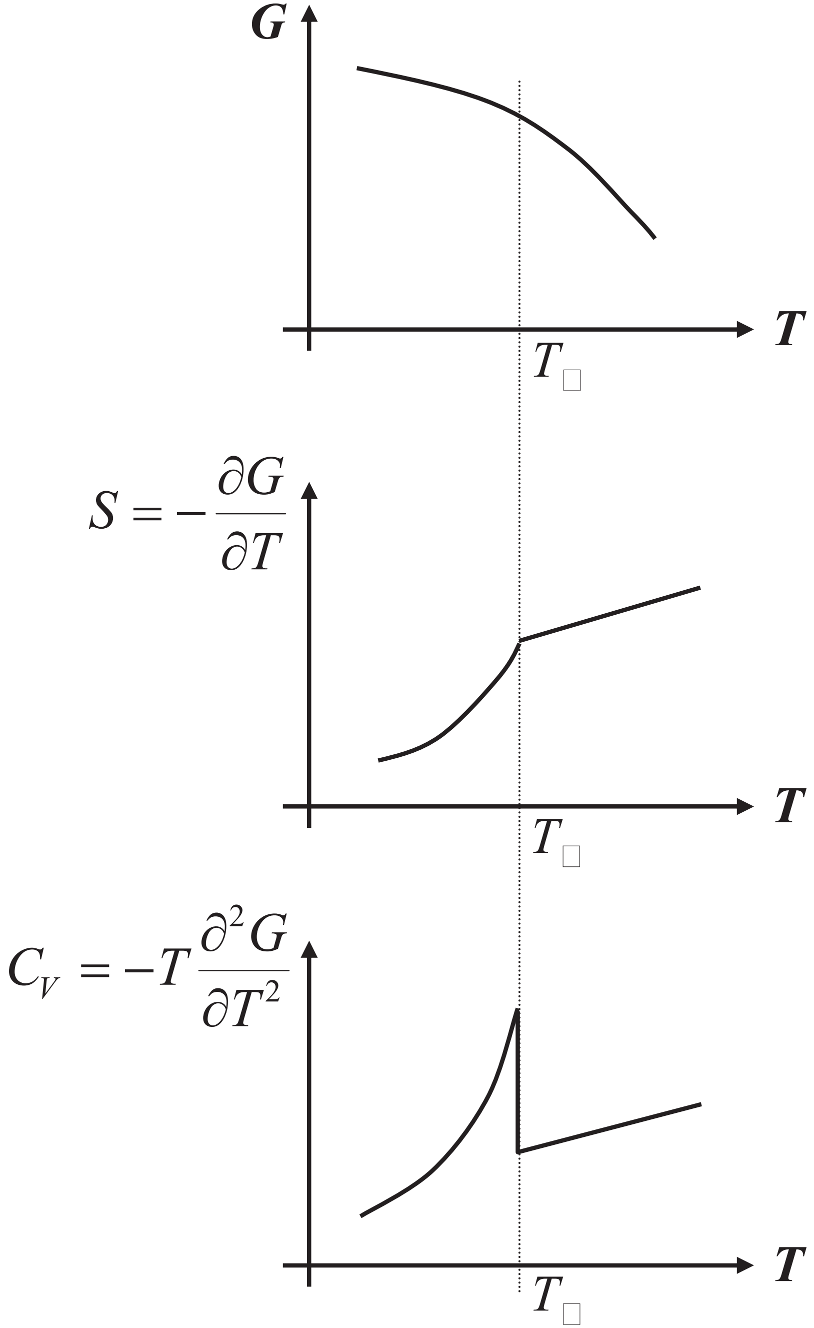
Gas ↔ Flüssigkeit



□.□□ □□n □n□□

Beispiele:

- □bergang in die supraflüssige □hase
- □bergang paramagnetisch $\leftrightarrow$ ferromagnetisch



andere Möglichkeiten der □lassifi□ierung:

- □□mmetriebrechung: □.B. □ asser ↔ □is

isotrop, homogen

□ristallgitter → geringerer Grad der □□mmtrie

□lassifi□ierung nach der □rt der gebrochenen □□mmetrie

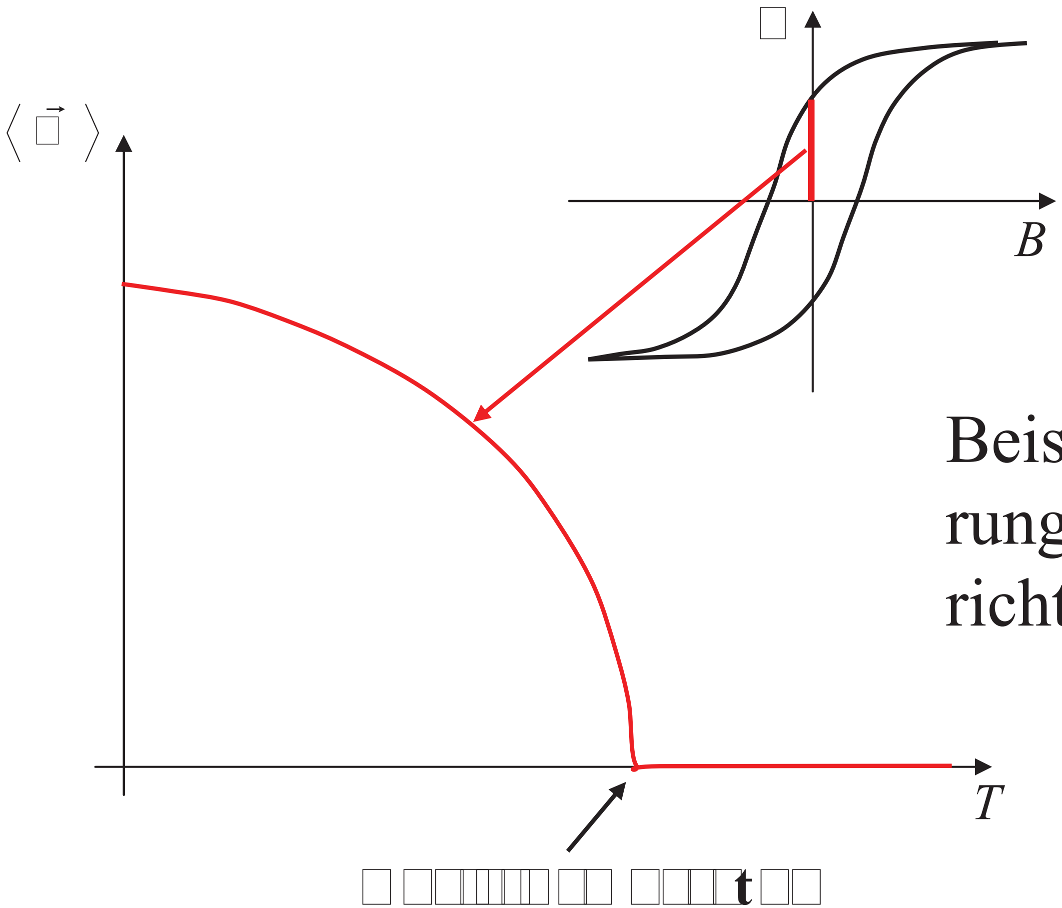
- nach dem Grad der □rdnung:

meist herrscht im □□stem mit geringerer Temperatur ein höherer Grad der □rdnung → □lassifikation durch einen □rdnungsparameter η

Beispiele:	$\eta = \rho_{\text{fest}} - \rho_{\text{flüssig}}$	□lüssigkeit ↔ □estkörper
	$\vec{\eta} = \vec{□}$	□erromagnetismus
	$\eta = □_0 = N_0\ □N$	Bose□□instein□□ondensation

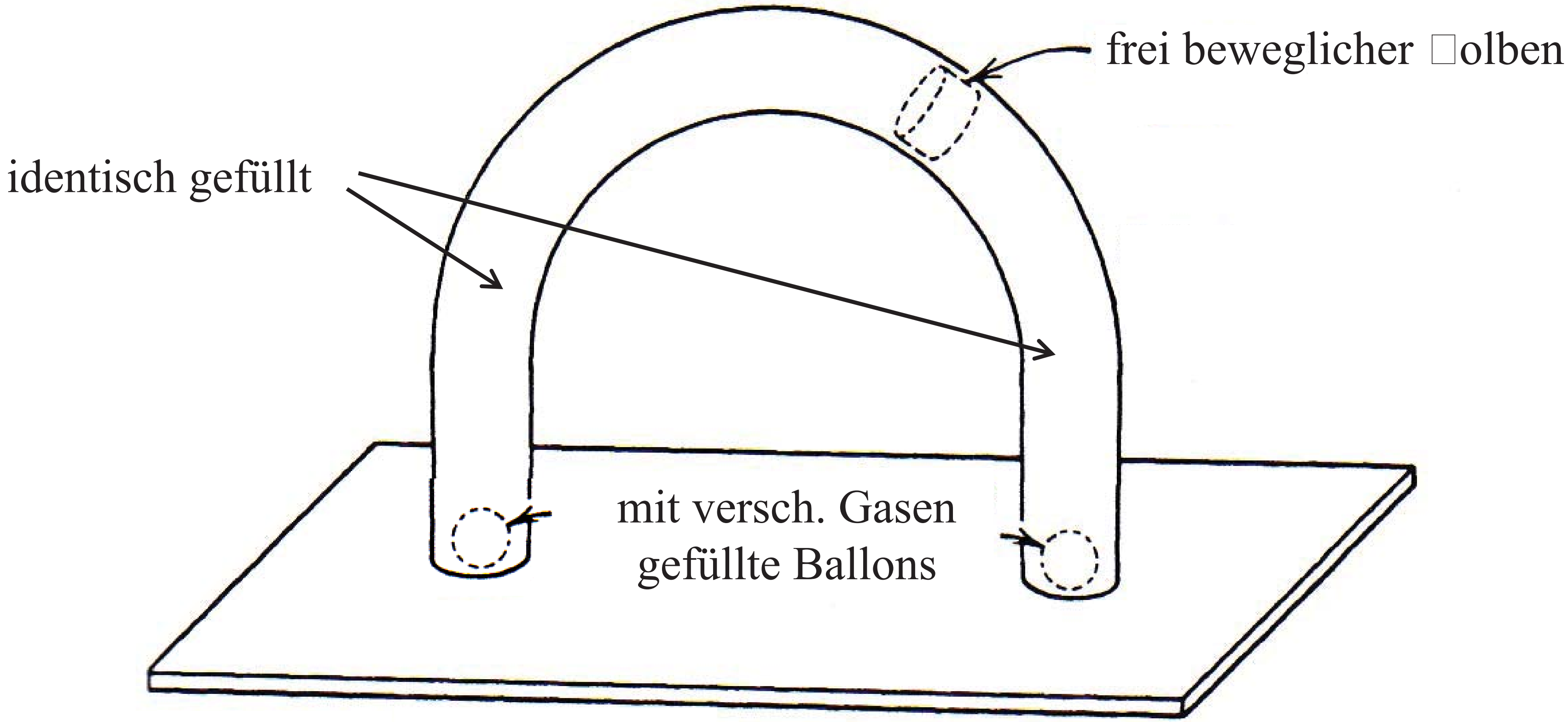
- η □ndert sich an $T_{□}$ abrupt von 0 auf den Ma□imalwert:
  $\rightarrow$ diskontinuierlicher □bergang (meist 1. □rdnung)

- η f□llt mit wachsendem T von Ma□imalwert auf □ull bei $T_{□}$ ab:
  $\rightarrow$ kontinuierlicher □bergang (meist 2. □rdnung)



Beispiel: spontane Magnetisie□rung eines □erromagneten (□us□richtung magnetischer □ipole)

□□ □□□n □□n □□□□□□ □nt□



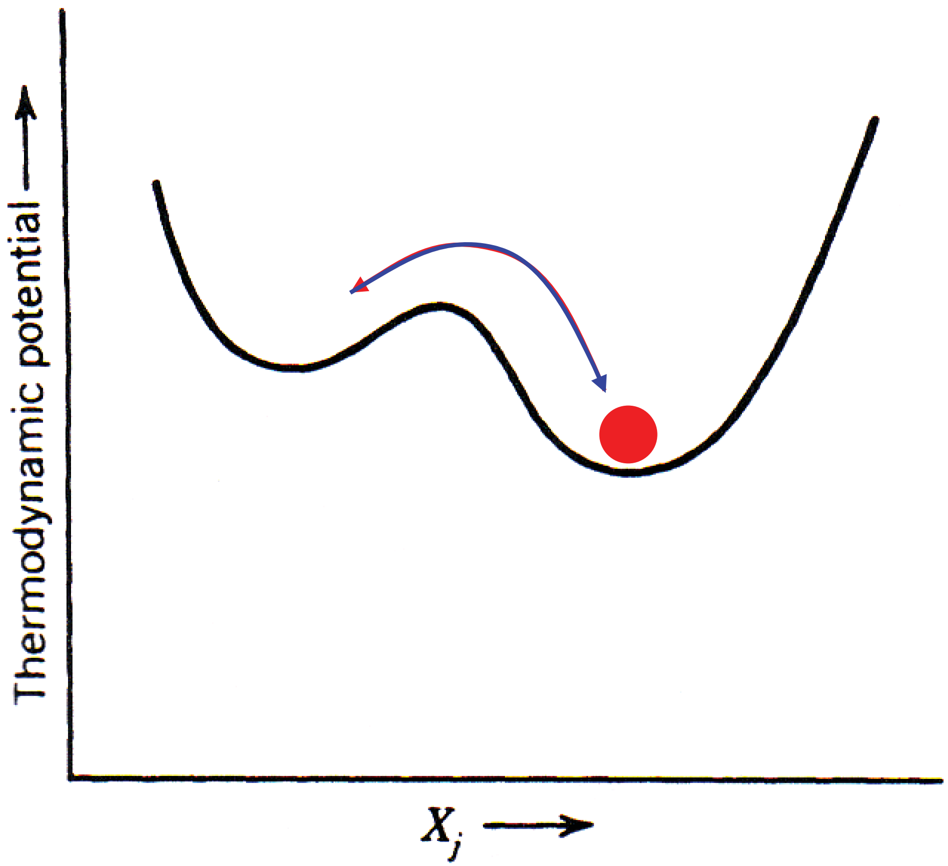
bei Temperatur $T_{\square}$ → beide Ballons gleiches Volumen

$T > T_{\square}$ → linker Ballon größer

$T \square T_{\square}$ → rechter Ballon größer

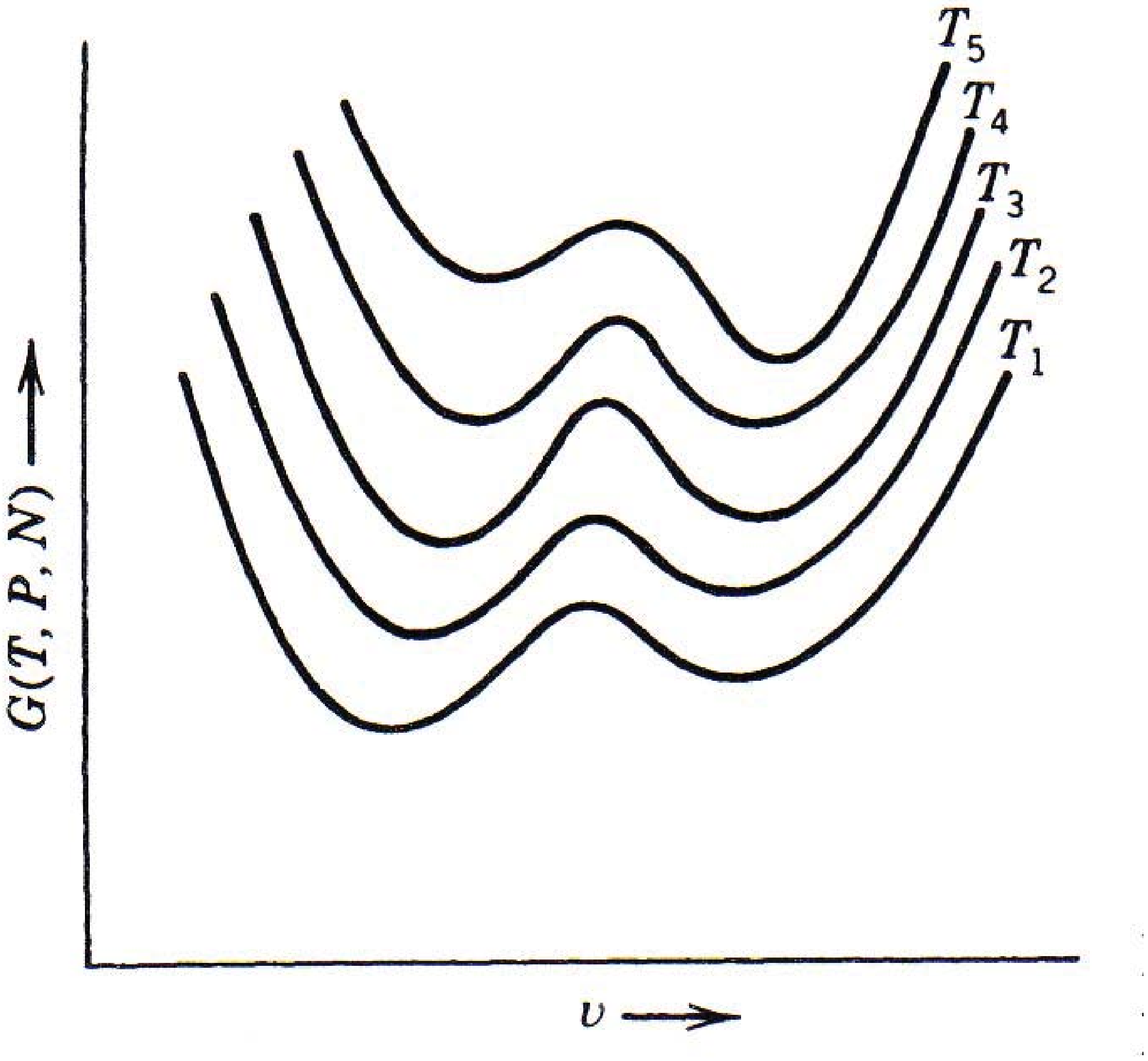
□ □□□c□□□□ □c□ts□□st□n□

□olben befindet sich vorwiegend auf □eite mit kleinerem Ballon; □luktuationen können □u □eitenwechsel führen

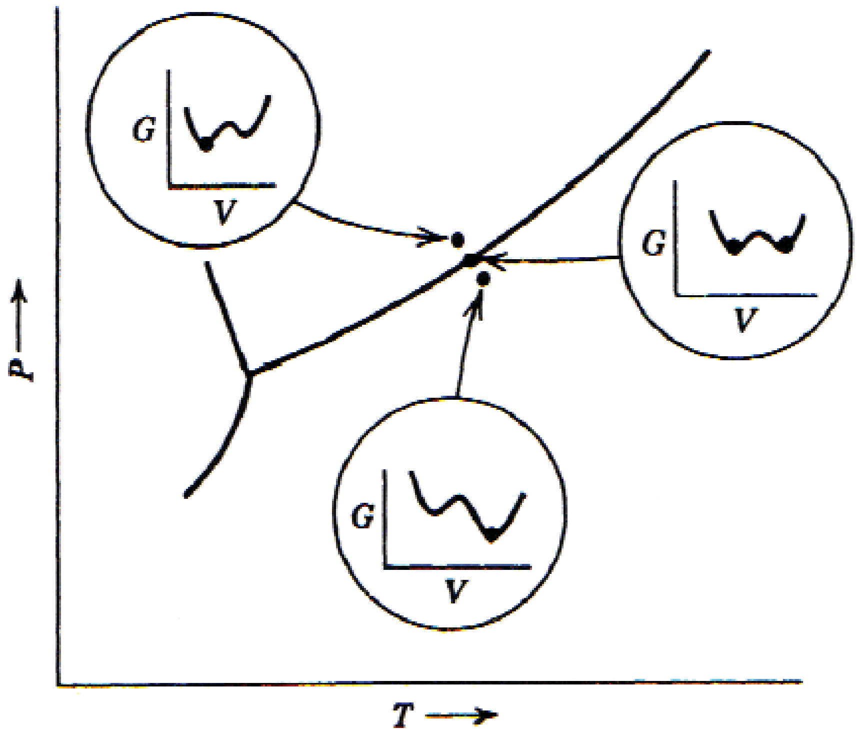


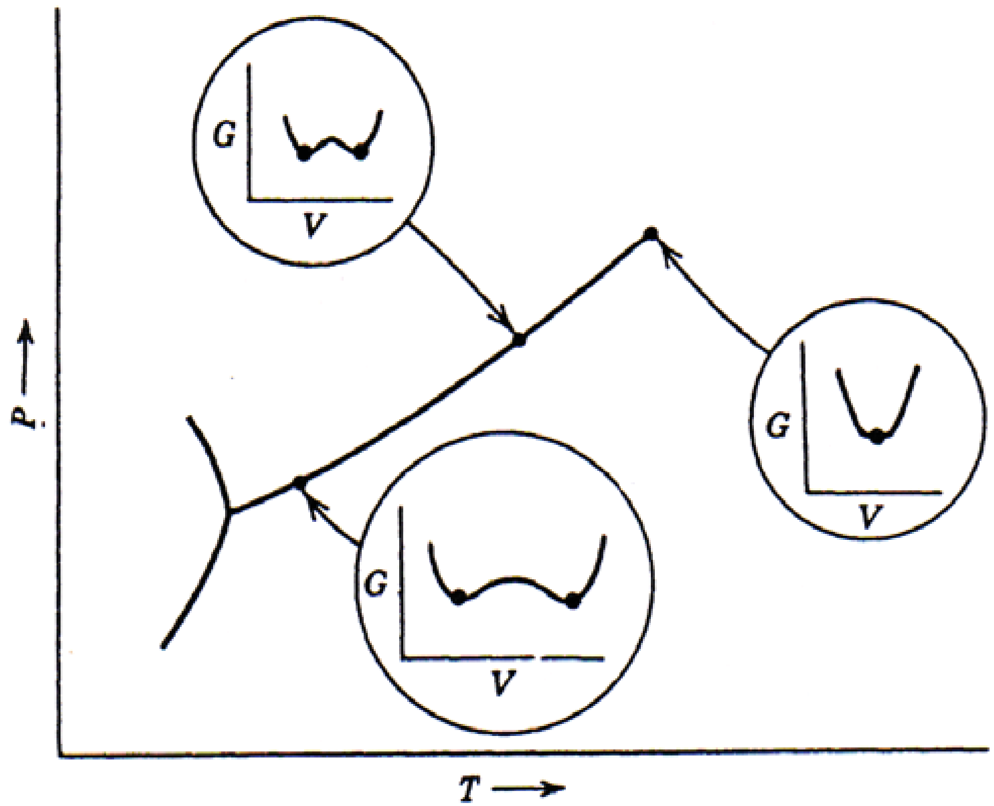
große □lukuationen wesentlich unwahr□ scheinlicher → □□stem □meistens□im absoluten Minimum

□□□s□n□□□□□□n□



□ot□nt□□□← → □□□s□n□□□□□□□ □





Ginzburg-Landau-Theorie

Beschreibung des analytischen Verhaltens des thermodynamischen Potentials als Funktion des Ordnungsparameters in der Umgebung der kritischen Temperatur T_c in der Phase mit geringerem Grad der Symmetrie

$$G(T,p,f) = G_0(T,p) + \alpha_2(T,p)\eta^2 + \alpha_3(T,p)\eta^3 + \alpha_4(T,p)\eta^4 + \ldots - f\eta$$

f: verallgemeinerte Kraft (intensiv) zum Ordnungsparameter η (extensiv)

enthält alle Anteile von *G*, die vom Phasenübergang nichts beeinflußt werden
Beispiel: alle nichtmagnetischen Anteile von *G* beim Übergang paramagnetisch $\leftrightarrow$ ferromagnetisch $\eta \leftrightarrow \vec{M};\ f \leftrightarrow \vec{B}$

□η bestimmt durch □inimierung von G

□G muß ein Skalar sein

□in G auftretende Terme festgelegt durch Symmetrie□ eigenschaften des Systems

Beispiel: magnetischer Übergang

$$\eta = \vec{M} \quad \rightarrow \quad \text{keine ungeraden Potenzen von } \eta$$

$$G(T,p,\vec{B}) = G_0(T,p) + \alpha_2(T,p)\left(\vec{M}\cdot\vec{M}\right) + \alpha_4(T,p)\left(\vec{M}\cdot\vec{M}\right)^2 + \ldots - \vec{B}\vec{M}$$

□□ontinuierli□he□□berg□nge□

□linearer Term (z□B□durch externes B□Feld): sorgt im gesamten Temperaturbereich für □erte $\eta \neq 0$, kein scharfer Übergang beobachtbar $\rightarrow$ vorerst Betrachtung des feldfreien Falls $\boxed{(f\ \square\ 0)}$

□α_3 □0 (□nversionssymmetrie)

□α_4 □0 (Stabilität)

$$\boxed{\alpha_4(p,T) = \alpha_4(p,T_c) = \alpha_4(p) > 0}$$

□$\alpha_2\,(T_c)$ □0:

□ inimum von G: $\Rightarrow$

$$\frac{\partial G}{\partial \eta} = 2\alpha_2\eta + 4\alpha_4\eta^3 + \ldots = 0$$

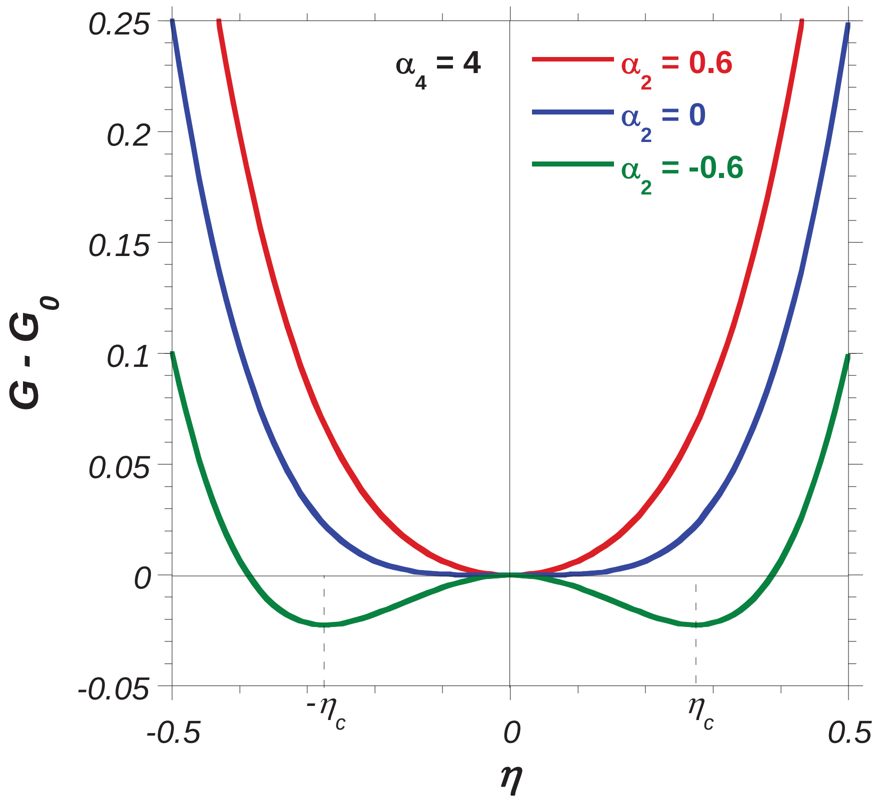
$$\frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2} = 2\alpha_2 + \square 2\alpha_4\eta^2 + \ldots \geq 0$$

$$\left.\begin{array}{l} T \;\square\; T_c \rightarrow \eta \;\square\, 0 \rightarrow \alpha_2 \geq 0 \\ T \;\square\; T_c \rightarrow \eta \;\square\, 0 \rightarrow \alpha_2 < 0 \end{array}\right\} \rightarrow \alpha_2\,(T_c) \;\square\, 0$$

$$\boxed{\text{Ansatz: } \alpha_2 \;\square\; \square(p) \times (T \;\square T_c)\ ;\ \square(p) \;\square\, 0}$$

→ zu untersuchende Funktion (h□here Potenzen von η vernachlässigt)

$$G(T,p) = G_0(T,p) + \square(p)(T - T_c)\eta^2 + \alpha_4(p)\eta^4$$



$$\frac{\partial G}{\partial \eta} = 2\alpha_2\eta + 4\alpha_4\eta^3 = 0$$

→ drei □□sungen:

$$\eta^{\square} = 0; \quad \eta_c^{2,3} = \pm\sqrt{\frac{\square(p)(T_c - T)}{2\alpha_4(p)}}$$

$T \;\square\; T_c$: nur □□sung □

$$G(T,p,\eta) = G_0(T,p)$$

$T \;\square\; T_c$: nur pos□□□sung akzeptabel

$$G(T,p,\eta) = G_0(T,p) - \frac{\square^2 (T_c - T)^2}{4\alpha_4}$$

Verhalten thermodynamischer Gr□ßen nahe T_c :

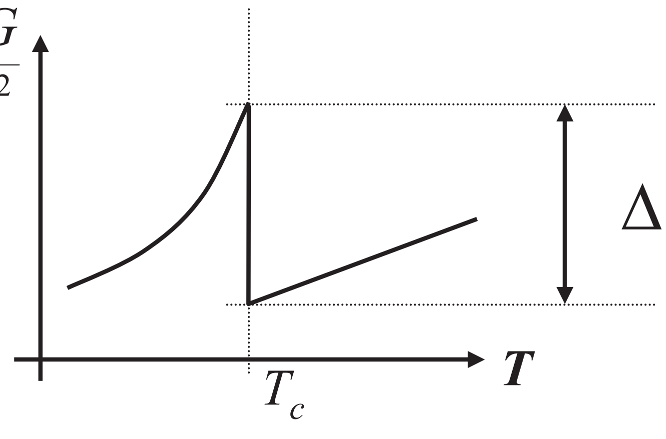
□□ntropie stetig bei T_c:

$$\square = -\frac{\partial G}{\partial T} = \begin{cases} \square_0 & T > T_c \\ \square_0 - \dfrac{\square^2 (T_c - T)}{2\alpha_4} & T \le T_c \end{cases}$$

□□ ärmekapazität (2□Ableitung) unstetig bei T_c:

$$\square_p = T\frac{\partial \square}{\partial T}\bigg|_p = -T\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\bigg| = \begin{cases} \square_{p0} & T > T_c \\ \square_{p0} + \dfrac{\square^2 T}{2\alpha_4} & T \le T_c \end{cases}$$

$$\square_p = -T\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$$

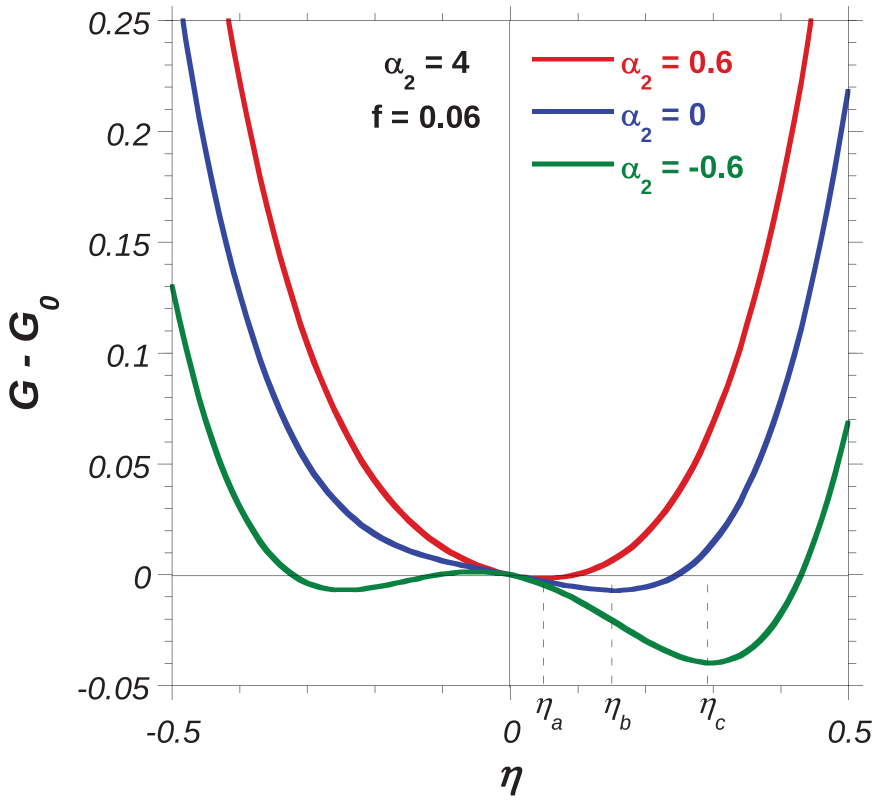


$$\Delta \square_p = \frac{\square^2 T_c}{2\alpha_4}$$

externes Feld zugelassen $\rightarrow$ Berechnung von Suszeptibilitäten

$$G(T,p,f) = G_0(T,p) + □(p)(T-T_c)\eta^2 + \alpha_4(p)\eta^4 + \ldots - f\eta$$

$\rightarrow$ η ist für alle Temperaturen ungleich null $\rightarrow$ äusseres Feld verursacht Symmetriebrechung (Beispiel: □agnetfeld sorgt für Ausrichtung der magnetischen □ipole $\rightarrow$ □sotropie der Phase oberhalb $T_{□urie}$ zerst□rt)



Gleichgewicht für

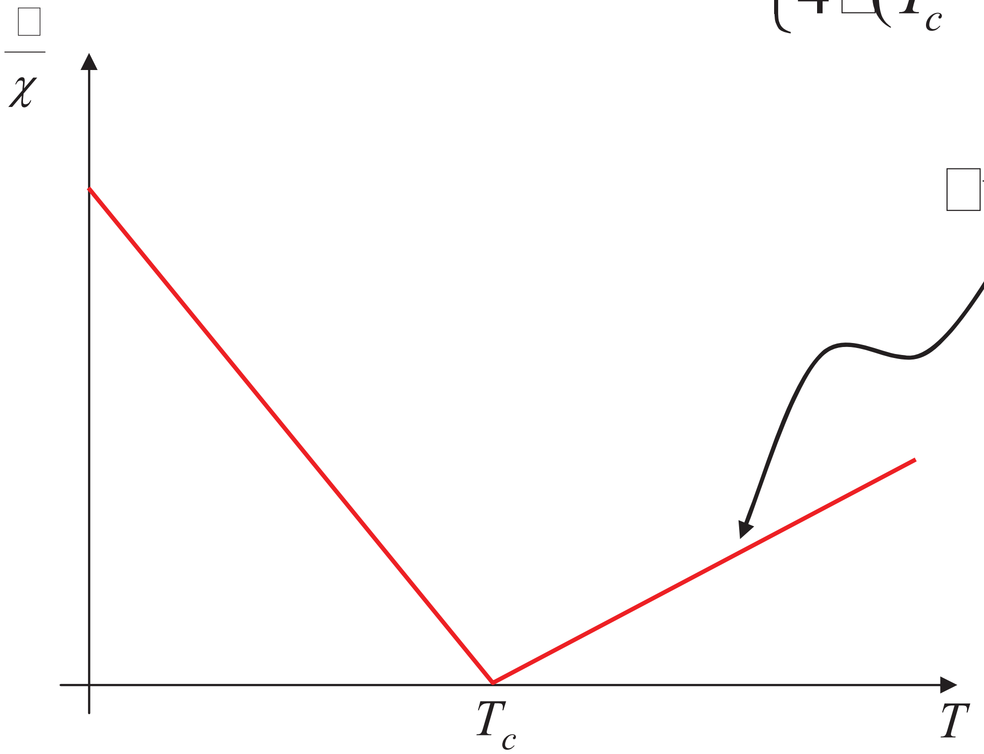
$$\frac{\partial G}{\partial \eta} = 2□(T-T_c)\eta + 4\alpha_4\eta^3 - f = 0$$

$$\chi(f) := \left.\frac{\partial \eta}{\partial f}\right|_{T,p} = -\left.\frac{\partial^2 G}{\partial f^2}\right|_{T,p}$$

$$\Rightarrow \quad \chi(f) = \frac{□}{2□(T-T_c) + □2\alpha_4\eta^2}$$

Grenzfall $f \to 0$: $\quad \eta = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ \sqrt{-\alpha_2 □ 2\alpha_4} & T < T_c \end{cases}$

$$\Rightarrow \quad \lim_{f \to 0} \chi(f) = \begin{cases} \dfrac{□}{2□(T - T_c)} & T > T_c \\ \dfrac{□}{4□(T_c - T)} & T < T_c \end{cases}$$



□urie□Gesetz: $\chi \propto \dfrac{\rho}{T}$

□ivergenz von χ direkte Folge des sehr flachen □inimums von G an T_c

□ritis□he□□□□onenten□

Verhalten verschiedener thermodynamischer Gr□ßen in der □ähe des Phasenüberganges läßt sich durch □kritische □xponenten□charakterisieren□

□ntwicklung der Gr□ße nach □ntwicklungsparameter

$$\varepsilon = \frac{T - T_c}{T_c}$$

□ntwicklung der Funktion □nach ε :

$$\square(\varepsilon) = \square\varepsilon^{\lambda}$$

kritischer □xponent λ definiert durch

$$\lambda = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{\ln \square(\varepsilon)}{\ln \varepsilon}$$

Ginzburg□□andau (G□) Theorie erlaubt einfache Abschätzung der kritischen □xponenten

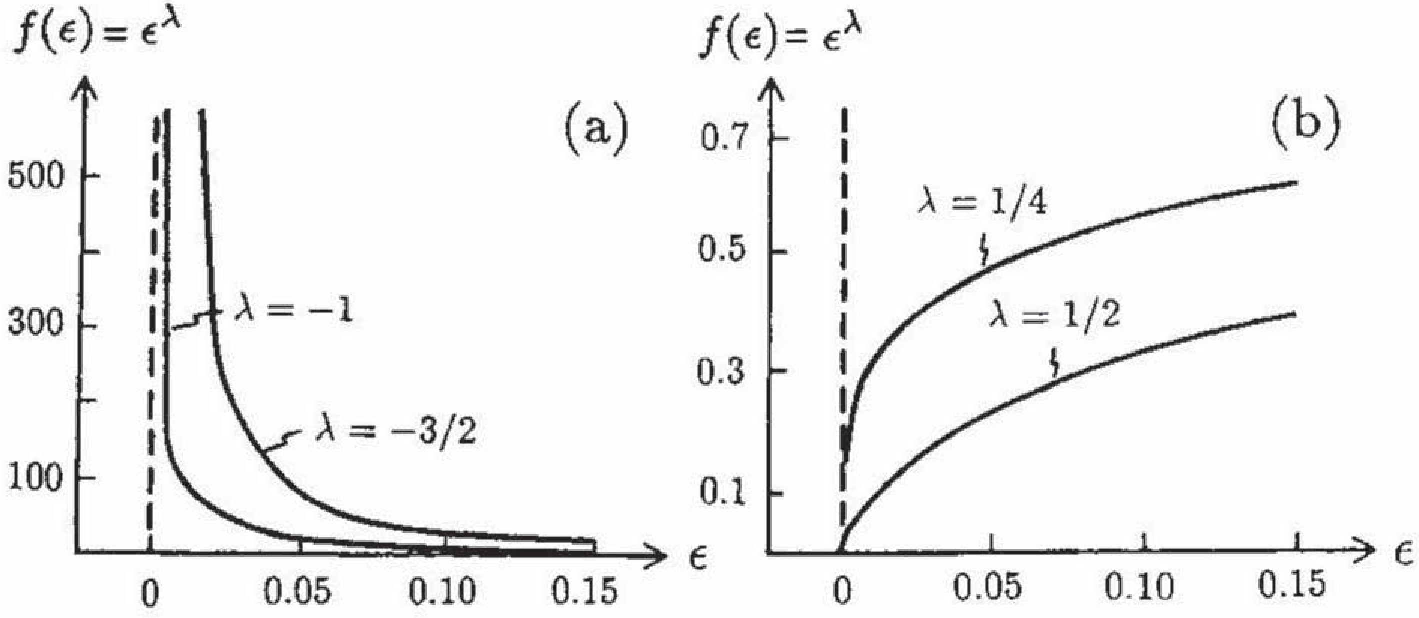


Fig. 3.25. Plots of $f(\varepsilon) = \varepsilon^{\lambda}$ for cases when $\lambda \neq 0$ (a) Plots for $\lambda = -1$ and $\lambda = -\frac{3}{2}$. (b) Plots for $\lambda = \frac{1}{4}$ and $\lambda = \frac{1}{2}$.

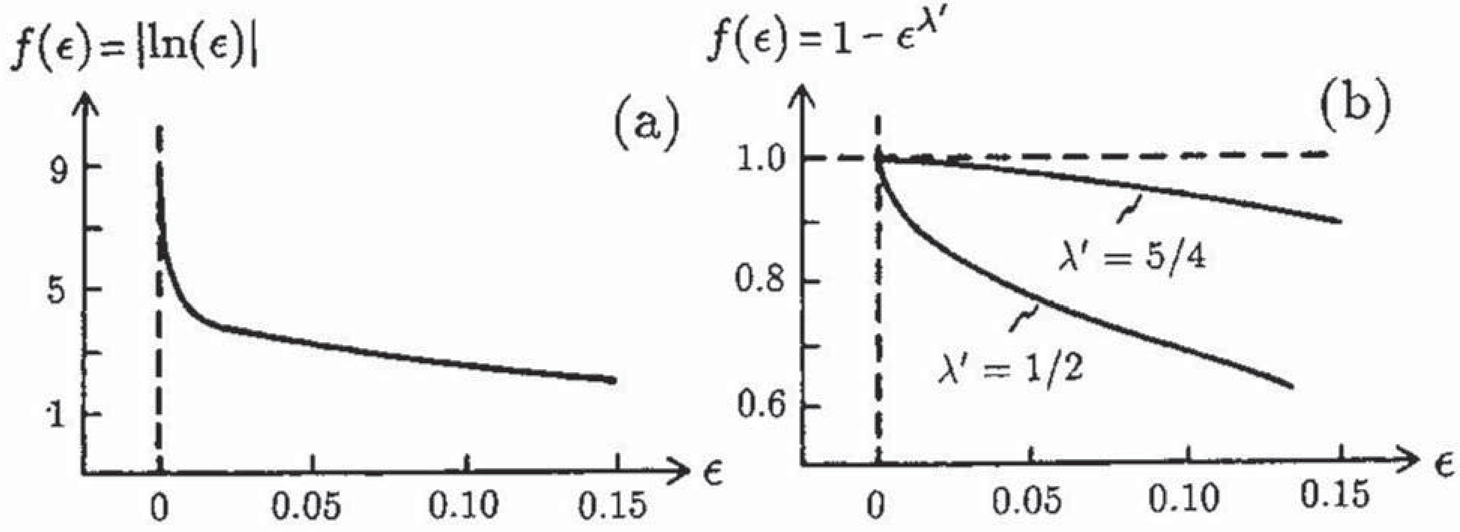


Fig. 3.26. Plots of $f(\varepsilon) = \varepsilon^{\lambda}$ for cases when $\lambda = 0$, (a) Plot of $f(\varepsilon) = |\ln(\varepsilon)|$. (b) Plot of $f(\varepsilon) = 1 - e^{\lambda'}$.

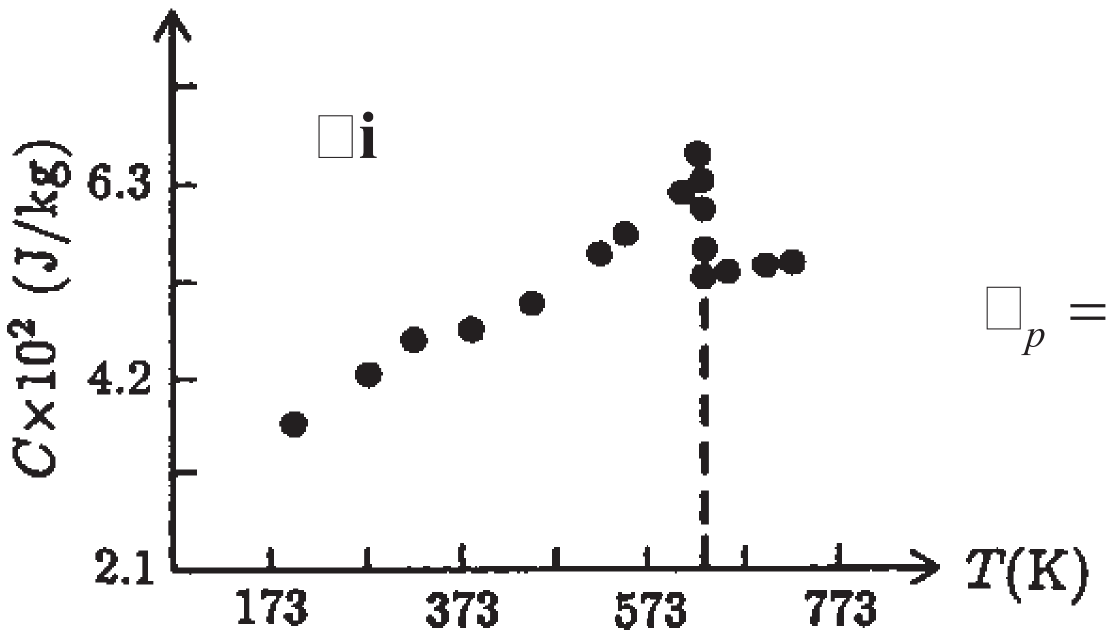
Thermodynamische Größen und ihre kritischen Exponenten für kontinuierliche Phasenübergänge (Übergänge zweiter Ordnung; Beispiel: Übergang paramagnetisch $\leftrightarrow$ ferromagnetisch):

• spezifische Wärme (α – Exponent):

$$\boxed{C_p = C_\alpha(\pm\varepsilon)^{-\alpha}}$$

Experiment: α □0□□

G□: α □0



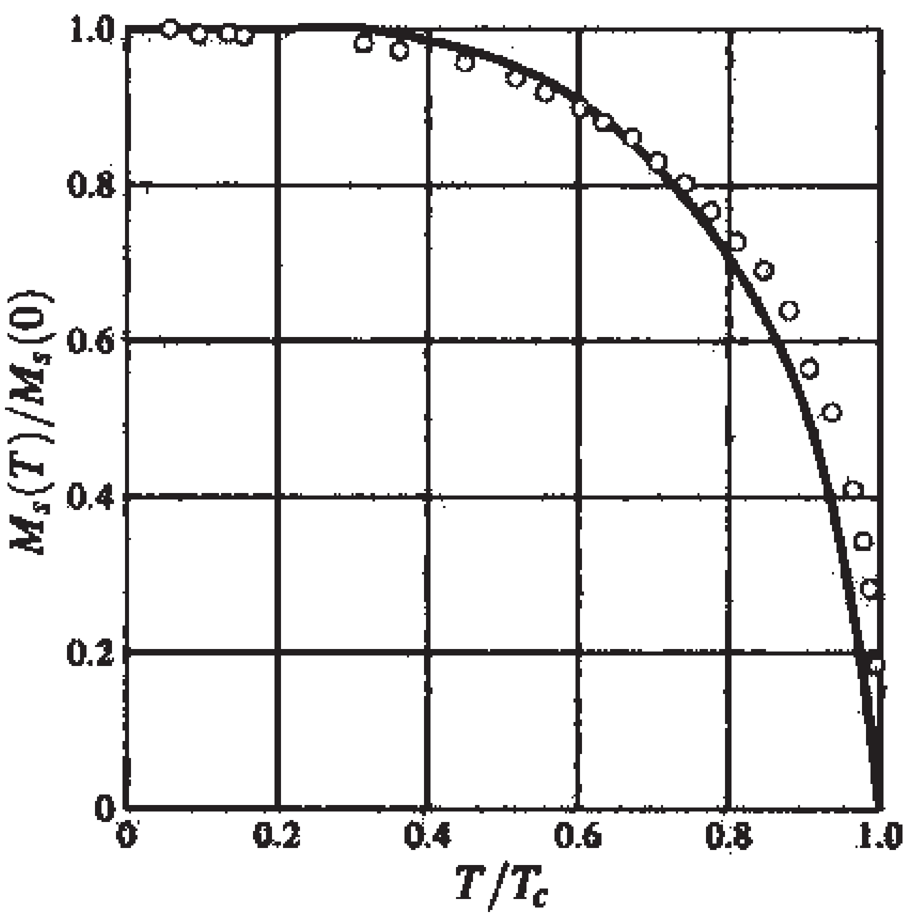
$$C_p = \begin{cases} C_{p0} & T > T_c \\ C_{p0} + \dfrac{□^2 T}{2\alpha_4} & T \le T_c \end{cases}$$

□Ordnungsparameter (β □□xponent):

$$\eta = \boxed{□_\beta(-\varepsilon)^\beta}$$

□xperiment: β □ □3

G□: β □ □2



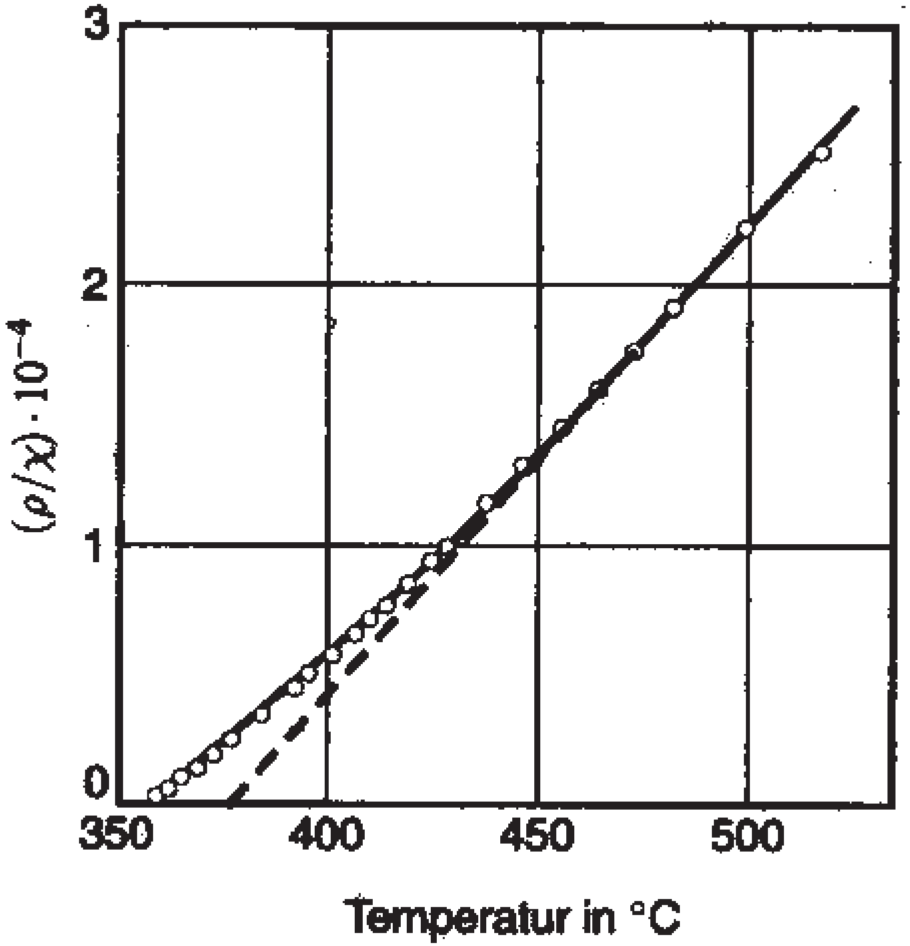
$$\eta_c = \sqrt{\frac{□(p)}{2\alpha_4(p)}}(T_c - T)^{□2}$$

□Suszeptibilität (γ □□xponent):

$$\boxed{\chi = \square_{\gamma}(\pm\varepsilon)^{-\gamma}}$$

□xperiment: γ □4□3

G□: γ □ □



$$\chi(f) = \begin{cases} \dfrac{\square}{2\square}(T - T_c)^{-\square} & T > T_c \\ \dfrac{\square}{4\square}(T_c - T)^{-\square} & T < T_c \end{cases}$$

□externes Feld als Funktion von η (δ □□xponent):

$$f = □_{\delta}\eta^{\delta}$$

□xperiment: δ □4□□

G□: δ □3

$$\frac{\partial G}{\partial \eta} = 2\alpha_2\eta + 4\alpha_4\eta^3 - f = 0$$

$$\eta = \eta_0 + \delta\eta(f)$$

Feld sehr klein

$$\left.\begin{array}{l} \lim\limits_{T\to T_c^+} \alpha_2 = \lim\limits_{T\to T_c^+}\left[□(p)\cdot(T - T_c)\right] = 0 \\ \lim\limits_{T\to T_c^+} \eta_0 = 0 \qquad \text{(paramagn□Phase)} \end{array}\right\} \Rightarrow \quad \frac{\partial G}{\partial \eta} = 4\alpha_4\delta\eta^3 - f = 0$$

am kritischen Punkt gilt: η □ $\delta\eta \to \delta$ □3

Grund für ungenau vorhergesagte kritische Exponenten:

Fluktuationen

Bei T_c kommt es zu starken Fluktuationen von η, die das Verhalten der thermodynamischen Größen und damit die kritischen Exponenten beeinflussen.

Wahrscheinlichkeit für Fluktuation ist abhängig von der Größe der Abweichung ΔG vom Gleichgewichtswert $G(T,p,\langle\eta\rangle)$

$$W(\Delta G) \propto \exp\left[-\frac{\Delta G}{k_B T}\right]$$

$$\eta = \langle\eta\rangle + \Delta\eta \quad \Rightarrow \quad \Delta G = G\big(\langle\eta\rangle + \Delta\eta\big) - G\big(\langle\eta\rangle\big)$$

$$G(\eta) = G(\langle\eta\rangle) + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial\eta}\right)_{\langle\eta\rangle}}_{=0\ \text{(Gleichgewicht)}} \Delta\eta + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial\eta^2}\right)_{\langle\eta\rangle} \Delta\eta^2 + \ldots$$

kleine Abweichungen vom Gleichgewicht

$$\Delta G = \frac{\square}{2}\Delta\eta^2 \left(\frac{\partial^2 G}{\partial\eta^2}\right)_{\langle\eta\rangle} = \frac{\Delta\eta^2}{2\chi}$$

$$\text{wegen} \quad \frac{\partial G}{\partial\eta} = 0 \quad \Rightarrow \quad 2\alpha_2\eta + 4\alpha_4\eta^3 = f \qquad \Big| \frac{\partial}{\partial f}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial\eta}{\partial f}\frac{\partial^2 G}{\partial\eta^2} = \chi\frac{\partial^2 G}{\partial\eta^2} = \square$$

$$\boxed{\Rightarrow \quad \square(\Delta G)_{T=T_c} \;\square \exp\left[-\frac{\Delta\eta^2}{2\chi\square_B T_c}\right] \quad \Rightarrow \quad \left\langle\Delta\eta^2\right\rangle_{T=T_c} = \chi\square_B T_c \propto \frac{\square}{T-T_c}}$$

Entwicklung $G = G_0 + \alpha_2 \eta^2 + \alpha_4 \eta^4 - f\eta$ nur gültig für kleine räumliche Fluktuationen, sodaß $\eta \approx \langle \eta \rangle$; ist diese Voraus-setzung nicht mehr erfüllt $\rightarrow$ Aufnahme von Zusatztermen, die Ableitungen von η nach den Koordinaten x_i enthalten

$\rightarrow$ G wird Volumensintegral über eine Potentialdichte

einfachster, nicht verschwindender Term $\propto (\nabla \eta)^2$

$$\boxed{\Rightarrow \quad G = \int_V d^3\vec{r} \left[g \cdot (\nabla \eta)^2 + \frac{a(p)}{V}(T - T_c)\eta^2 + \frac{\alpha_4}{V}\eta^4 - f\eta \right]}$$

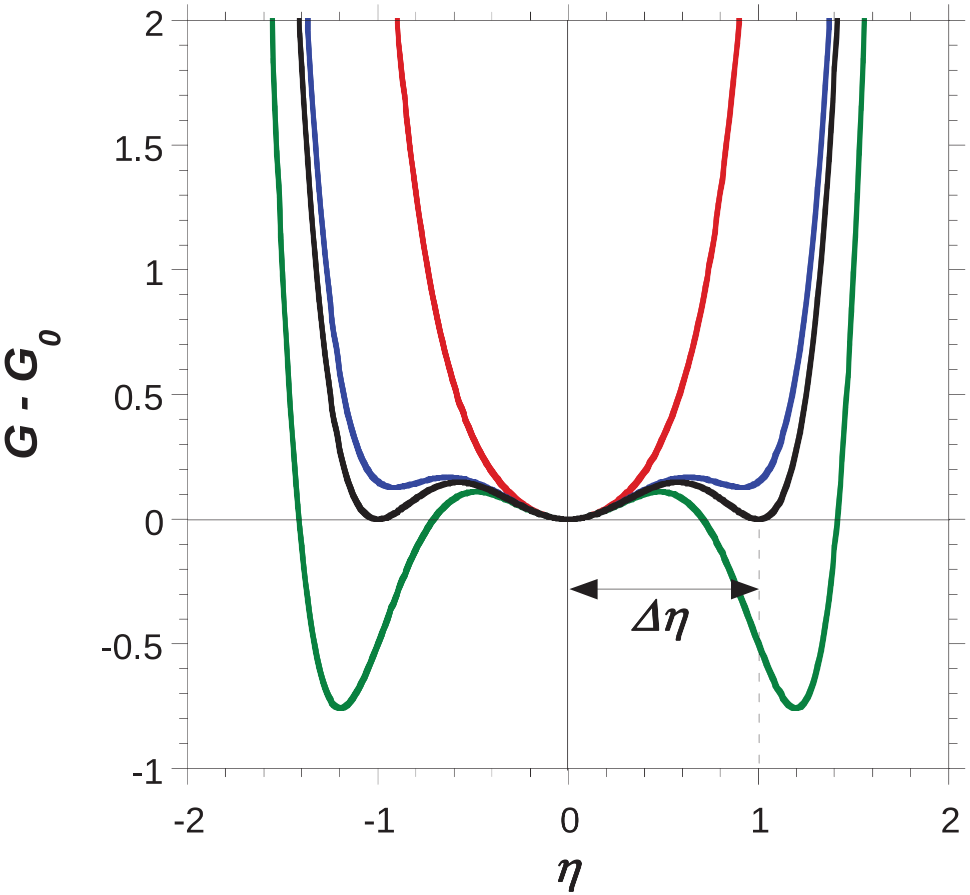
Daraus kann ein Kriterium für den Gültigkeitsbereich der GL-Theorie abgeleitet werden (**Ginzburg-Kriterium**):

$$\boxed{\frac{T_c \chi}{\xi_c^3} << \frac{\alpha_2}{\alpha_4} = \frac{a(p) \cdot |T - T_c|}{\alpha_4}}$$

ξ_c: „Korrelationslänge" der Fluktuationen (Größenordnung der Abstände, auf denen die Korrelation im wesentlichen abfällt)

diskontinuierliche Phasenübergänge (Phasenübergänge 1. Ordnung)

$$G(T,p,f) = G_0(T,p) + \alpha_2(T,p)\eta^2 + \alpha_4(T,p)\eta^4 + \alpha_6(T,p)\eta^6 + \ldots$$



- Bedingung: $\alpha_6 > 0$ (Stabilität)

- Diskontinuität: $\alpha_2(T_c) > 0$

- Phasenübergang (Sprung) für

  1) $G(\eta \neq 0) - G_0 = 0$

  2) $\left.\dfrac{\partial G}{\partial \eta}\right|_{\eta \neq 0} = 0$

$$G - G_0 = \eta^2\left(\alpha_2 + \alpha_4\eta^2 + \alpha_{\square}\eta^4\right) = 0$$

$$\Rightarrow \quad \eta_{\square} = 0; \quad \eta^2_{2,3} = \frac{-\alpha_4 \pm \sqrt{\alpha_4^2 - 4\alpha_2\alpha_{\square}}}{2\alpha_{\square}}$$

wegen $\sqrt{\alpha_4^2 - 4\alpha_2\alpha_{\square}} \leq |\alpha_4| \quad \Rightarrow \quad \alpha_4 < 0$

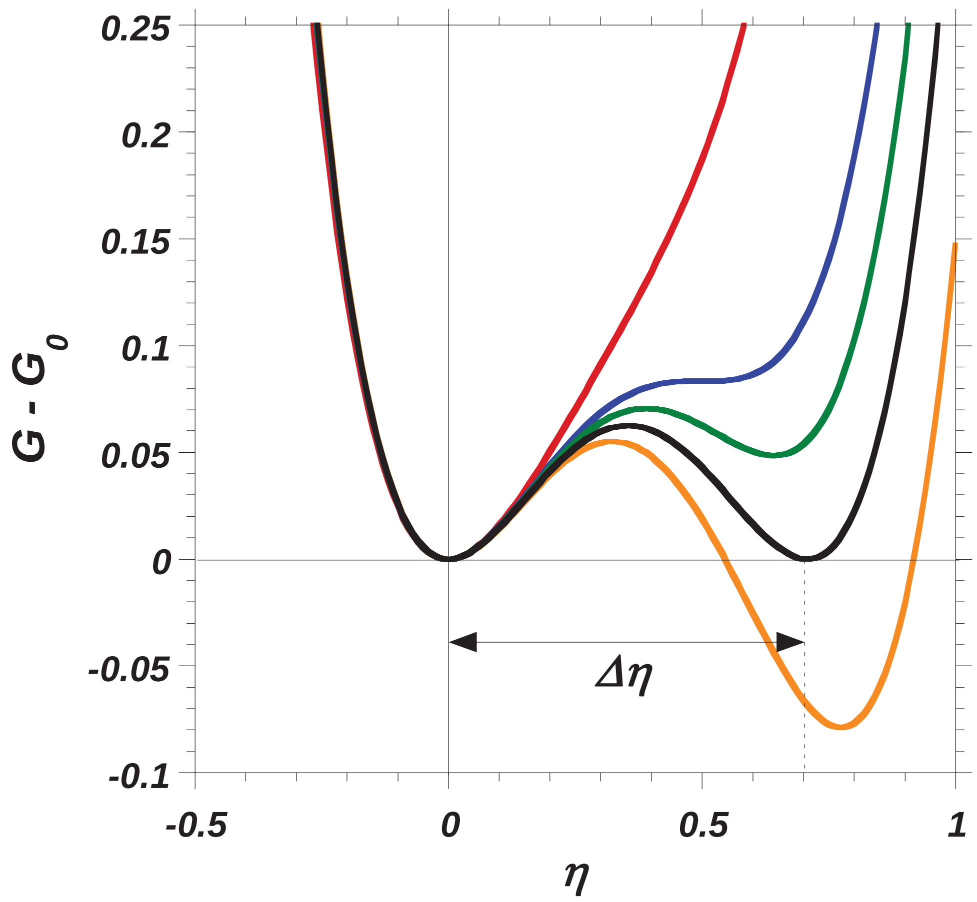
kritische Temperatur für $\sqrt{\ldots} = 0$ (doppelt zu zählende □□sung):

$$\Rightarrow \quad \eta_c^2 = \Delta\eta^2 = \frac{|\alpha_4|}{2\alpha_{\square}} = \sqrt{\frac{\alpha_2}{\alpha_{\square}}} = \sqrt{\frac{\square(p)\cdot(T_c - T_0)}{\alpha_{\square}}}$$

T_0: Temperatur aus □ntwicklung von α_2 (muß nicht kritische Temperatur eines Phasenüberganges zweiter Ordnung sein)

dis□ontinuierli□he Phasen□berg□nge □□□□□ $\alpha_3 \neq 0$

$$G(T,p,f) = G_0(T,p) + \alpha_2(T,p)\eta^2 + \alpha_3(T,p)\eta^3 + \alpha_4(T,p)\eta^4 + \ldots$$



□ullstellen der Ableitung für

$$\eta_{\square} = 0$$

$$\eta_{2,3} = \frac{-3\alpha_3 \pm \sqrt{\square\alpha_3^2 - 32\alpha_2\alpha_4}}{\square\alpha_4}$$

T_c erreicht für $G \,\square\, G_0 \,\square\, 0$:

$$\alpha_2 = \frac{\alpha_3^2}{4\alpha_4} > 0 \quad \Rightarrow \quad \alpha_3 < 0$$

$$\Rightarrow \quad \eta_c = -\frac{\alpha_3}{2\alpha_4} = \sqrt{\frac{\alpha_2}{\alpha_4}}$$

$$\alpha_3^2 - 4\square(p)\alpha_4(T_c - T_0) = 0 \quad \Rightarrow \quad T_c = T_0 + \frac{\alpha_3^2}{4\square(p)\alpha_4}$$

□tatistis□he □ e□hani□

- mikroskopische □□rklärung□der phänomenologischen Thermodynamik
- insbesondere soll der □ntropie ein □ ert zugeordnet werden

□organgs□eise□

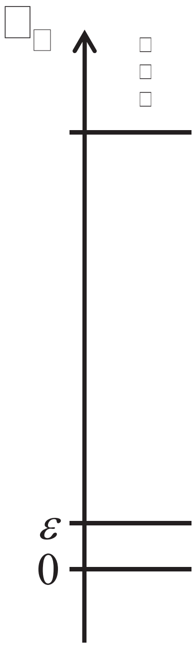
- Bestimmung der □ustände, die System zugänglich sind
- Annahme, dass System rasch von □ustand zu □ustand springt und alle m□glichen □ustände gleich oft eingenommen werden → □ aximum der Anzahl an mit □andbedingungen kompatiblen □uständen → □dentifikation mit □ntropie
- zwei verbundene Systeme → Anzahl der □ustände Produkt

$$\Omega^{□□□□□}_{□□□□□} = \Omega^{□□□□□}_{□} \times \Omega_2^{□□□□□} \quad \rightarrow \quad \boxed{□ \propto \ln\Omega}$$

wegen □xtensivität der □ntropie

Beispiel: Zwei-Zustands-System

Atome mit 2 eng benachbarten Zuständen, andere Niveaus weit entfernt → Atome tragen entweder 0 (Grundzustand) oder ε zur Gesamtenergie bei

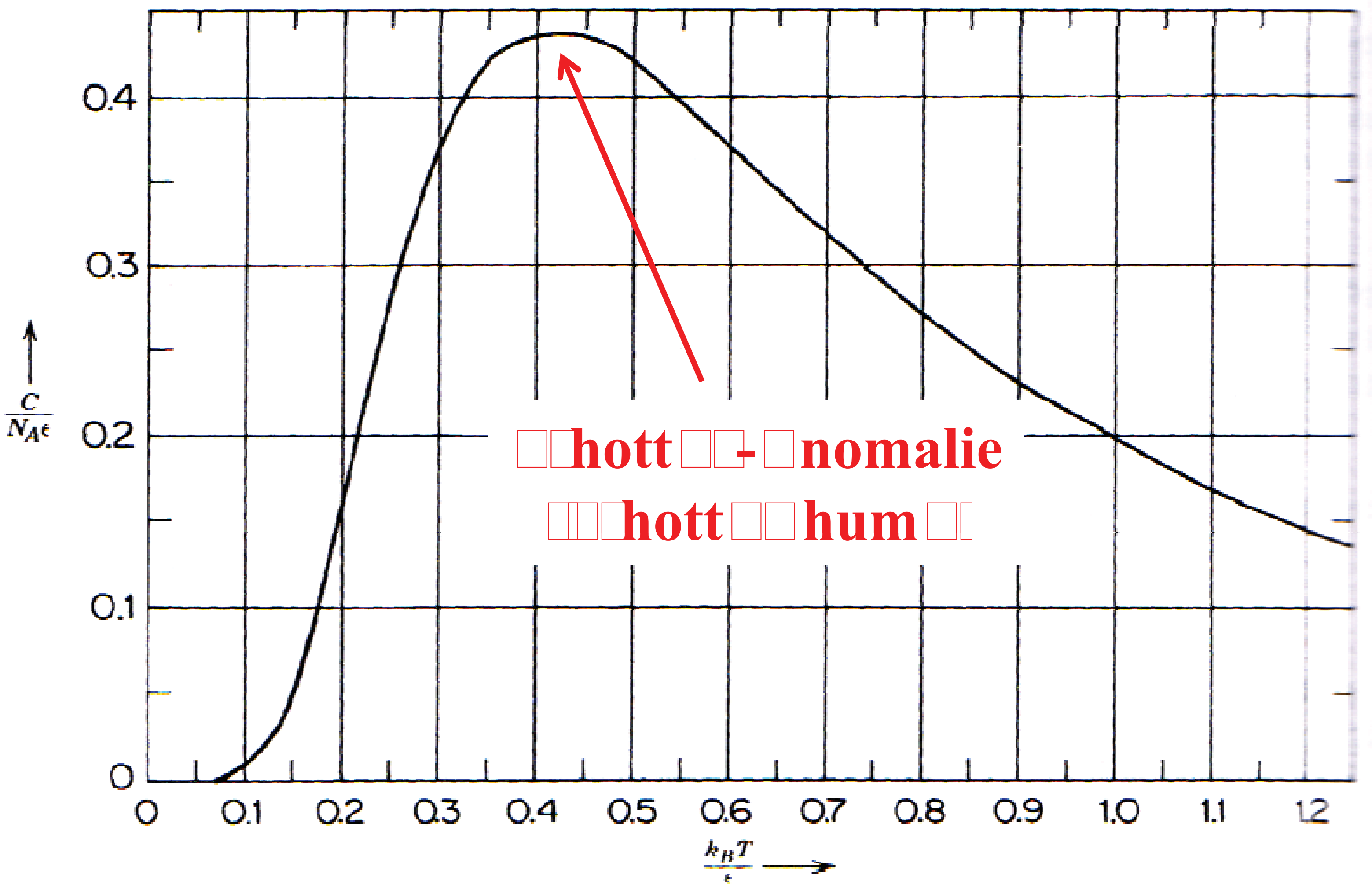


$$E = n\varepsilon \quad \rightarrow \quad \Omega = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

$$\rightarrow \quad \boxed{S \approx k_B\left\{(N-n)\ln\left[1-\frac{n}{N}\right] - n\ln\left[\frac{n}{N}\right]\right\}}$$

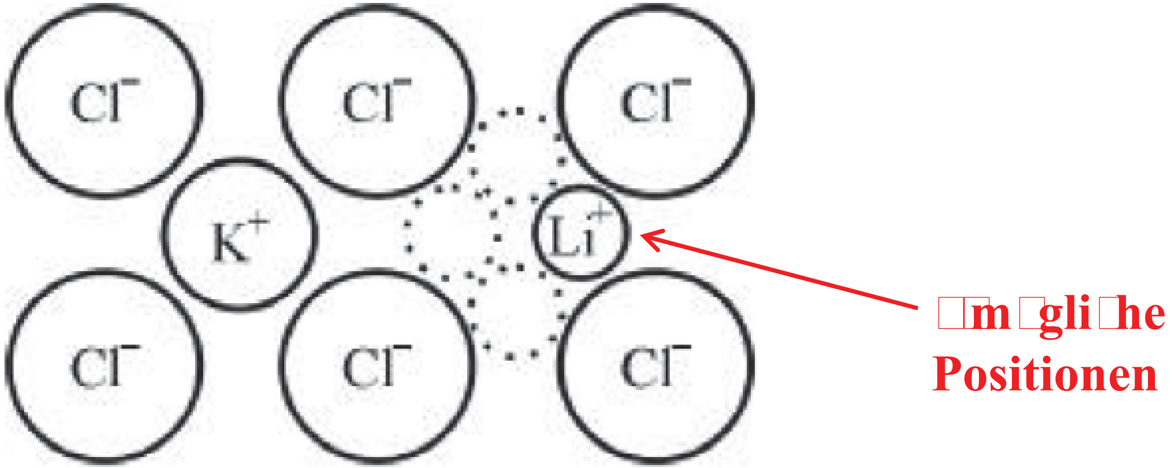
$$\rightarrow \quad \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{k_B}{\varepsilon}\ln\left[\frac{N}{n}-1\right] \quad \rightarrow \quad n = \frac{N\varepsilon}{1+e^{\varepsilon/k_BT}}$$

$$C_V = N k_B \cdot \frac{(\varepsilon / k_B T)^2 \, e^{\varepsilon / k_B T}}{(1 + e^{\varepsilon / k_B T})^2}$$

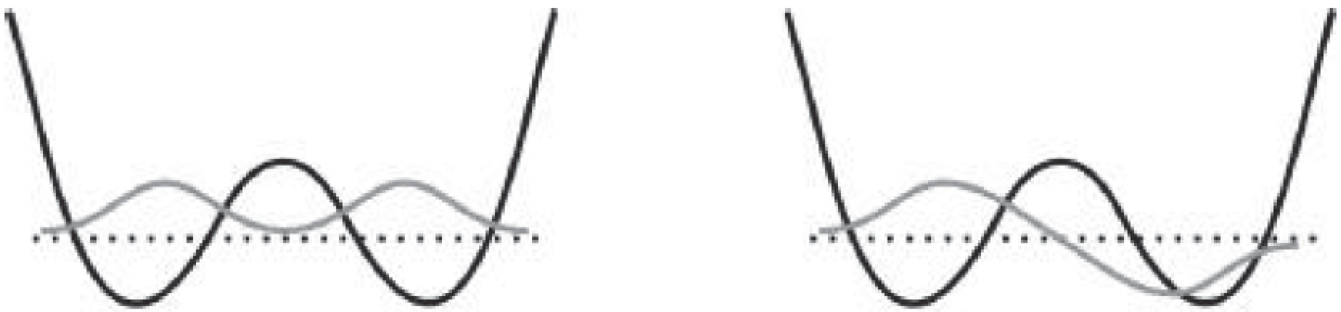


Verwendung zur Abschätzung von ε

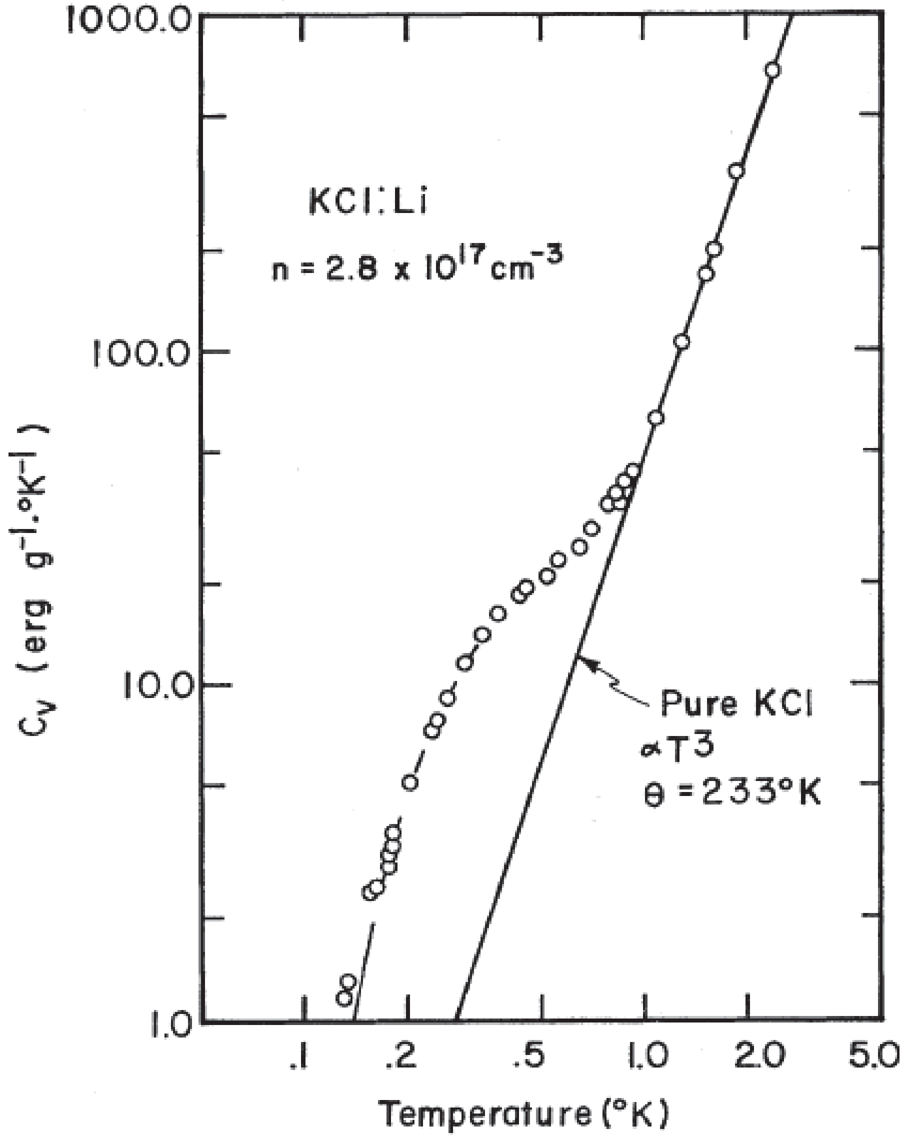
Verunreinigungen in Festkörpern



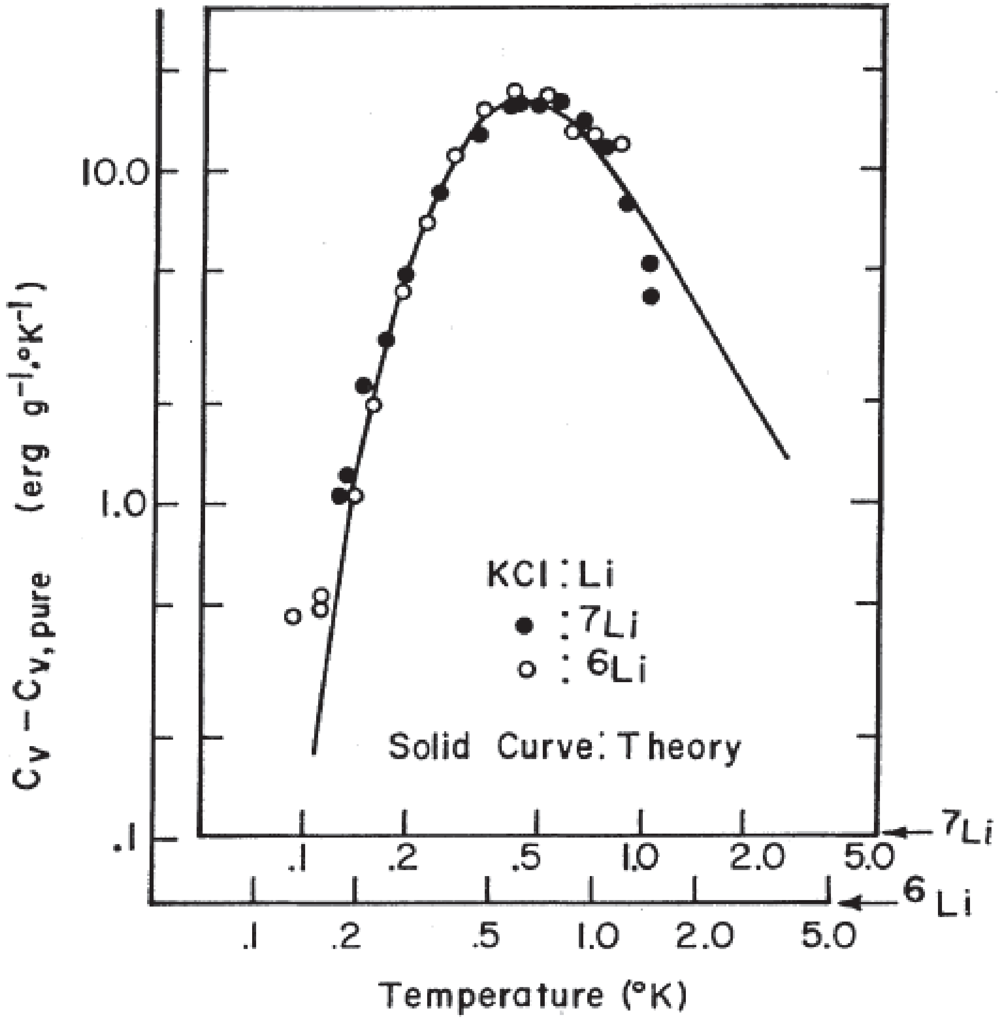
Analogon:



symmetrisch antisymmetrisch



$$\varepsilon \propto \square^{-\alpha\sqrt{\square}}$$



□ara□anamurti and Pohl □□e□□ od Ph□s □□□□□□□□□□□□□□□

Beispiel: Einstein-Modell des Kristalls

Annahme: Jedes Atom ist an Ruhelage harmonisch gebunden
→ System aus $3N$ unabhängigen harmonischen Oszillatoren

$$E = q\hbar\omega_0 + \cancel{\frac{3N}{2}\hbar\omega_0}$$

Wahl des Energienullpunkts

→ Anzahl möglicher Zustände:
Verteilung von q Kugeln auf $3N$ Töpfe

$$\Omega = \frac{(3N-1+q)!}{(3N-1)!\,q!} \approx \frac{(3N+q)!}{(3N)!\,q!}$$

$$\boxed{\rightarrow \quad S \propto 3N \ln\left[1+\frac{q}{3N}\right] + q\ln\left[1+\frac{3N}{q}\right]}$$

Temperatur:

$$\frac{\square}{T} = \frac{\partial \square}{\partial E} = \ldots = \frac{\square_B}{\hbar\omega_0} \cdot \ln\left(\square + \frac{3\,\square}{E}\hbar\omega_0 \right)$$

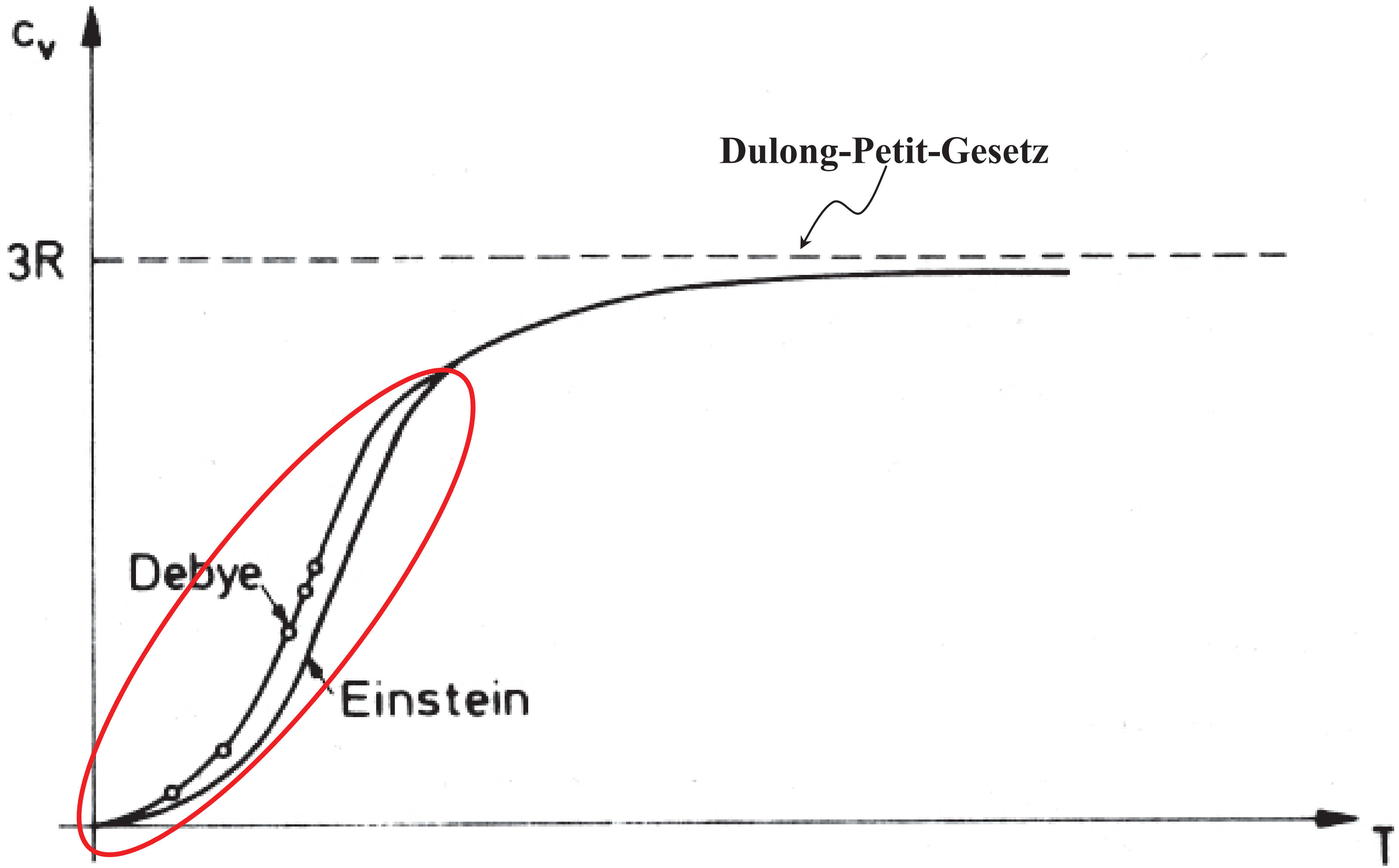
mittlere Energie pro Oszillator:

$$\frac{E}{3N} = \frac{\hbar\omega_0}{e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1} \qquad \text{mit} \quad \frac{\hbar\omega_0}{k_B} : \text{„Einstein-Temperatur“}$$

Wärmekapazität:

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{3N\hbar\omega_0}{e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1} \right) \propto \begin{cases} T^{-2} e^{-\hbar\omega_0/k_B T} & \text{für } T \to 0 \\ 3Nk_B & \text{für } T \to \infty \end{cases}$$

Experiment: $C_V \propto T^3$ für $T \rightarrow 0$



$$T \to 0: C_V \propto T^3 \quad \text{(Debye)}$$

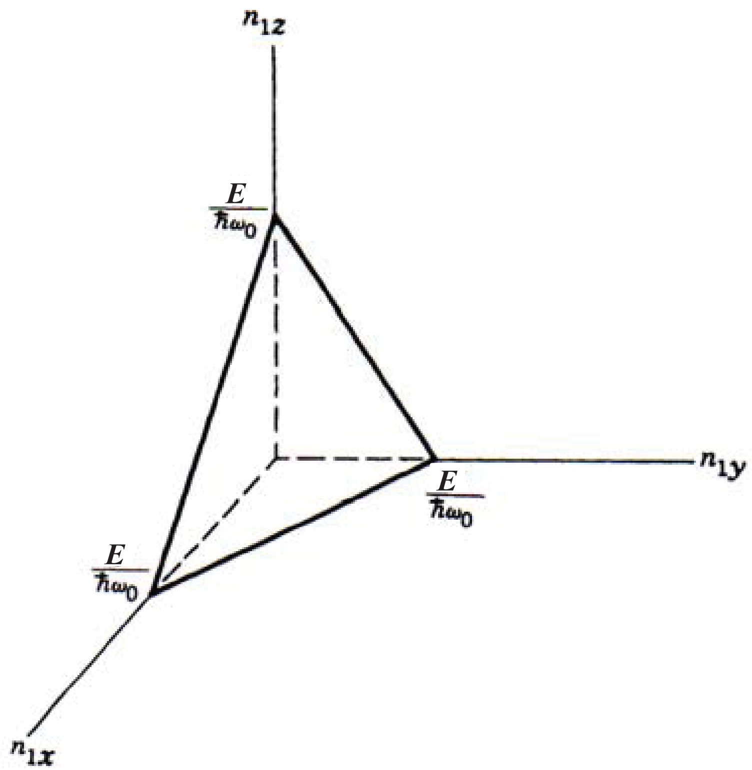
$$C_V \propto T^{-2} e^{-\hbar\omega_0/k_B T} \quad \text{(Einstein)}$$

□ □□lung □□e □□□ust □n □e

nur in □pezialfällen m□gli□□□□ur□□gro□e Teil□□enza□l erlei□□tert

□eispiel: Einstein-□ o□ell □es □ristalls

□rei Oszillatoren: $\Omega \propto$ Diagonalflä□□e im $\mathbb{R}^3$



$3N$ Oszillatoren: $\Omega \propto$ □yperraumflä□□e im $\mathbb{R}^{3N}$

□ünne □□□ale im $\mathbb{R}^{3N}$:

$$\Omega = \lim_{\Delta\to 0}\big(\Phi(E)-\Phi(E-\Delta)\big)$$

$$= C_{3N}E^{3N} - C_{3N}(E-\Delta)^{3N}$$

$$= C_{3N}E^{3N}\cdot\underbrace{\left[1-\underbrace{\left(1-\frac{\Delta}{E}\right)^{3N}}_{\text{□□□}}\right]}_{\to\ \text{□}} = \Phi(E)$$

□ □□iltons□□e □ e□□□ni□

□ e□□anik-□O: Darstellung eines □ystems □ur□□ □□□□□□*e*□□□*k*□□□

$$\square = \square(\square\square\dot{\square}) = T - V \quad \text{unab□ängige □ooor□inaten } (\square\square\dot{\square})$$

$$\text{□egen□re-Transformation: } (\square\square\dot{\square}) \;\rightarrow\; (\square\square\square)\square \qquad \square = \frac{\partial \square}{\partial \dot{\square}}$$

□ □□ilton□un□tion: □egen□re-Transformierte □on □

$$\boxed{\square = \square(\square\square\square) = \square\dot{\square} - \square = T + V \quad \Rightarrow \quad \text{Energie}}$$

Darstellung □er Energie als □unktion □on □erallgemeinerten Orts- un□ □mpulskoor□inaten

$$\square = \square(\square_1 \square\square_1 \square\square_2 \square\square_2 \square\ldots \square\square_{\square}\ \square\square_{\square}) = \square(\square_{\square}\square\square_{\square})$$

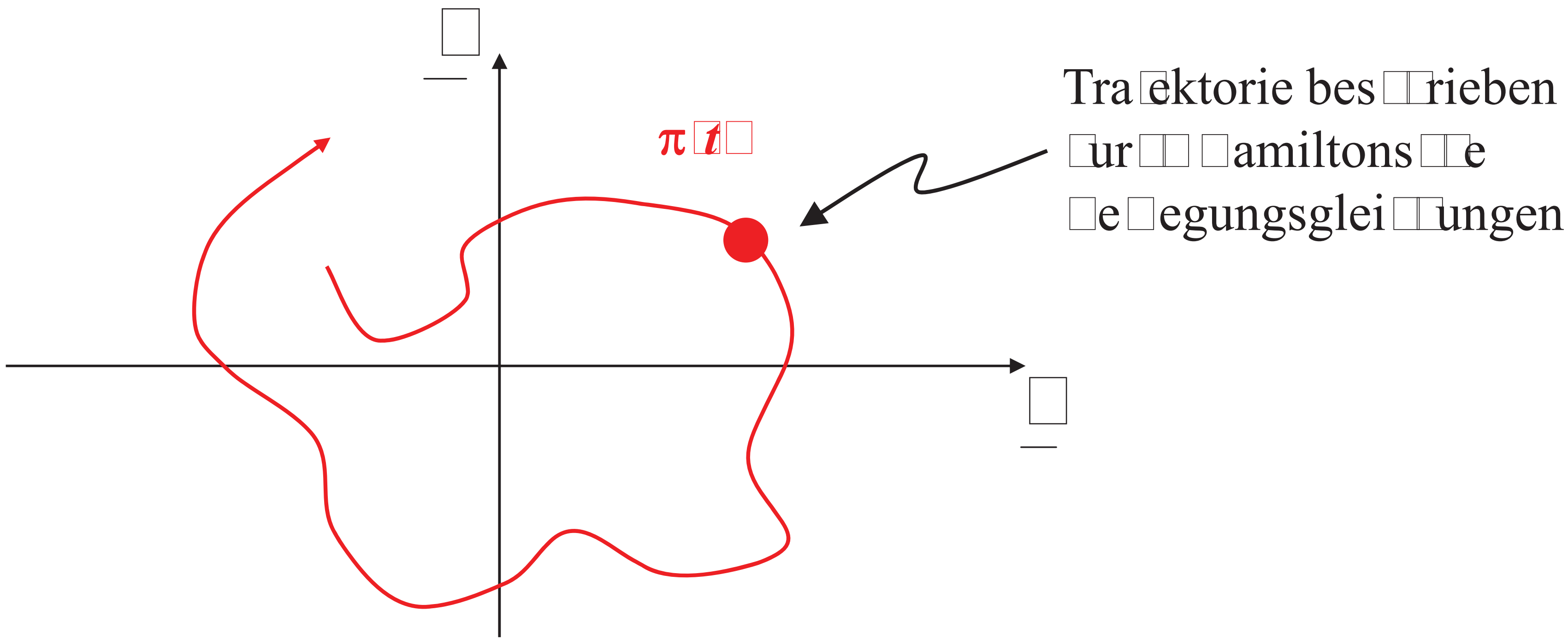
Dynamik □es □ystems bes□□rieben □ur□□ **□ □□iltons□□e Glei□□ungen**

$$\boxed{\dot{\square}_{\square} = \frac{\partial \square}{\partial \square_{\square}} \qquad \dot{\square}_{\square} = -\frac{\partial \square}{\partial \square_{\square}}\ \square \qquad \square = 1\square\ldots\square\square}$$

□: □a□1 □er □rei□eitsgra□e

Die Koordinaten $q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f$ spannen einen $2f$-dimensionalen Phasenraum (**Γ-Raum**) auf. Das System mit f Freiheitsgraden wird durch einen Punkt $\pi \in \Gamma$ in diesem Phasenraum dargestellt, seine Bewegung in der Zeit ($\rightarrow$ Phasenraumtrajektorie) wird durch die Hamiltonschen Gleichungen beschrieben.

$$\boxed{\text{Punkt im Phasenraum:} \quad \pi = (q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f)}$$



→ □e□er □unkt π liegt □□□□stens auf *e□□e*□Tra□ektorie

→ □e□e Tra□ektorie ist □ur□□einen i□rer □unkte ein□eutig markiert

konser□ati□es □ystem (keine „□eibung“):

□amiltonfunktion ent□ält □ni□□t explizit

$$\leftrightarrow \quad \frac{\partial \square}{\partial \square} = 0$$

totale □bleitung: $$\frac{\square\square}{\square\square} = \frac{\partial \square}{\partial \square}\dot{\square} + \frac{\partial \square}{\partial \square}\dot{\square} + \frac{\partial \square}{\partial \square} = \dot{\square}\square - \dot{\square}\square = 0$$

$$\Rightarrow \quad \square = \square\square\square\square = E \quad \Rightarrow$$ Energieer□altung□

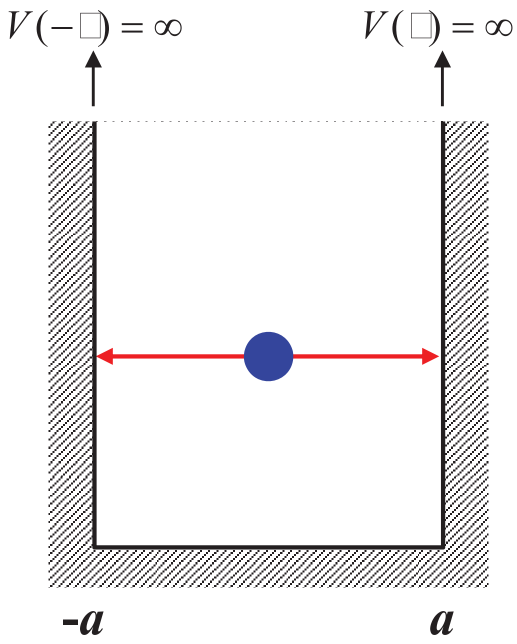
Beispiel: Teilchen in der Box ($N = 1$, Dim $\Gamma = 2$)

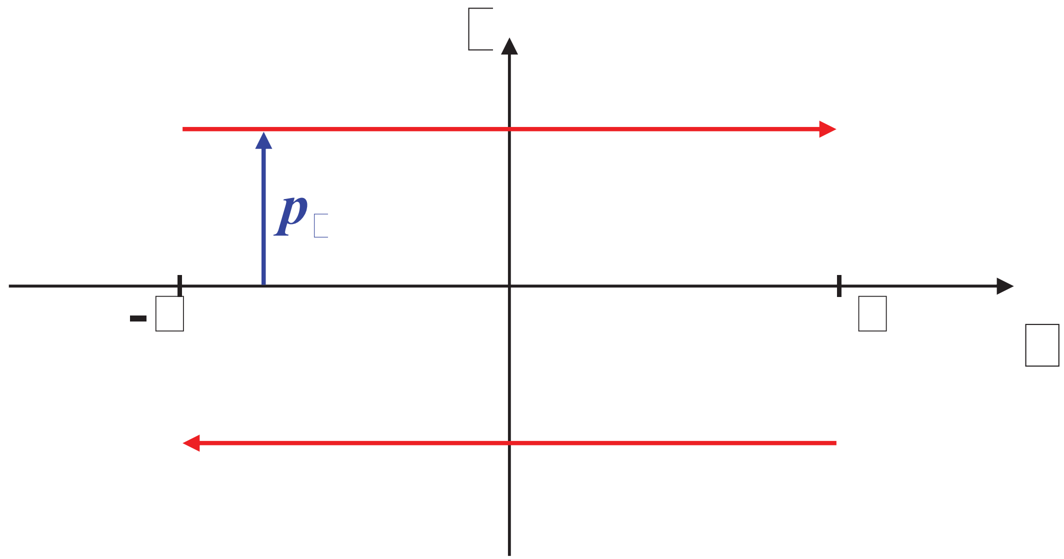
$$H = \frac{p^2}{2m} + V(q) = T(p) + V(q) \qquad V(q) = \begin{cases} 0 & \text{für } |q| < a \\ \infty & \text{für } |q| \geq a \end{cases}$$

$$\pi(t) = \begin{pmatrix} q(t) \\ p(t) \end{pmatrix} \Rightarrow \dot{\pi}(t) = \begin{pmatrix} \dot{q}(t) \\ \dot{p}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \partial H / \partial p \\ -\partial H / \partial q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p/m \\ -\partial_q V(q) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p/m \\ F(q) \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \dot{q}(t) = p/m = \pm p_0/m \Rightarrow q(t) = q_0 \pm t \cdot p_0/m$$

$$\Rightarrow \dot{p}(t) = 0 \; (|q| \neq a) \Rightarrow p(t) = \text{const} = \pm p_0$$



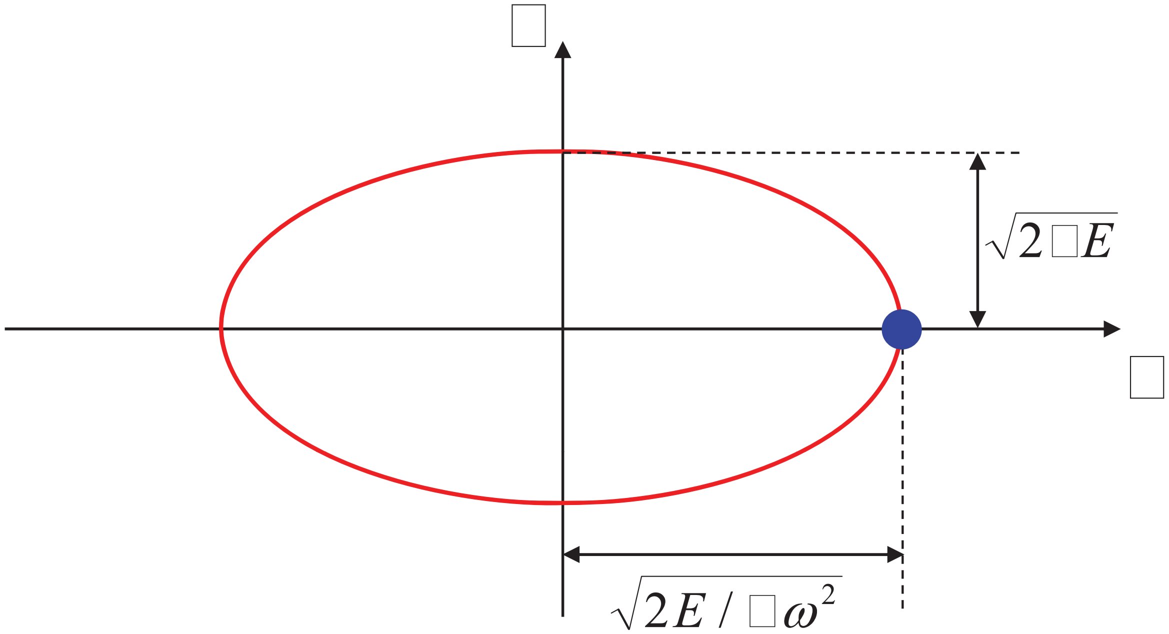


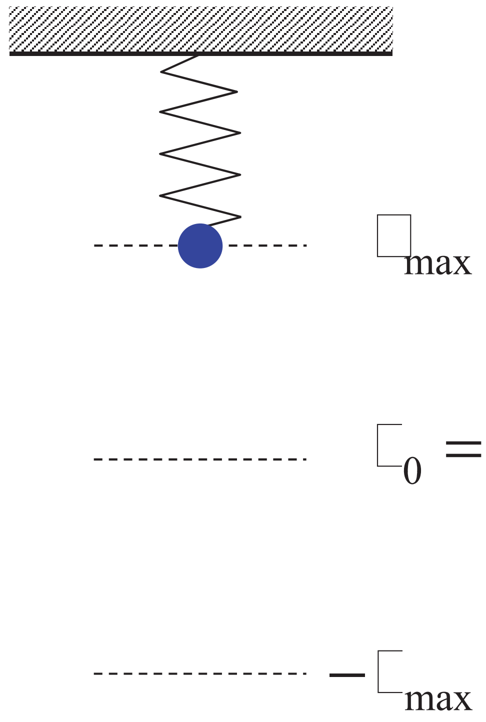
□eispiel: ein□imensionaler □armonis□□er Oszillator (□ □1□DimΓ □2)

$$\square = \frac{\square^2}{2\square} + \frac{1}{2}\square\omega^2\square^2$$

□e□e□□

$$\omega = \sqrt{C/\square}$$

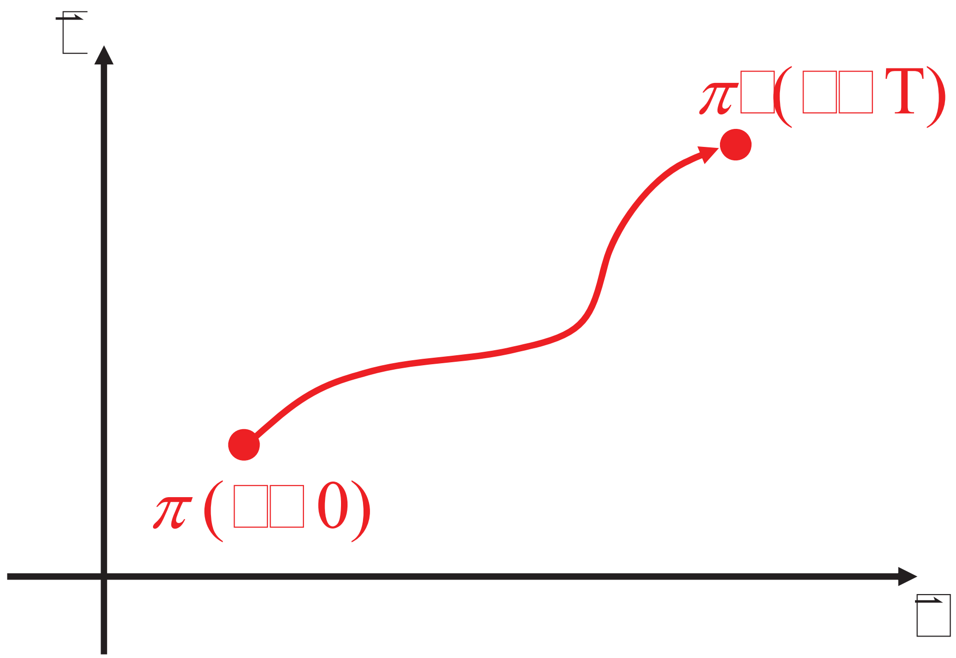




□eispiel: ein Teil□□en in 3 Dimensionen (□ □3□DimΓ □□)

$$\vec{\square} = \begin{pmatrix} \square_{1=\square} \\ \square_{2=\square} \\ \square_{3=\square} \end{pmatrix} \square \vec{\square} = \begin{pmatrix} \square_{1=\square} \\ \square_{2=\square} \\ \square_{3=\square} \end{pmatrix} \quad \Rightarrow \quad \square = T + V = \frac{1}{2\square}\vec{\square}^{2} + V(\square_1 \square\square_2 \square\square_3)$$

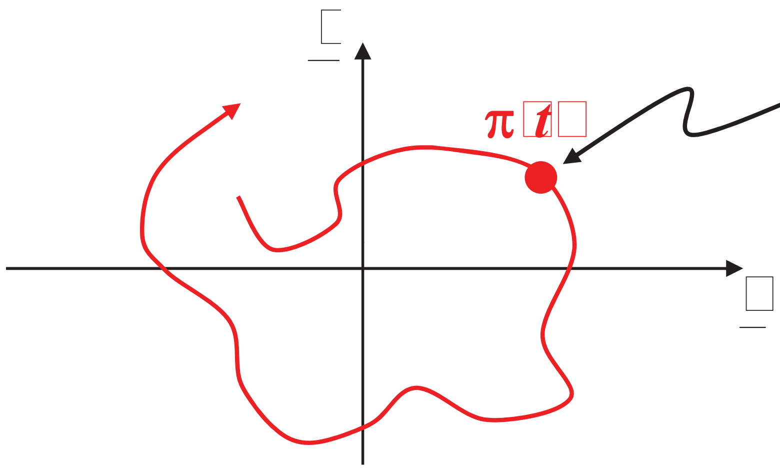
$(\square\square\square\square)$ □efiniert einen □unkt π im □-□imensionalen □□asenraum



Verallgemeinerung: N Teilchen im $\boldsymbol{R}^3$ (→ $3N$-Dim, Γ → $6N$)

$$\underline{q} = \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ \vdots \\ q_{3N} \end{pmatrix}, \quad \underline{p} = \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ \vdots \\ p_{3N} \end{pmatrix}$$

Hamiltonfunktion: $H = H(\underline{q}, \underline{p})$



Bewegung aller N Teilchen wird durch die Bewegung eines Punktes im $6N$-dimensionalen Phasenraum (**Γ-Raum**) beschrieben.

Punkt im Phasenraum: $\pi = (q_1, q_2, \ldots, q_{3N}, p_1, p_2, \ldots, p_{3N})^T$

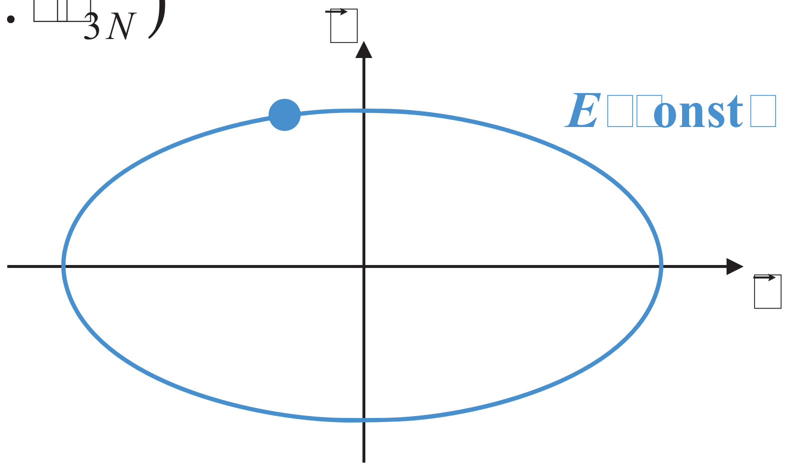
Geschwindigkeit: $v = \dot{\pi} = (\dot{q}_1, \dot{q}_2, \ldots, \dot{q}_{3N}, \dot{p}_1, \dot{p}_2, \ldots, \dot{p}_{3N})^T$

$$\nabla H = \left(\frac{\partial H}{\partial q_1}, \frac{\partial H}{\partial q_2}, \ldots, \frac{\partial H}{\partial q_{3N}}, \frac{\partial H}{\partial p_1}, \frac{\partial H}{\partial p_2}, \ldots, \frac{\partial H}{\partial p_{3N}} \right)$$

$$= (-\dot{p}_1, -\dot{p}_2, \ldots, -\dot{p}_{3N}, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \ldots, \dot{q}_{3N})$$

$$|\dot{\pi}(t)| = |\nabla H|$$

$$\dot{\pi}(t) \cdot \nabla H = 0 \quad \Rightarrow \quad \dot{\pi}(t) \perp \nabla H$$



konservatives System: Energie E ist erhalten

$\Rightarrow$ Trajektorie $\pi(t)$ liegt auf der Hyperfläche $H(\underline{q}, \underline{p}) = E$

[illegible] für konservative Systeme kreuzen sich die Phasenraumtrajektorien nicht.

Für eine beliebige Funktion $F(q,p,t)$ gilt ($f=1$):

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial q}\dot{q} + \frac{\partial F}{\partial p}\dot{p} + \frac{\partial F}{\partial t} =$$

$$= \frac{\partial F}{\partial q}\frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial F}{\partial p}\frac{\partial H}{\partial q} + \frac{\partial F}{\partial t} = \{F,H\} + \frac{\partial F}{\partial t}$$

Poisson-Klammern: $\{A,B\} = \dfrac{\partial A}{\partial q}\dfrac{\partial B}{\partial p} - \dfrac{\partial A}{\partial p}\dfrac{\partial B}{\partial q}$

Verallgemeinerung ($f=3N$):

Poisson-Klammern: $\{A,B\} = \displaystyle\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{\partial A}{\partial q_i}\frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i}\frac{\partial B}{\partial q_i}\right)$

$\rightarrow$ es gilt wieder: $\dfrac{dF(\underline{q},\underline{p},t)}{dt} = \{F,H\} + \dfrac{\partial F}{\partial t}$

alternative Beschreibung:

6N-dimensionaler Phasenraum (**Γ-Raum**) →
6-dimensionaler Phasenraum (**μ-Raum**)

Punkte im μ-Raum beschrieben durch 6 Koordinaten (x, y, z, p_x, p_y, p_z)

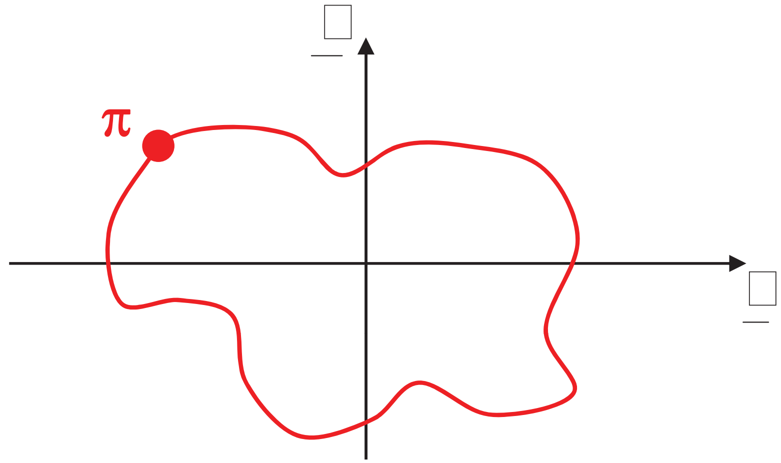
statt *eine* Trajektorie im 6N-dimensionalen Γ-Raum
N Trajektorien (Schwarm von Phasenpunkten) im μ-Raum

[illegible]: keine Wechselwirkung der Teilchen untereinander (z.B.: ideales Gas)

→ Teilchen bewegen sich unabhängig voneinander
→ Hamiltonfunktion zerfällt in N unabhängige (gleiche) Teile

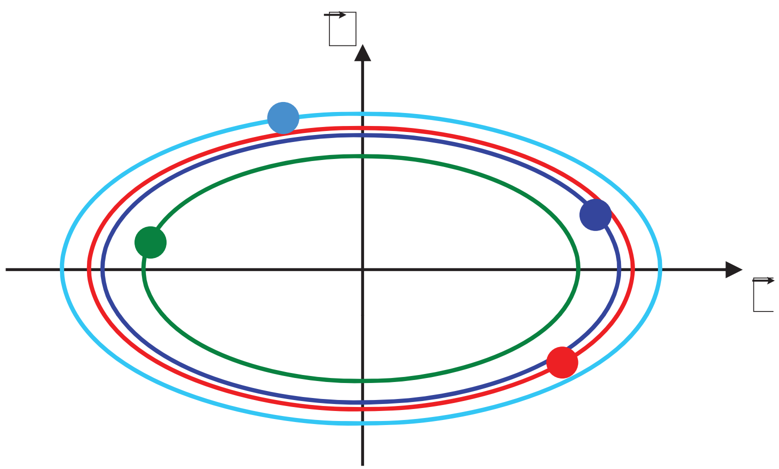
$$H(\underline{q}, \underline{p}) = \sum_{i=1}^{N} h(\vec{r}_i, \vec{p}_i)$$

□eispiel: me□rere □armonis□□e Oszillatoren



eine Tra□ektorie im Γ-□aum

□D□□

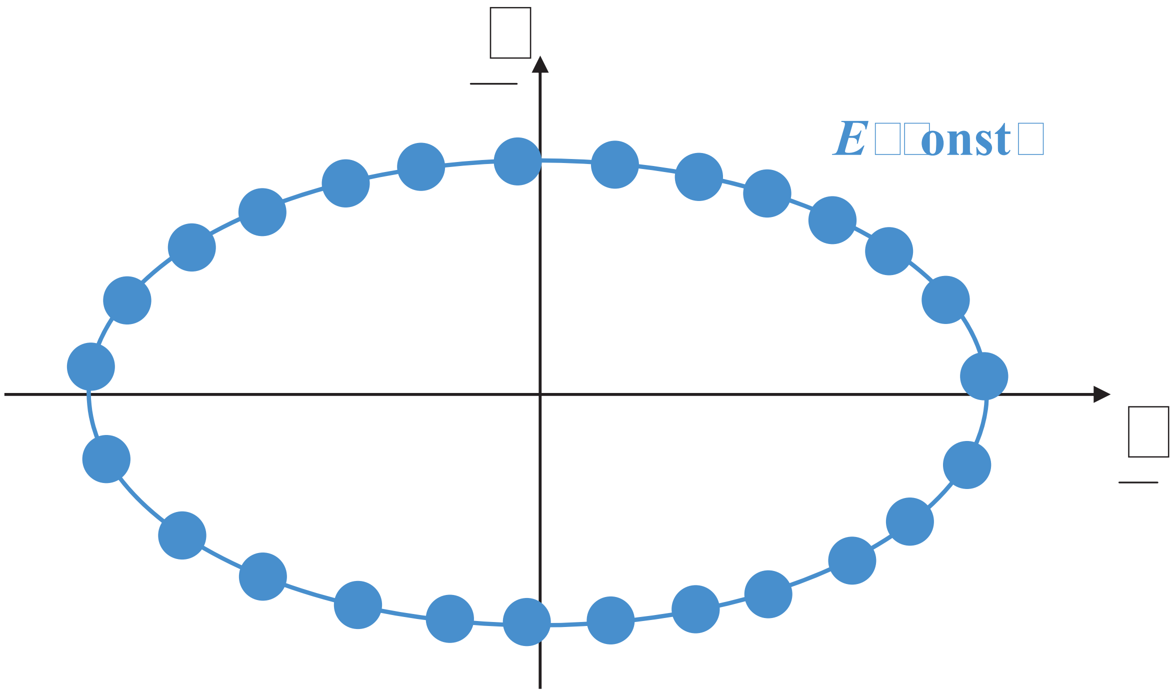


N Tra□ektorien im μ-□aum

keine We□□sel□irkung $\Rightarrow$ □ = $\sum_{□}$ □$_{□}$(□□□)

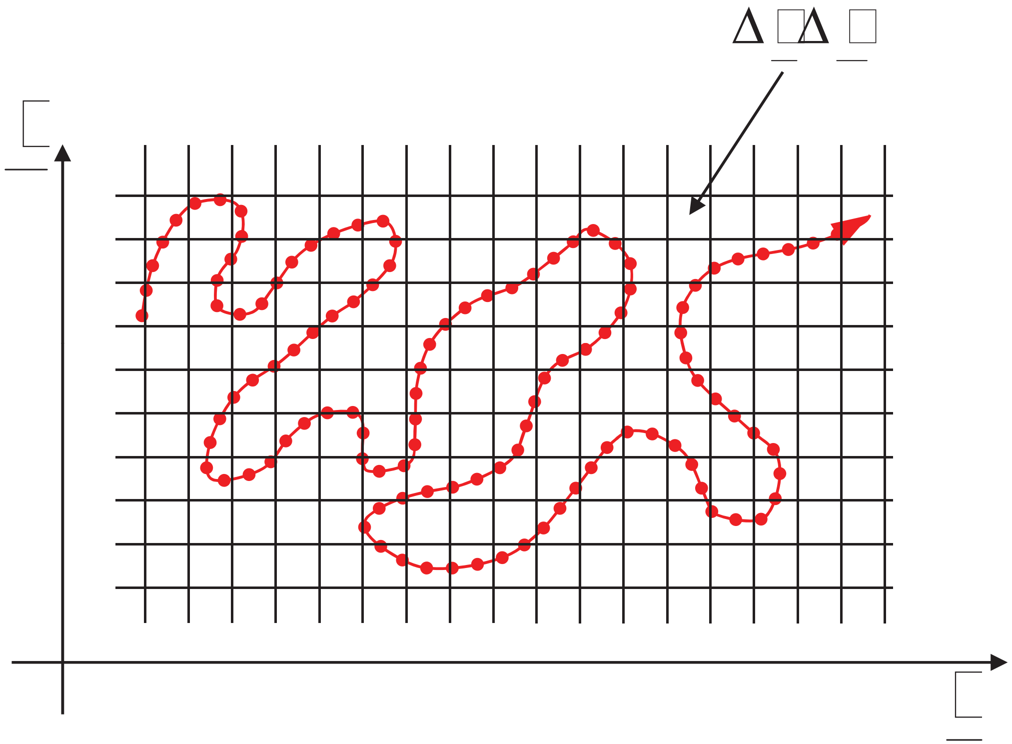
t□ermo□ynamis□□es □ystem: N Teil□□en □N □$N_{□}$ □10^{23}

nur □enige □arameter me□bar (E□□□V□T□□□)



Ensemble: □ enge aller □ ikrozustän□e □□□asenraumpunkte π□□ □ie mit □en □orgegebenen □ akroparametern kompatibel sin□

Dichte von Systempunkten im Phasenraum: $\rho(\underline{q},\underline{p},t)$



Anzahl der Punkte π des Ensembles in kleinem Volumselement $\rightarrow \bar{\rho}_{\Delta\underline{q}\Delta\underline{p}}(\underline{q},\underline{p},t) = \dfrac{\Delta N}{\Delta\underline{q}\Delta\underline{p}}$

Grenzübergang:

$$\Delta\underline{q}\Delta\underline{p} \rightarrow d^{3N}q\,d^{3N}p$$

$\rightarrow$ [illegible] $\rho(\underline{q},\underline{p},t)$

ρ erfüllt Kontinuitätsgleichung: $\displaystyle\int \vec{j}\,d\vec{A} = \underbrace{\int(\dot{\pi}\rho)\,d\vec{A}}_{\int\nabla(\dot{\pi}\rho)\,dV} = -\frac{\partial}{\partial t}\int\rho\,dV$

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla(\dot{\pi}\rho) = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \dot{\pi}\nabla\rho + \rho\nabla\dot{\pi} = 0$$

letzter Term:

$$\nabla \dot{\pi} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 0$$

Rest: $\Rightarrow \quad \dfrac{\partial \rho}{\partial t} = -\dot{\pi} \nabla \rho$

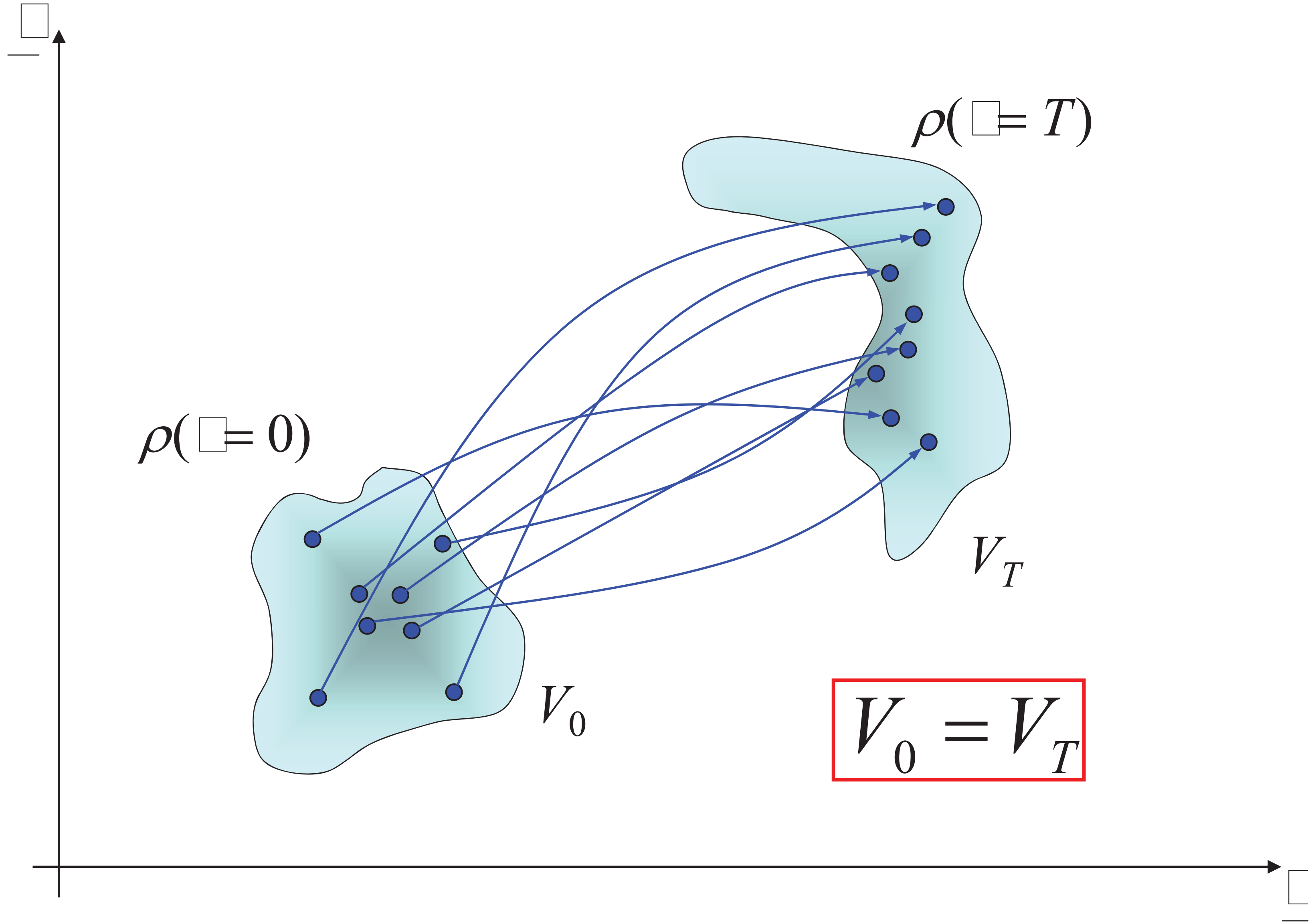
$$= \sum_{i=1}^{3N} \left(-\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} - \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right)$$

$$= \sum_{i=1}^{3N} \left(-\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\{\rho, H\}}$$

Liouville Gleichung

Von Zerfall: Stationarität $\quad \rho = \rho(H) \quad \Rightarrow \quad \{\rho, H\} = 0$

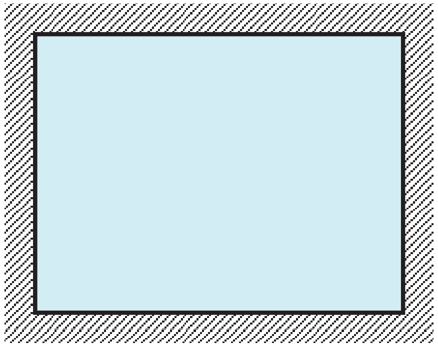
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\{\rho, H\} = 0 \quad \Rightarrow \quad \rho\left(\underline{q}(t), \underline{p}(t), t\right) = \rho\left(\underline{q}(0), \underline{p}(0), 0\right)$$



$\rho(t = T)$
$\rho(t = 0)$
V_T
V_0
$V_0 = V_T$

zentrale Aufgabe der statistischen Mechanik: Bestimmung von ρ

Boltzmanns Hypothese der gleichen a-priori Wahrscheinlichkeit: das mikrokanonische Ensemble



isoliertes System:

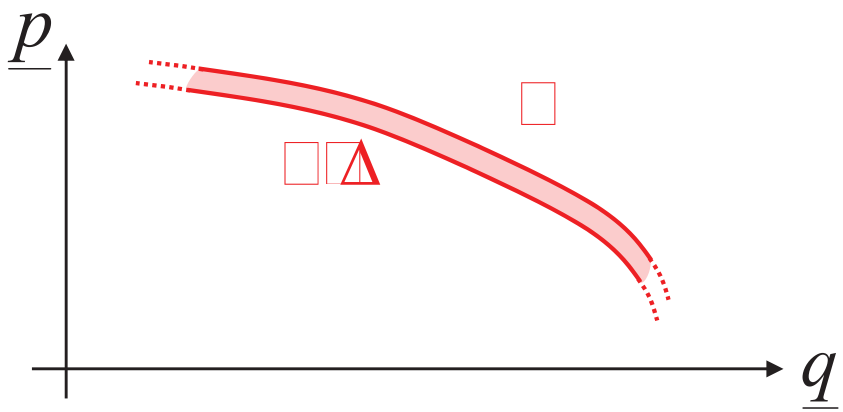
vorgegebene Makroparameter: $\square\square V\square\square$

Mikrokanonisches (MK) Ensemble

$$\underbrace{\rho_{\square\square}(\underline{q}\square\underline{p}) = \rho_{\square\square}(\square(\underline{q}\square\underline{p}))} = \rho_0 \cdot \delta(\square - \square(\underline{q}\square\underline{p}))$$

const.

□□□□□ δ □□□□□□□□□□ □□□□□□ □□□□□□□□□□□□□ □□□ □□□□ Δ □□ □



□□□□ □□□□□□□□□□□□□□□□□□

$$\Omega(\square) = \square \cdot \int_{\square < \square < \square + \Delta} \square^{\square\square} q \, \square^{\square\square} p$$

□□□□□□□□ □ □□□

□ □□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□ □□

$$\square(\underline{q}\,\square\underline{p}) = \sum_{\square=\square}^{\square\square} \frac{p_{\square}^{\square}}{\square\square}$$

$$\Phi(\square\square V\,\square\square) = \int_{\square<\square} \square^{\square\square} q \, \square^{\square\square} p = V^{\square} \cdot \int_{\square<\square} \square^{\square\square} p = V^{\square} \cdot \frac{\pi^{\square\square\ \square\square}}{\Gamma(\square + \square\square\ \square\ \square)} (\square\square\ \square)^{\square\square\ \square\square}$$

$$\square\square\Omega(\square) = \square\square(\Phi(\square) - \Phi(\square - \Delta)) = \square\square\left[\Phi(\square)\left\{\square - \left(\square - \frac{\Delta}{\square}\right)^{\square\square\ \square\square}\right\}\right] = \square\square\Phi(\square)$$

□ □□□□□□□□□□□□ $\Delta \to 0$ □ $\lim_{\Delta\to 0} \frac{\Phi(\square) - \Phi(\square - \Delta)}{\Delta} = \frac{\square\Phi}{\square\square} = \lim_{\Delta\to 0} \frac{\Omega(\square)}{\Delta} = \square(\square)$

Zustandsdichte

Entropie - mikrokanonisch

$$S = k_B \ln \Omega$$

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \ln \Omega \cdot \frac{1}{\Omega} \int_{E<H<E+\Delta} d^{3N}q\, d^{3N}p$$

$$= k_B \cdot \int \frac{1}{\Omega} \ln \Omega \; d^{3N}q\, d^{3N}p$$

$$= -k_B \cdot \int \rho_{mk} \ln \rho_{mk} \; d^{3N}q\, d^{3N}p = -k_B \langle \ln \rho_{mk} \rangle$$

S ist die generierende Funktion des mikrokanonischen Ensembles, alle thermodynamischen Größen lassen sich aus ihr ableiten.

$$d[illegible](\,[illegible]\,V\,[illegible]\,) = \frac{\partial [illegible]}{\partial [illegible]}\, d[illegible] + \frac{\partial [illegible]}{\partial V}\, dV + \frac{\partial [illegible]}{\partial [illegible]}\, d[illegible]$$

[illegible] $\quad d[illegible](\,[illegible]\,V\,[illegible]\,) = T\,d[illegible] - p\,dV + \mu\,d[illegible]$

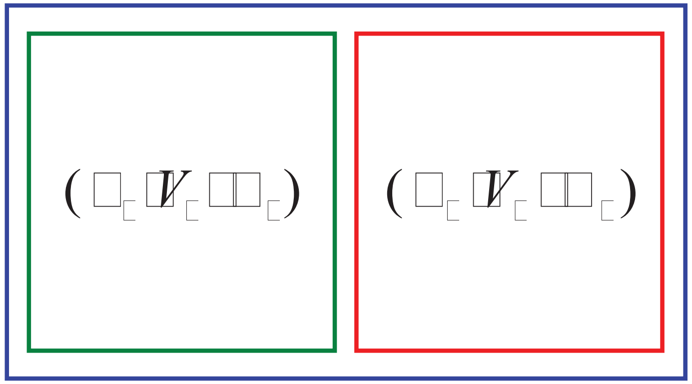
$$\Rightarrow \quad \left(\frac{\partial [illegible]}{\partial [illegible]}\right)_{V\,[illegible]} = \frac{[illegible]}{T} \qquad T\cdot\left(\frac{\partial [illegible]}{\partial V}\right)_{[illegible]} = p \qquad -T\cdot\left(\frac{\partial [illegible]}{\partial [illegible]}\right)_{[illegible]\,V} = \mu$$

[illegible] Ω ([illegible])

$$[illegible]\,T = \left(\frac{\partial\, [illegible]\,\Omega}{\partial [illegible]}\right)^{-[illegible]}_{V\,[illegible]} \qquad [illegible]\,T\cdot\left(\frac{\partial\, [illegible]\,\Omega}{\partial V}\right)_{[illegible]} = p \quad \ldots$$

[illegible] $\rho_{[illegible]}$ [illegible]

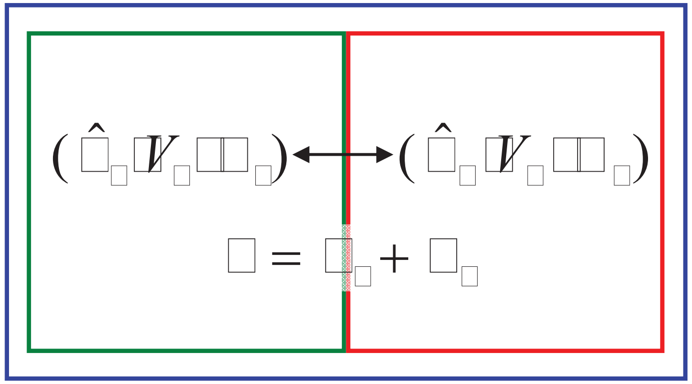
[illegible] T [illegible]



[illegible]

$$\Omega([illegible] V [illegible]) = \Omega ([illegible] V [illegible]) \cdot \Omega ([illegible] V [illegible])$$

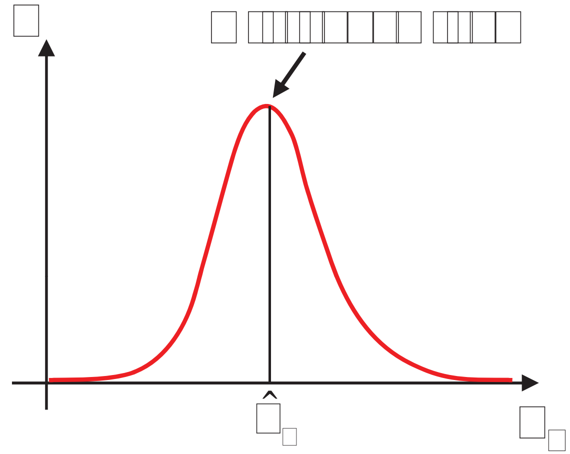
$$[illegible]([illegible] V [illegible]) = [illegible]([illegible] V [illegible]) + [illegible]([illegible] V [illegible])$$



[illegible]

$$\Omega = [illegible] \cdot [illegible] \cdot [illegible]$$

$$[illegible] = [illegible] + [illegible] = [illegible]$$



$$\Rightarrow \quad \Omega = [illegible] \cdot [illegible] \cdot ([illegible] - [illegible])^{[illegible]}$$

$$[illegible] \propto [illegible]\,\Omega = [illegible] + \frac{[illegible]}{[illegible]} [illegible] + \frac{[illegible]}{[illegible]} [illegible]([illegible] - [illegible])$$

[illegible]

$\rightarrow$ [illegible]

□□□□□ □□□□□□□ □□□□□□□ □□□□ $\rightarrow$ □ □□□□ □□ □□□□□□ $\rightarrow \dfrac{\partial\, \square\square\Omega}{\partial \square_{\square}} = 0$

$$\frac{\partial\, \square\square\Omega}{\partial \square_{\square}} = \frac{\square}{\square}\left(\frac{\square_{\square}}{\square_{\square}} - \frac{\square_{\square}}{\square - \square_{\square}}\right) = 0 \quad\Rightarrow\quad \square_{\square}^{\square\,\square\square} = \hat{\square}_{\square} = \frac{\square_{\square}}{\square}\ \square\square\quad \hat{\square}_{\square} = \frac{\square_{\square}}{\square}\ \square$$

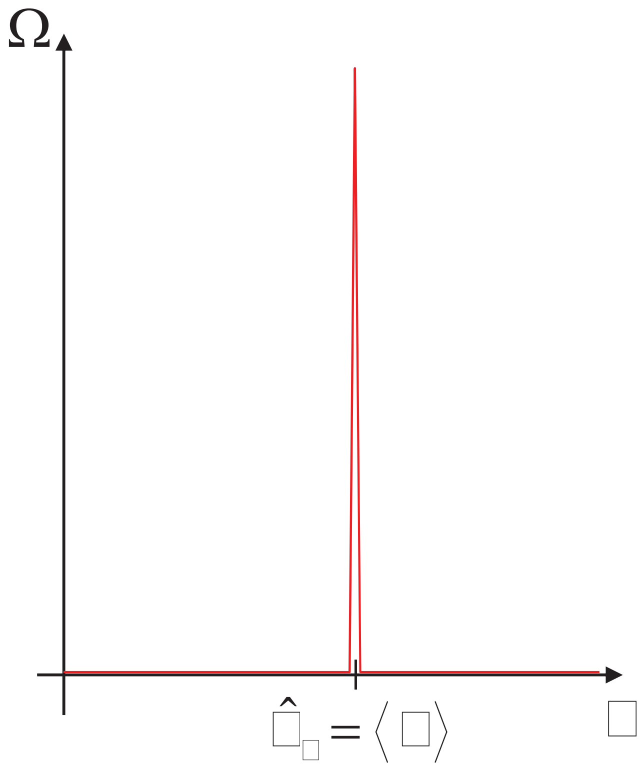
□□□□ □□□□□□□□□□□ □□$\hat{\square}_{\square}$□□ $\quad \square_{\square} = \hat{\square}_{\square} + \varepsilon$

$$\square\square\Omega = \square\square\square^{\square} + \frac{\square}{\square}\Bigg[\square_{\square}\,\square\square\,\hat{\square}_{\square} + \square_{\square}\frac{\varepsilon}{\hat{\square}_{\square}} - \frac{\square_{\square}}{\square}\frac{\varepsilon^{\square}}{\hat{\square}_{\square}^{\square}} + \dots$$

$$+\,\square_{\square}\,\square\square\,\hat{\square}_{\square} - \square_{\square}\frac{\varepsilon}{\hat{\square}_{\square}} - \frac{\square_{\square}}{\square}\frac{\varepsilon^{\square}}{\hat{\square}_{\square}^{\square}} + \dots\Bigg]$$

$$\Rightarrow\quad \Omega\left(\hat{\square}_{\square} + \varepsilon\right) \approx \Omega\left(\hat{\square}_{\square}\right)\cdot \square\square\square\left(-\frac{\square\varepsilon^{\square}}{\square\square\hat{\square}_{\square}^{\square}}\,\frac{\square\square_{\square}}{\square_{\square}}\right)$$

$$\Rightarrow\quad \sigma = \sqrt{\overline{\left(\frac{\varepsilon}{\hat{\square}_{\square}}\right)^{\square}}}\ \square\ \sqrt{\frac{\square_{\square}}{\square\square_{\square}}}\ \square\ \frac{\square}{\sqrt{\square}}$$



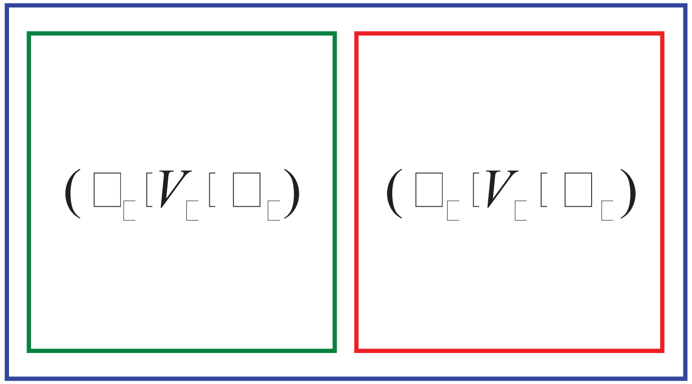
$$\Rightarrow \quad \square(\Omega_\square \Omega_\square) = \left.\frac{\partial \Omega_\square}{\partial \square_\square}\right|_{\square_\square V_\square} \Omega_\square \square\square_\square + \Omega_\square \left.\frac{\partial \Omega_\square}{\partial \square_\square}\right|_{\square_\square V_\square} \square\square_\square = 0$$

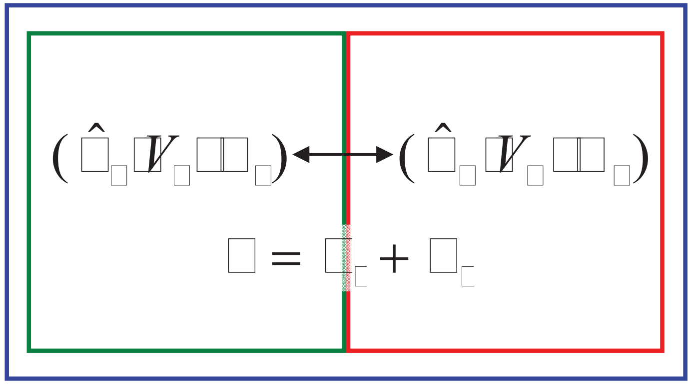
$$\Rightarrow \quad \frac{\square}{\Omega_\square} \left.\frac{\partial \Omega_\square}{\partial \square_\square}\right|_{\square_\square V_\square} + \frac{\square}{\Omega_\square} \left.\frac{\partial \Omega_\square}{\partial \square_\square}\right|_{\square_\square V_\square} \underset{\square\square = \square\square_\square + \square\square_\square = 0}{=} \left.\frac{\partial \square\square\Omega_\square}{\partial \square_\square}\right|_{\square_\square V_\square} - \left.\frac{\partial \square\square\Omega_\square}{\partial \square_\square}\right|_{\square_\square V_\square} = 0$$

$$\left.\frac{\partial \square_\square(\hat{\square}_\square)}{\partial \square_\square}\right|_{\square_\square V_\square} = \left.\frac{\partial \square_\square(\hat{\square}_\square)}{\partial \square_\square}\right|_{\square_\square V_\square}$$

$$\boxed{\square \; \square\square\square\square\square\square\square \; \square\square\square\square\square\square\square\square\square \; \square\square\square T \square \frac{\square}{T} = \left.\frac{\partial \square}{\partial \square}\right|_{\square V} = \square_\square \left.\frac{\partial \square\square\Omega}{\partial \square}\right|_{\square V} = \frac{\square_\square}{\Omega} \left.\frac{\partial \Omega}{\partial \square}\right|_{\square V}}$$

0. Hauptsatz: In einem isolierten System herrscht im Gleichgewicht überall dieselbe Temperatur.





statistische Deutung des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre

Bestimmung der Dimension von k_B

□□□□□□□□□ □□□□□□□□□□□□

$$\text{□ □□□□} \quad \Phi = \square \cdot V^{\square} \cdot \frac{\pi^{\square\square\ \square\square}}{\Gamma(\square + \square\square\ \square\square)} (\square\square\ \square)^{\square\square\ \square\square}$$

$$\square = \square_{\square}\ \square\square\Omega \approx \square_{\square}\ \square\square\Phi = \square_{\square}\ \square\square \left[\square \cdot V^{\square} \cdot \frac{\pi^{\square\square\ \square\square}}{\Gamma(\square + \square\square\ \square\square)} (\square\square\ \square)^{\square\square\ \square\square} \right]$$

$\rightarrow$ □□□ □□□□□□□□

$$\frac{\square}{T} = \left.\frac{\partial \square}{\partial \square}\right|_{V\,\square} = \square_{\square} \frac{\partial\ \square\square\ \square^{\square\square\ \square\square}}{\partial \square} = \square_{\square} \frac{\square\square}{\square\square} \quad \Rightarrow \quad \square = \frac{\square}{\square} \square\square_{\square} T$$

□□□ □□□ □□ □

$\rightarrow$ □ □□ □□□□□□□□□□□$_{\square}$ □□□□□ □

Bestimmung des „Normierungsfaktors“ *C* :

[illegible]) [illegible] $\propto$ [illegible] $\Omega \rightarrow \Omega$ [illegible]

$$\Omega = [illegible] \cdot \int [illegible]\, q\, [illegible]\, p \quad \Rightarrow \quad [\,[illegible]\,] = [qp]^{-[illegible]}$$

[illegible]

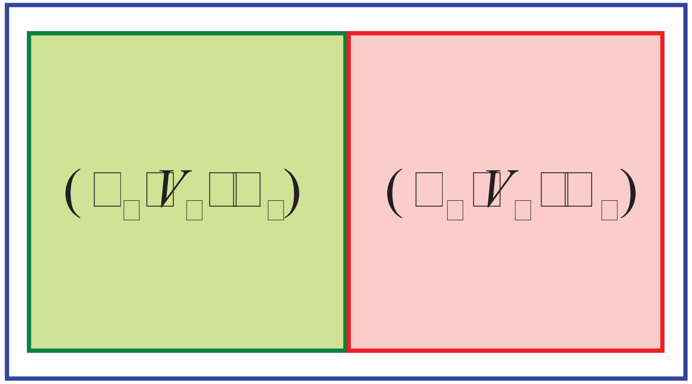
[illegible] $\Delta [illegible] \Delta p \approx$ [illegible] ([illegible])

[illegible] $[illegible] = \frac{[illegible]}{[illegible]^{[illegible]}}$

Entropie des idealen Gases ([illegible])

□)

□□□□□□□□) □□□□□□□□□□□□□□□ □□□□□□ □□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□



□ □□□□□□□□□□□□□□□□□□ □□□□□ □□□□□□

□ □□□□□□□ □□□□

$$□_{□} = □_{□} = □ \quad V_{□} = V_{□} = V \quad □□_{□} = □_{□} = □$$

$$□_{□}^{(0)} = □_{□}^{(0)} = □_{□} □□□ + □_{□} □ \left\{ □□ \left[V \left(\frac{□\pi□ □}{□□ □^{□}} \right)^{□□□} \right] + \frac{□}{□} \right\}$$

$$= □_{□} □□□ + □_{□} □ \left\{ □□ [V □] + \frac{□}{□} \right\}$$

□ □□□□□□□□□□□□□□□□□□□□ □□□□□ □□□□□ □□□□□□ □□□□□ □□□□□□

□ □□□□□□□ □□□□□ $\rightarrow \Delta □ □ 0$

$$□ = □_{□} + □_{□} = □□_{□} □□□ + □_{□} □ \left\{ □□ [□V□] + \frac{□}{□} \right\} + □_{□} □ \left\{ □□ [□V□] + \frac{□}{□} \right\}$$

$$\Rightarrow \quad \Delta □ = □ - \left(□_{□}^{(0)} + □_{□}^{(0)} \right) = □□_{□} □ □□□ > 0$$ **Mischentropie**

[illegible]) [illegible]

[illegible]

[illegible] Δ [illegible] 0 ([illegible])

$$\Delta\,[\text{illegible}] = [\text{illegible}] - \left([\text{illegible}]^{(0)} + [\text{illegible}]^{(0)} \right) = [\text{illegible}] > 0$$

→ [illegible]

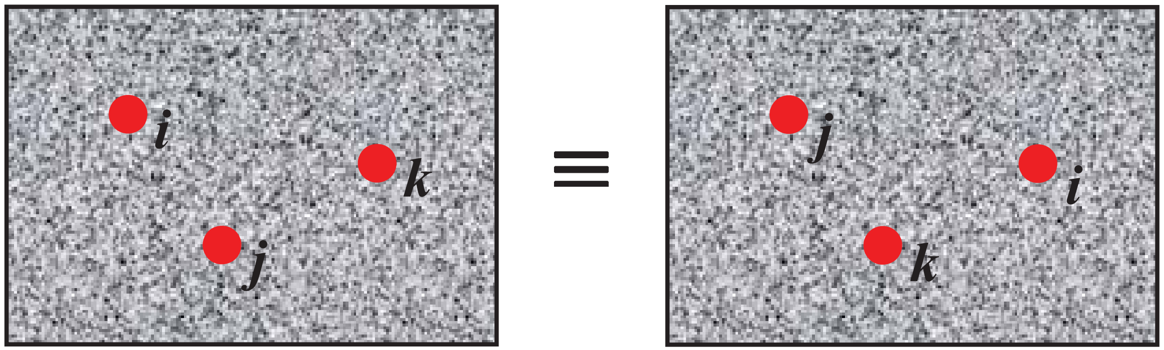
$$[\text{illegible}] \Rightarrow [\text{illegible}] \approx -[\text{illegible}]\,([\text{illegible}] - [\text{illegible}])$$

$$\Rightarrow \quad [\text{illegible}]^{(0)} = [\text{illegible}]^{(0)} = [\text{illegible}] \left\{ [\text{illegible}] \left[\frac{V}{[\text{illegible}]} \left(\frac{[\text{illegible}]\pi[\text{illegible}]}{[\text{illegible}]} \right)^{[\text{illegible}]} \right] + \frac{[\text{illegible}]}{[\text{illegible}]} \right\}$$

[illegible]

$$\Delta\,[\text{illegible}] = [\text{illegible}] - \left([\text{illegible}]^{(0)} + [\text{illegible}]^{(0)} \right) = [\text{illegible}] \left\{ [\text{illegible}] \left[\frac{[\text{illegible}]V}{[\text{illegible}]} [\text{illegible}] \right] + \frac{[\text{illegible}]}{[\text{illegible}]} \right\} - [\text{illegible}] \left\{ [\text{illegible}] \left[\frac{V}{[\text{illegible}]} [\text{illegible}] \right] + \frac{[\text{illegible}]}{[\text{illegible}]} \right\} = 0$$

„korrekte Boltzmann-Abzählung“



[illegible]

$$\boxed{[\text{illegible}]([\text{illegible}], V, [\text{illegible}]) = [\text{illegible}] \left\{ [\text{illegible}] \left[\frac{V}{[\text{illegible}]} \left(\frac{[\text{illegible}]\pi[\text{illegible}]}{[\text{illegible}]} \right)^{[\text{illegible}]} \right] + \frac{[\text{illegible}]}{[\text{illegible}]} \right\}}$$

[illegible] $\frac{[\text{illegible}]}{T} = \frac{\partial [\text{illegible}]}{\partial [\text{illegible}]}\Big|_{V, [\text{illegible}]} = [\text{illegible}] \Rightarrow \boxed{[\text{illegible}] = [\text{illegible}]\, T}$

[illegible] $p = T \frac{\partial [\text{illegible}]}{\partial V}\Big|_{[\text{illegible}]} = \frac{[\text{illegible}]\, T}{V} \Rightarrow \boxed{pV = [\text{illegible}]\, T}$

[illegible] $[\text{illegible}] = [\text{illegible}]\, T \Rightarrow (\ldots)^{[\text{illegible}]} = \frac{([\text{illegible}]\pi[\text{illegible}]\, T)^{[\text{illegible}]}}{[\text{illegible}]} = \frac{[\text{illegible}]}{\lambda_T^{[\text{illegible}]}}$

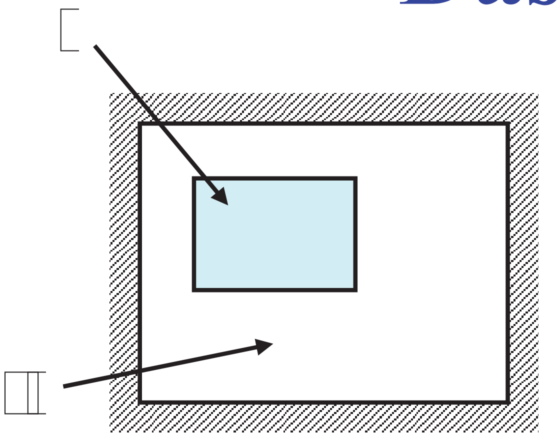
$$\boxed{\Rightarrow [\text{illegible}]([\text{illegible}], V, [\text{illegible}]) = [\text{illegible}] \left\{ [\text{illegible}] \left[\frac{[\text{illegible}]}{[\text{illegible}]\lambda_T^{[\text{illegible}]}} \right] + \frac{[\text{illegible}]}{[\text{illegible}]} \right\}}$$

Sackur-Tetrode-Gleichung

[illegible] $= \frac{[\text{illegible}]}{V}$

[illegible] $[\text{illegible}] = \pi [\text{illegible}]\, T$

Das kanonische Ensemble



Gesamtsystem Σ

geschlossenes System: □ □□□ □□□□□□□□□

vorgegebene Makroparameter: T□V□□

Kanonisches (K) Ensemble

□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□ □□□□□□□□□ □□□□□ □□□ $\rightarrow$ □ □□□□□ □□□

□ □□□□□□□□□□□□□ □□□□□□□□□□□□□□ □□□□□□□□□□□□□□□ □□□□□□□□□□□□ □□□ (□□ □□□ □□□□) □□□□□□□□□□□□□

□ □□ □□□□□□□□□□□□□□□□ Σ □□□□□□□□□□□□

$$\square_{\Sigma} = \square_{\square} + \square_{\square\square} + \square_{\square\square}\left(\{q_{\square}\}\square\{q_{\square\square}\}\right)$$

□□□□□□□□□□□□□□

□ □□□□□□□ □□□□□□□□□□□ □□□□□□□□□□□ $\left|\square_{\square\square}\right| << \left|\square_{\square} + \square_{\square\square}\right|$

$$\Rightarrow \quad \square_{\Sigma}(\underline{q},\underline{p}) \approx \square_{I}\left(\underline{q}_{I},\underline{p}_{I}\right) + \square_{II}\left(\underline{q}_{II},\underline{p}_{II}\right)$$

Mikrozustand in System *I* — Mikrozustand in System *II*

thermischer Kontakt, Energien der Teilsysteme nehmen Mittelwerte an
Zusammen bilden Systeme $I + II$ ein mikrokanonisches Ensemble

Gesamtenergie: $E = \hat{E}_I + \hat{E}_{II} \approx \hat{E}_{II}$; $\hat{E}_I << \hat{E}_{II}$

Phasenraumvolumen:

$$\Omega(E,V,N) = \Omega_I(E_I,V_I,N_I)\cdot\Omega_{II}(E-E_I,V_{II},N_{II})$$

$$\boxed{\Omega_I << \Omega_{II}}$$

Anzahl äquivalenter Realisierungen eines Mikrozustands $(\underline{q}_I,\underline{p}_I)$ im System *I* ist dem Phasenraumvolumen des Systems *II* proportional

$$\boxed{\rho_I(E_I) \propto \Omega_{II}(E-E_I) = \exp\left(S_{II}(E-E_I)/k_B\right)}$$

Entwicklung von S_{II} um E:

$$S_{II}(E-E_I) \approx S_{II}(E) - E_I \frac{\partial S_{II}(E)}{\partial E} + O(E_I^2) \approx S_{II}(E) - \frac{E_I}{T_{II}}$$

T_{II}: Temperatur des Wärmebades

$$S_{II} = k_B \ln \Omega_{II} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\Omega_{II}(E_{II}) \approx \Omega_{II}(E) \cdot e^{-E_I/k_B T}}$$

Phasenraumvolumen sinkt sehr rasch mit wachsender Energie E_I

(„Es ist für Gesamtsystem sehr ungünstig, viel Energie in I zu investieren")

$$\boxed{\Rightarrow \quad \rho_I(E_I) \propto \exp\left(\frac{S_{II}(E)}{k_B}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_I}{k_B T}\right)}$$

hängt nur von Größen des Systems II ab $\rightarrow$ konstant
$\rightarrow$ wird durch Normalisierung verschwinden

T: von System II vorgegebener Makroparameter wir betrachten nur noch das □ntersystem I (□ndizes weggelassen)

$$\boxed{\Rightarrow \quad \rho_{□}(\underline{q},\underline{p}) \propto \exp\left(-\frac{□(\underline{q},\underline{p})}{k_B □}\right) = \exp\left(-\frac{E}{k_B □}\right)}$$

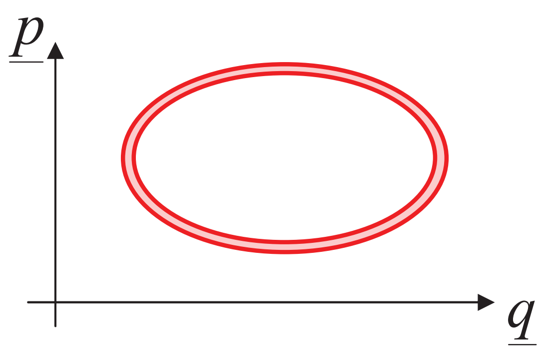
□□olt□mann□□aktor□

□ormierung von $\rho_{□}$ $(\beta □ (k_B □)^{□□})$:

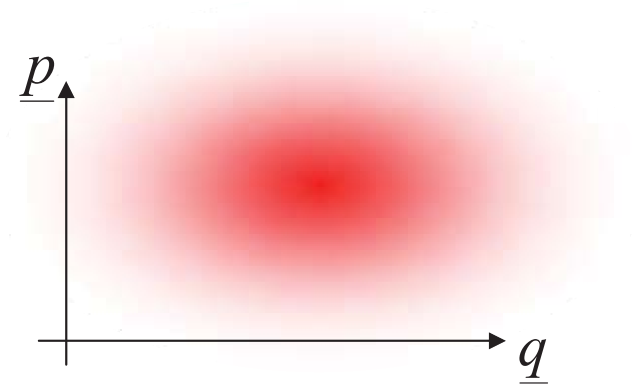
$$\int \rho_{□}(\underline{q},\underline{p})\, □^{□N} q\, □^{□N} p = □ \quad \Rightarrow \quad □ = □ / \int □^{-\beta □(\underline{q},\underline{p})}\, □^{□N} q\, □^{□N} p$$

$$\Rightarrow \quad \rho_{□}(\underline{q},\underline{p}) = \frac{□^{-\beta □(\underline{q},\underline{p})}}{\int □^{-\beta □(\underline{q},\underline{p})}\, □^{□N} q\, □^{□N} p} = \frac{□}{N □□^{□N}} \frac{□}{□_{□}} □^{-\beta □(\underline{q},\underline{p})}$$

$\rho_{□□}$



$\rho_{□}$



$$\boxed{□_{□}(□, V, N) = \frac{□}{N □□^{□N}} \int □^{-\beta □(\underline{q},\underline{p})}\, □^{□N} q\, □^{□N} p}$$

kanonische □□stan□ss□mme

Z_K ist die erzeugende Funktion für das kanonischen Ensemble: makroskopische thermodynamischen Größen des Systems können von ihr abgeleitet werden.

$$\rightarrow \text{mittlere Energie: } \langle E \rangle = \frac{1}{N!h^{3N}} \frac{1}{Z_K} \int H(\underline{q},\underline{p}) e^{-\beta H} d^{3N}\underline{q}\, d^{3N}\underline{p} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_K$$

$$\rightarrow \text{Entropie: } \quad S = -k_B \langle \ln \rho_K \rangle$$

$$= -k_B \frac{1}{N!h^{3N}} \int d^{3N}q\, d^{3N}p\, \rho_K \ln \rho_K$$

$$= k_B \frac{1}{N!h^{3N}} \int d^{3N}q\, d^{3N}p\, \rho_K \left[\frac{H(\underline{q},\underline{p})}{k_B T} + \ln Z_K \right]$$

$$= k_B \ln Z_K + k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_K$$

$$= \left[\begin{array}{l} \beta = (k_B T)^{-1} \\ d\beta = -\dfrac{\beta}{T} dT \end{array} \right] = k_B \left(\ln Z_K + \beta \langle E \rangle \right)$$

grundlegendes thermodynamisches Potential des kanonischen Ensembles: die **(Helmholtz'sche) freie Energie *F* (*T*,*V*,*N*)**

$$\boxed{F = -k_B T \ln Z_N}$$

$\rightarrow$ Entropie: $$S = k_B \ln Z_N + k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_N = -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{V,N}$$

Legendre-Transformation

Behauptung: $$F = E - S\frac{\partial E}{\partial S} = E - ST$$

$$\Rightarrow \quad dF = dE - d(ST)$$

$$= T dS - p\,dV + \mu\,dN - S\,dT - T\,dS$$

$$= -S\,dT - p\,dV + \mu\,dN = dF(T,V,N)$$

$$\Rightarrow \quad \left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{V,N} = -S; \quad \left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{T,N} = -p; \quad \left.\frac{\partial F}{\partial N}\right|_{T,V} = \mu$$

$$F = -k_B T \ln Z_N \quad \Rightarrow \quad Z_N = \exp(-F / k_B T)$$

$$\text{vgl. MK:} \quad \Omega = \exp(S / k_B)$$

<u>MK</u>		<u>K</u>
Ω	$\longrightarrow$	Z_N
S	$\longrightarrow$	F

Berechnung von Z_N für ideales Gas:

$$Z_N = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int d^{3N}q\, d^{3N}p\, e^{-\beta H} = \frac{V^N}{N!\,h^{3N}} \prod_{i=1}^{3N} \int dp_i \exp\left(-\beta \frac{p_i^2}{2m}\right)$$

$$= \frac{V^N}{N!\,h^{3N}} \prod_{i=1}^{3N} \sqrt{\frac{2m}{\beta}} \int dx_i \exp(-x_i^2)$$

$$= \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2m\pi}{\beta h^2}\right)^{3N/2} = \frac{V^N}{N!\,\lambda_T^{3N}}$$

□erechnung thermodynamischer Gr□□en aus $\square_{\square} = \frac{V^N}{N\square}\left(\frac{\square\square\pi}{\beta\square^{\square}}\right)^{\square N/\square}$

□ruck: $p = -\frac{\partial\square}{\partial V} = k_B\square\frac{\partial\ln\square_{\square}}{\partial V}$

$$= k_B\square\frac{\partial}{\partial V}\left[\ln\square + N\ln V\right] = k_B\square N\frac{\square}{V} \quad\Rightarrow\quad \boxed{pV = Nk_B\square}$$

Energie: $\langle E\rangle = -\frac{\partial\ln\square_{\square}}{\partial\beta} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\left[\ln\square - \frac{\square N}{\square}\ln\beta\right] = \frac{\square N}{\square}\cdot\frac{\square}{\beta}\boxed{= \frac{\square}{\square}Nk_B\square}$

Entropie: $S = k_B\ln\square_{\square} + k_B\square\frac{\partial}{\partial\square}\ln\square_{\square}$

$$= k_B\ln\left[\frac{V^N}{N\square}\left(\frac{\square\square\pi}{\beta\square^{\square}}\right)^{\square N/\square}\right] + k_B\square\frac{\partial}{\partial\square}\left[\ln\square + \frac{\square}{\square}N\ln\square\right]$$

$$= k_B N\left\{\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{\square\square\pi}{\beta\square^{\square}}\right)^{\square/\square}\right] + \square\right\} + k_B\frac{\square}{\square}N \boxed{= k_B N\left\{\ln\left[\frac{\square}{\square\lambda_{\square}^{\square}}\right] + \frac{\square}{\square}\right\}}$$

reduzierte kanonische Verteilungen im Phasenraum

$$H(\underline{q},\underline{p}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + V(\underline{q})$$

$$\rho_c(\underline{q},\underline{p}) \propto \frac{\prod_i \exp\left(-p_i^2 / 2mk_B T\right)}{\int d^{3N}p \prod_i \exp\left(-p_i^2 / 2mk_B T\right)} \frac{\exp\left(-V(\underline{q}) / k_B T\right)}{\int d^{3N}q \exp\left(-V(\underline{q}) / k_B T\right)}$$

$$\rho(\underline{p}) = \int \rho_c(\underline{q},\underline{p})\, d^{3N}q = \frac{\prod_i \exp\left(-p_i^2 / 2mk_B T\right)}{\prod_i \int dp_i \exp\left(-p_i^2 / 2mk_B T\right)}$$

$$\rho(\vec{p}) = \int \rho(\underline{p})\, d^{3(N-1)}p = (2\pi m k_B T)^{-3/2} \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right)$$

mit $\rho(\vec{p})\, d^3\vec{p} = f(\vec{v})\, d^3\vec{v} \quad \Rightarrow \quad \boxed{f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)}$

Maxwell-Boltzmann-Verteilung

analog: $$V(\underline{q}) = \sum_{\square=\square}^{N} V(\vec{\square}_{\square})$$

$$\Rightarrow \quad \square(\underline{q},\underline{p}) = \sum_{\square=\square}^{N} \square_{\square}(\vec{q}_{\square},\vec{p}_{\square})$$

$$\rho_{\square}(\underline{q},\underline{p}) = \frac{\square}{N\,\square\square^{\square N}} \frac{\prod_{\square} \exp(-\square_{\square}/k_B\square)}{\square_{\square}(\square,V,N)}$$

Aus□□hrung der □ntegrale und Produkte: □□□

$$\Rightarrow \quad \rho(\vec{\square}) = \square(\vec{\square}) \propto \exp\left(-\frac{V(\vec{\square})}{k_B\square}\right)$$

□eispiel: Gravitationspotential $V(\vec{\square}_{\square}) = \square\,\square\square_{\square}$

$$p = \frac{N}{V}k_B\square = \square k_B\square \quad \Rightarrow \quad \boxed{p(\square) = p(\square)\cdot\exp\left(-\frac{\square\,\square\square}{k_B\square}\right)}$$

barometrische □ □hen□ormel

Virialsatz und Gleichverteilungssatz

x_i sei eine beliebige Variable aus $(\underline{q}, \underline{p})$

$$\Rightarrow \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}\right\rangle = \frac{1}{N!\,h^{3N}}\frac{1}{Z}\int x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}\, e^{-\beta H}\, d^{3N}q\, d^{3N}p$$

$$= -\frac{1}{N!\,h^{3N}}\frac{1}{Z}\int \frac{x_i}{\beta}\frac{\partial e^{-\beta H}}{\partial x_j}\, d^{3N}q\, d^{3N}p = kT\delta_{ij}$$

→ Virialsatz: $\boxed{\left\langle q_i \frac{\partial V}{\partial q_j}\right\rangle = kT\delta_{ij}}$

b) kinetische Energie:

$$E_{kin} = \sum_k \frac{p_k^2}{2m} \quad\Rightarrow\quad \sum_i p_i \frac{\partial E_{kin}}{\partial p_i} = \sum_i p_i \frac{p_i}{m} = 2E_{kin}$$

$$\Rightarrow \left\langle \sum_i p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}\right\rangle = \boxed{2\langle E_{kin}\rangle = 3Nk_BT}$$

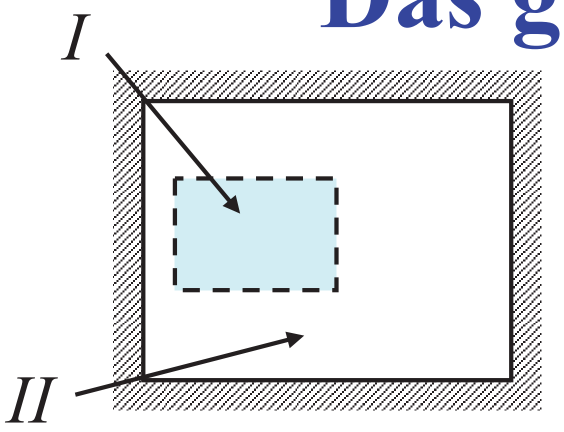
Gleichverteilungssatz

□) harmonischer □szillator

$$V = \sum_{\square} V_{\square} = \sum_{\square} \frac{\square\omega^{\square}}{\square} q_{\square}^{\square} \quad \Rightarrow \quad \langle V_{\square} \rangle = \frac{\square}{\square} k_B \square$$

$$\boxed{\text{Energie pro harmonischem □reiheitsgrad} = k_B \square}$$

Das großkanonische Ensemble



offenes System: Austausch von Energie und Teilchen zugelassen

vorgegebene Makroparameter: T, V, μ

Großkanonisches Ensemble (GK)

auch für Teilchenzahl kann nur Mittelwert bestimmt werden

$$N \to \langle N \rangle$$

analoge physikalische Argumente wie für die Herleitung von ρ_K

$$\boxed{\rho_I(E_I, N_I) \propto \Omega_{II}(E - E_I, N - N_I) = \exp\left(S_{II}(E - E_I, N - N_I)/k_B\right)}$$

Entwicklung um E, N: $\Rightarrow$

$$\boxed{\rho_I(E_I) \propto \exp\left(\frac{S_{II}(E,N)}{k_B}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_I}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\mu N_I}{k_B T}\right)}$$

T, μ: von System II vorgegebene Makroparameter

$$\Rightarrow \quad \boxed{\rho_{GK}(\underline{q},\underline{p}) \propto \exp\left(-\frac{H}{k_B T} + \frac{\mu N}{k_B T}\right) = \exp(-\beta(H-\mu N))}$$

μ: Gleichgewichtsparameter für Teilchenaustausch: μ ist die (neg.) Energie pro Teilchen, die erforderlich ist, um dem System ein Teilchen bei konstantem □ und V zuzuführen.

Normierung von ρ_{GK}: $\quad \Rightarrow \quad \rho_{GK}(\underline{q},\underline{p}) = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \frac{1}{Z_{GK}} e^{-\beta(H-\mu N)}$

$$\boxed{Z_{GK}(T,V,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int e^{-\beta(H-\mu N)}\, d^{3N}q\, d^{3N}p}$$

großkanonische Zustandssumme

$$= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_K(T,V,N) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_K(T,V,N)$$

Fugazität: $z = e^{\beta\mu}$

$$\langle N\rangle = \frac{\square}{\square_{\square\square}} \sum_{N=\square}^{\infty} \frac{\square}{N\,\square\square^{\square N}} \int \square^{\square N} q\, \square^{\square N} p\; N\, \square^{-\beta(\square-\mu N)}$$

$\rightarrow$ mittlere Teilchenzahl: $\langle N\rangle = k_B \square \dfrac{\partial}{\partial\mu} \ln \square_{\square\square}$

$$\langle E\rangle = \frac{\square}{\square_{\square\square}} \sum_{N=\square}^{\infty} \frac{\square}{N\,\square\square^{\square N}} \int \square^{\square N} q\, \square^{\square N} p\; \square\, \square^{-\beta(\square-\mu N)}$$

$$\frac{\partial \ln \square_{\square\square}}{\partial \square} = \frac{\square}{\square_{\square\square}} \sum_{N=\square}^{\infty} \frac{\square}{N\,\square\square^{\square N}} \int \square^{\square N} q\, \square^{\square N} p\; \frac{\square - \mu N}{k_B \square^{\square}}\, \square^{-\beta(\square-\mu N)} = \frac{\langle E\rangle - \mu\langle N\rangle}{k_B \square^{\square}}$$

$\rightarrow$ mittlere Energie: $\langle E\rangle = k_B \square^{\square} \dfrac{\partial}{\partial\square} \ln \square_{\square\square} + k_B \square \mu \dfrac{\partial}{\partial\mu} \ln \square_{\square\square}$

Entropie: $S = -k_B \langle \ln \rho_{\square\square}\rangle$

$$= k_B \sum_{N=\square}^{\infty} \frac{\square}{N\,\square\square^{\square N}} \int \square^{\square N} q\, \square^{\square N} p\; \rho_{\square\square} (\beta\square - \mu\beta N + \ln \square_{\square\square})$$

$$= \frac{\square}{\square}(\langle E\rangle - \mu\langle N\rangle) + k_B \ln \square_{\square\square} = k_B \square \frac{\partial \ln \square_{\square\square}}{\partial \square} + k_B \ln \square_{\square\square}$$

Gro□kanonisches Potential: $\boxed{\square(\square,V,\mu) = -k_B \square \ln \square_{\square\square}}$

$$\boxed{\square_{\square\square}(\square,V,\mu) = \square^{-\beta\square(\square,V,\mu)}}$$

$\rightarrow$ Entropie:

$$S = k_B \ln \square_{\square\square} + k_B \square \frac{\partial}{\partial \square} \ln \square_{\square\square} = -\frac{\partial \square}{\partial \square} = k_B\left(\ln \square_{\square\square} + \beta\langle E\rangle - \beta\mu\langle N\rangle\right)$$

aus □egendre□Trans□ormation: $\square(\square,V,\mu) = \square(\square,V,N) - \mu N = -p(\square,\mu)V$

$$\square\square(\square,V,\mu) = \square\square(\square,V,N) - N\square\mu - \mu\square N = -S\square\square - p\square V - N\square\mu$$

$$\left.\frac{\partial \square}{\partial \square}\right|_{V,\mu} = -S\,; \quad \left.\frac{\partial \square}{\partial V}\right|_{\square,\mu} = -p\,; \quad \left.\frac{\partial \square}{\partial \mu}\right|_{\square,V} = -N$$

großkanonische Zustandssumme des idealen Gases:

$$Z_{gk}(T,V,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_{k}(T,V,N)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} z^N \frac{V^N}{N!\,\lambda_T^{3N}} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\left(zV\lambda_T^{-3}\right)^N}{N!} = e^{zV/\lambda_T^3}$$

daraus abgeleitete thermodynamische Größen:

Großkanonisches Potential: $\Omega = -k_B T \ln Z_{gk} = -k_B T \dfrac{zV}{\lambda_T^3}$

Teilchenzahl: $\langle N \rangle = k_B T \dfrac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_{gk} = \dfrac{zV}{\lambda_T^3}$

Druck: $p = -\dfrac{\Omega}{V} = k_B T \left.\dfrac{\partial \ln Z_{gk}}{\partial V}\right|_{T,\mu} = k_B T \dfrac{z}{\lambda_T^3} = \dfrac{\langle N \rangle k_B T}{V}$

chemisches Potential: $\mu = k_B T \ln z = -k_B T \ln\left(\dfrac{V}{\langle N \rangle} \lambda_T^{-3} \right)$

Entropie: $$S = -\frac{\partial\square}{\partial\square} = \frac{\square}{k_B\square^{\square}}\frac{\partial\square}{\partial\beta} = -\frac{\square}{k_B\square^{\square}}\frac{\partial\left(\beta^{-\square}\square V\lambda_{\square}^{-\square}\right)}{\partial\beta}$$

$$= -\frac{\square}{k_B\square^{\square}}\left[\beta^{-\square}V\lambda_{\square}^{-\square}\cdot\mu\square - \frac{\square}{\square}\beta^{-\square}\square V\lambda_{\square}^{-\square}\right] = k_B\langle N\rangle\left[\ln\left(\frac{\square}{\square\lambda_{\square}^{\square}}\right)+\frac{\square}{\square}\right]$$

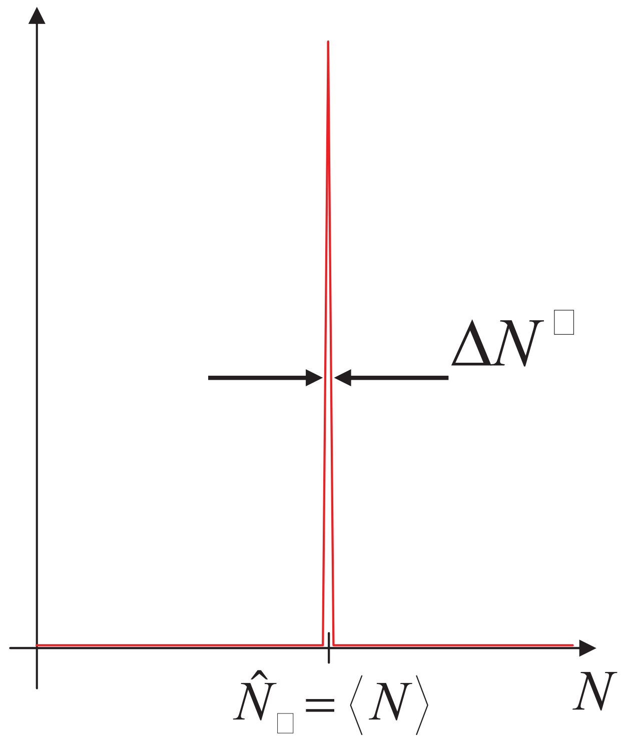
Energie: $$\langle E\rangle = \square + S\square + \mu\langle N\rangle = \langle N\rangle k_B\square\left(-\square + \frac{\square}{\square}\right) = \frac{\square}{\square}\langle N\rangle k_B\square$$

Teilchen□luktuationen:

□e□□: $$\Delta N^{\square} = \langle N^{\square}\rangle - \langle N\rangle^{\square}$$

Ges□: $$\frac{\square}{\square_{\square\square}}\cdot\sum_N\int N^{\square}\rho_{\square\square}\,\square^{\square N}q\,\square^{\square N}p$$

$$-\left[\frac{\square}{\square_{\square\square}}\cdot\sum_N\int N\rho_{\square\square}\,\square^{\square N}q\,\square^{\square N}p\right]^{\square}$$



vermutlich von der □orm $\frac{\partial^{\square}}{\partial\mu^{\square}} \ln \square_{\square\square}$

erste Ableitung produziert Mittelwert von N, zweite Ableitung sollte nach der Kettenregel die er□orderliche □orm haben

$$\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu} = k_B \square \frac{\partial^{\square}}{\partial\mu^{\square}} \ln \square_{\square\square} = k_B \square \frac{\partial}{\partial\mu}\left[\frac{\square}{\square_{\square\square}} \sum_N \beta N \square^N \square_{\square}\right]$$

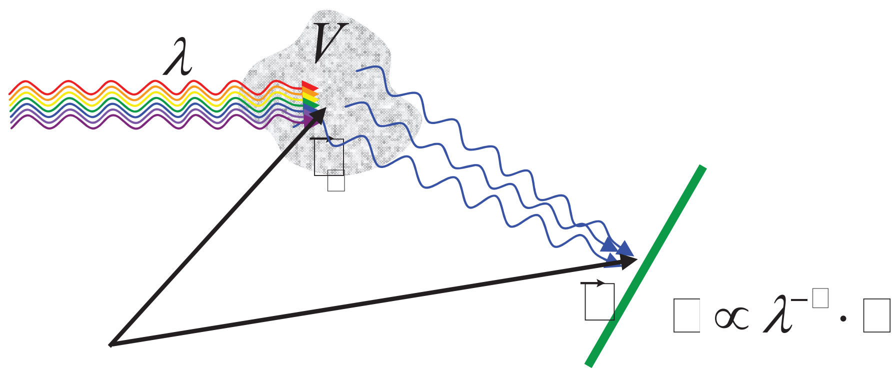
$$= k_B \square\left[-\frac{\square}{\square^{\square}_{\square\square}}\left(\sum_N \beta N \square^N \square_{\square}\right)^{\square} + \frac{\square}{\square_{\square\square}} \sum_N (\beta N)^{\square} \square^N \square_{\square}\right] = \beta(\Delta N)^{\square}$$

□eispiel: ideales Gas

$$\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu} = \frac{\partial}{\partial\mu}\left(\frac{\square V}{\lambda^{\square}_{\square}}\right) = \beta\left(\frac{\square V}{\lambda^{\square}_{\square}}\right) = \beta\langle N\rangle \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta N}{\langle N\rangle} = \frac{\square}{\sqrt{N}}$$

Anwendung: □ichtstreuung

Rayleigh□Streuung



□□r Punktquelle: $E(\vec{\square},\square) \propto \dfrac{\square^{\square k|\vec{\square}-\vec{\square}_{\square}|}}{|\vec{\square}-\vec{\square}_{\square}|}\,\omega^{\square} N(\vec{\square}_{\square})\,\square^{-\square\omega\square}$

$$= \omega^{\square}\frac{\square^{\square(k\square-\omega\square)}}{\square}\,\square^{-\square\vec{k}\vec{\square}_{\square}}\Big(\langle N\rangle + \Delta N(\vec{\square}_{\square})\Big)$$

Mittelung □ber Gas mit linearer Ausdehnung □gro□$(k\square \; \square\square \; \square)$

$$E(\vec{\square},\square) \propto \omega^{\square}\frac{\square^{\square(k\square-\omega\square)}}{\square}\int_V \underbrace{\square^{\square}\vec{\square}_{\square}\,\square^{-\square\vec{k}\vec{\square}_{\square}}\Big(\langle N\rangle}_{\delta(\vec{k})} + \Delta N(\vec{\square}_{\square})\Big)$$

$$\propto \omega^{\square}\frac{\square^{\square(k\square-\omega\square)}}{\square}\int_V \square^{\square}\vec{\square}_{\square}\,\square^{-\square\vec{k}\vec{\square}_{\square}}\,\Delta N(\vec{\square}_{\square})$$

$$I = \left\langle \left|E(\vec{\square},\square)\right|^{\square}\right\rangle \propto \frac{\omega^{\square}}{\square^{\square}}\int \square^{\square}\vec{\square}_{\square}\int \square^{\square}\vec{\square}_{\square}\,\square\square^{-\square\vec{k}(\vec{\square}_{\square}-\vec{\square}_{\square})}\left\langle \Delta N(\vec{\square}_{\square})\Delta N(\vec{\square}_{\square})\right\rangle$$

$$\left\langle \Delta N(\vec{\square}_{\square})\Delta N(\vec{\square}_{\square})\right\rangle = \left\langle \Delta N(\vec{\square}_{\square})^{\square}\right\rangle \delta(\vec{\square}_{\square}-\vec{\square}_{\square})$$

$$\boxed{I = \left\langle \left|E(\vec{\square},\square)\right|^{\square}\right\rangle \propto \frac{\omega^{\square}}{\square^{\square}}\int \square^{\square}\vec{\square}_{\square}\left\langle \Delta N(\vec{\square}_{\square})^{\square}\right\rangle}$$

Korrespondenzen

klassische Mechanik	Quantenmechanik
$(\vec{q}_i, \vec{p}_i)$ im Phasenraum	$\vert\psi_i\rangle$ im Hilbertraum
Observable A ist eine reelle Funktion von $(\vec{q}_i, \vec{p}_i)$	Observable A beschrieben durch selbstadjungierten Operator $\hat{A} = \hat{A}^{\dagger}$
Phasenraumdichte $\rho(\vec{q}_i, \vec{p}_i)$	Dichtematrix (Operator) ρ
Ensemble-Erwartungswerte: $\langle A \rangle = \int_{\Gamma} A\rho \, d^{3N}q \, d^{3N}p$	$\overline{\langle A \rangle} = Sp(\rho A)$
Zeitentwicklungen: $\frac{d}{dt} A = -\{H, A\}$	$i\hbar \frac{d}{dt} A = -[H, A]$
$\frac{d}{dt} \rho = +\{H, \rho\}$	$i\hbar \frac{d}{dt} \rho = +[H, \rho]$

Postulate der Quanten-StatMech

Boltzmann: Postulat der **gleichen a-priori Wahrscheinlichkeit**

klassische Statistische Mechanik:

$$\rho_{mk}(\vec{q},\vec{\mathbf{p}}) = \rho_{mk}(H(\vec{q},\vec{\mathbf{p}})) = \begin{cases} \rho_0 = \text{const.}, & \text{falls } E < H < E+\Delta \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

in Korrespondenz: Quanten-Statistische Mechanik:

$$\hat{\rho}^{qm}_{mk}(\hat{H}) = \sum_n c_n |n\rangle\langle n| ; \quad \hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle , \quad E \le E_n \le E+\Delta$$

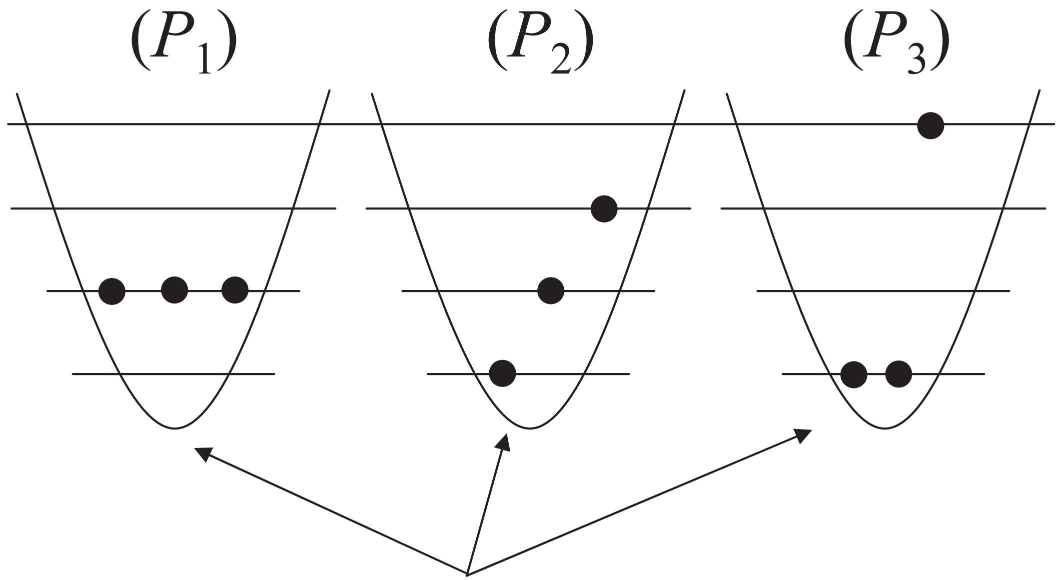
$\Rightarrow \hat{\rho}^{qm}$ ist diagonal in Energie-Eigenbasis

$\Rightarrow$ Gleichbesetzung aller Eigenzustände, deren Eigenenergie in der mikrokanonischen Energieschale liegen (c_n unabhängig von n)

Beispiel:

System von □identischen harmonischen □szillatoren mit

Makro□□stan□ $E = \sum_i (n_i + □/□)\hbar\omega = \frac{□}{□}\hbar\omega$



$$\boxed{P_1 = P_2 = P_3}$$

mögliche Mikrozustände zu festem *E*

□eschreibung durch **Dichtematri□** (statistische Matrix)

Folgerungen:

1) Entropie - mikrokanonisch

analog zur klassischen Statistischen Mechanik erwarten wir:

$$\overline{\langle S \rangle} = k \ln \Omega_{qm}$$

Beweis:

Korrespondenzprinzip für Entropieoperator:

$$\hat{S} = -k \ln \hat{\rho}_{MK} = -k \sum_{E \le E_n \le E + \Delta E} |n\rangle \ln \frac{1}{\Omega_{qm}} \langle n|$$

$$\overline{\langle S \rangle} = Sp\left(\hat{\rho}\hat{S}\right) = \sum_m \langle m| \left(\sum_{E \le E_n \le E + \Delta E} \frac{1}{\Omega_{qm}} |n\rangle\langle n| \right) \hat{S} |m\rangle$$

$$\overline{\langle S \rangle} = k \ln \Omega_{qm}$$

2) 3□□auptsatz (□ernst□sches □heorem)

$$\boxed{S \underset{\square\to\square}{=} \square}$$ (una□h□ngig □on anderen □ustandsgr□□en)

□Beweis□

□ür $\square \to \square$ □□efindet sich □m□S□stem im □rundzustand $E_\square$

falls nicht entartet

$$\lim_{\square\to\square}\sum(\square\text{ust}\square\text{nde}) = 1 = \Omega_{qm}$$

$$S = k\ln\Omega_{qm} = k\ln 1 = \square$$

Beispiel: 2 Spin-1/2-Teilchen: $\hat{H} = A\,\vec{s}_1 \vec{s}_2$

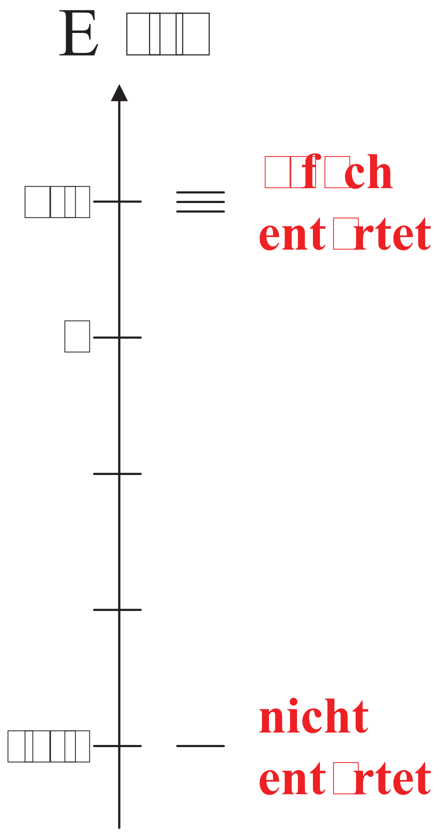
Eigenzustände:

$$|S=0, M=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\right\rangle\left|\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\right\rangle - \left|\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\right\rangle\left|\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\right\rangle\right)$$

$$|S=1, M=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\right\rangle\left|\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\right\rangle + \left|\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\right\rangle\left|\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\right\rangle\right)$$

$$|S=1, M=\pm 1\rangle = \left(\left|\tfrac{1}{2},\pm\tfrac{1}{2}\right\rangle\left|\tfrac{1}{2},\pm\tfrac{1}{2}\right\rangle\right)$$

$$\hat{H}|SM\rangle = \frac{A}{2}\left(S^2 - s_1^2 - s_2^2\right)|SM\rangle = \begin{cases} -\dfrac{3A}{4} & S=0 \\[2ex] \dfrac{A}{4} & S=1 \end{cases}$$



Besetzungszahl-Darstellung

Der Teilchenindex verliert seine Bedeutung als Unterscheidungsmerkmal. Kombination von Ununterscheidbarkeit und Symmetrisierungspostulat führt zur Besetzungszahl-Darstellung.

Basistransformation zu **Fockzustand**:

$$\Phi_N(x_1 \ldots x_N, t) = \sum_{i_1 \ldots i_N} c_N(i_1 \ldots i_N, t)\, \phi_{i_1}(x_1)\, \phi_{i_2}(x_2) \ldots$$

$$\Rightarrow \qquad \Phi_N = \sum_{n_1 \ldots n_\infty} \tilde{c}(n_1 \ldots n_\infty, t) \left| n_1 \ldots n_\infty \right\rangle$$

Darstellung eines Fockzustandes:

$$\left|\psi\right\rangle = \left| n_1, n_2, \ldots, n_i, \ldots \right\rangle$$

Index für Einteilchenzustände

Besetzungszahl des Einteilchenzustandes

Besetzungszahlen $\quad n_i = \begin{cases} 0,1 & \text{Fermionen} \\ 0,1,2,\ldots,N & \text{Bosonen} \end{cases}$

N: Gesamtzahl der Teilchen des Systems

Der Zustand $|0,0,0,0,0\ldots\rangle \equiv |0\rangle$ wird **Vakuumzustand** genannt.

Die Vektoren sind orthonormiert

$$\langle n_1 \ldots n_i \ldots | n_1' \ldots n_i' \ldots \rangle = \delta_{n_1 n_1'} \ldots \delta_{n_i n_i'} \ldots$$

Insbesondere ist der Vakuumzustand orthonormiert

$$\langle 0 | 0 \rangle = 1$$

Der Teilchenzahloperator ist diagonal

$$\hat{N} | n_1 \ldots n_i \ldots \rangle = N | n_1 \ldots n_i \ldots \rangle , \qquad N = \sum_i n_i$$

Ideale Bose-Systeme

Bose-Einstein-Statistik: **Besetzungszahl nicht beschränkt**

falls $\mu < 0$ und $\varepsilon_i \geq 0$ konvergiert geometrische Reihe: $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$, $x < 1$

$$\prod_i \sum_{n_i} e^{-\beta(\varepsilon_i-\mu)n_i} = \prod_i \left(\frac{1}{1-e^{-\beta(\varepsilon_i-\mu)}}\right) = Z_{GK}$$

$\Rightarrow$ Gibbs'sches Potential $\qquad \Omega(T,V,\mu) = -kT \ln Z_{GK}(T,V,\mu)$

Benutzung von $\ln(\prod) \rightarrow \sum(\ln)$

$$\boxed{\Rightarrow \quad \Omega(T,V,\mu) = kT \sum_i \ln\left(1 - e^{-\beta(\varepsilon_i-\mu)}\right)}$$

Lösung der Einteilchen-Schrödingergleichung liefert $\{\varepsilon_i\}$

$\Rightarrow \quad \Omega(T,V,\mu)$ eindeutig bestimmt

□□leitung thermod□namischer □r□□en:

$$-\frac{\partial \square}{\partial \mu}\bigg|_{\square\square\square} = \langle \square \rangle = \sum_i \left(\frac{1}{\square^{\beta(\varepsilon_i-\mu)}-1}\right) = \sum_i \langle \square_i \rangle$$

$$\langle \square_i \rangle = \frac{1}{\square^{\beta(\varepsilon_i-\mu)}-1} = \frac{\square}{\square^{\beta\varepsilon_i} - \square}$$

□efinition der □ugazit□t □□ $\square^{\beta\mu}$

$$\varepsilon_i \geq \square \quad \Rightarrow \quad 1 \leq \square^{\beta\varepsilon_i} \leq \infty$$

$$\langle \square_i \rangle \geq \square: \quad \mu \leq \square \quad \Rightarrow \quad \square \leq \square \leq 1$$

$$\varepsilon_{\square} = \square: \langle \square_{\square} \rangle = \frac{\square}{1-\square}$$

$$\mu \to \square: \langle \square_{\square} \rangle = \frac{\square^{\beta\mu}}{1-\square^{\beta\mu}} \to \infty$$

für $\mu \to \square^{\square} \Rightarrow$ Singularit□t: □rundzustand makroskopisch □esetzt

Bose□□instein□□ondens□tion

□de□le Bose□□ □se

□: □umme der kinetischen □nergien $\square = \sum_i \varepsilon_i \cdot n_i = \sum_i \square_i$

Energie als □unktion des □ ellen□ektors (□ispersionsrelation)

$$\varepsilon_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}$$

Kasten mit □olumen □ (periodische □and□edingungen) $\Rightarrow$

$$k_{\square}\square = 2\pi n_{\square}\square k_{\square}\square = 2\pi n_{\square}\square k_{\square}\square = 2\pi n_{\square}$$

$$\Rightarrow \quad \square(\square\square\square\square\mu) = k_{\square}\square \sum_{n_{\square}\square n_{\square}\square n_{\square}} \ln\left\{1 - \square^{-\beta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right)}\right\}$$

$$\sum_{n_{\square}\square n_{\square}\square n_{\square}} \ldots = \sum_{k_{\square}\square k_{\square}\square k_{\square}} \ldots \rightarrow \int \ldots \square^3 k = \int \square(\varepsilon)\square\varepsilon \qquad \square(\varepsilon)\ldots \text{□ustandsdichte}$$

Umwandlung der Summe in Integral (V sehr groß)

$$\Omega(T,V,\mu) = k_B T \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \;\ln\left\{1-\exp\left[-\beta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m}-\mu\right)\right]\right\}$$

Rotationssymmetrie des Hamiltonoperators $\Rightarrow \int d^3k \to 4\pi \int k^2\, dk$

$$\Omega(T,V,\mu) = k_B T \frac{V}{2\pi^2} \int_0^\infty k^2\, dk \;\ln\left\{1-\exp\left[-\beta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m}-\mu\right)\right]\right\}$$

Änderung der Integrationsvariablen $k \to \varepsilon$:

$$d\varepsilon = \frac{\hbar^2}{m} k\, dk \quad k = \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}} \Rightarrow k^2\, dk = \frac{1}{2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon$$

$$\Omega(T,V,\mu) = k_B T \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty d\varepsilon\,\sqrt{\varepsilon}\,\ln\{1-\exp(-\beta(\varepsilon-\mu))\}$$

partielle Integration liefert

$$\Omega(T,V,\mu) = -\frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\frac{2}{3}\int_0^\infty d\varepsilon\,\frac{\varepsilon^{3/2}}{\exp\left(\beta(\varepsilon-\mu)\right)-1}$$

wegen $\Omega(T,V,\mu) = E - TS - \mu N = -pV$

$\Rightarrow$ **Zustandsgleichung des idealen Bose-Gases**

$$pV = \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\frac{2}{3}\int_0^\infty d\varepsilon\,\frac{\varepsilon^{3/2}}{\exp\left(\beta(\varepsilon-\mu)\right)-1}$$

explizite Lösung des Integrals zur Bestimmung der Zustandsgleichung des Bose-Gases nicht notwendig: Umweg über Berechnung des Ensemblemittelwerts von N

$$\langle N \rangle = -\partial_\mu \Omega(T,V,\mu) = \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \, \frac{\varepsilon^{1/2}}{\exp(\beta(\varepsilon-\mu))-1}$$

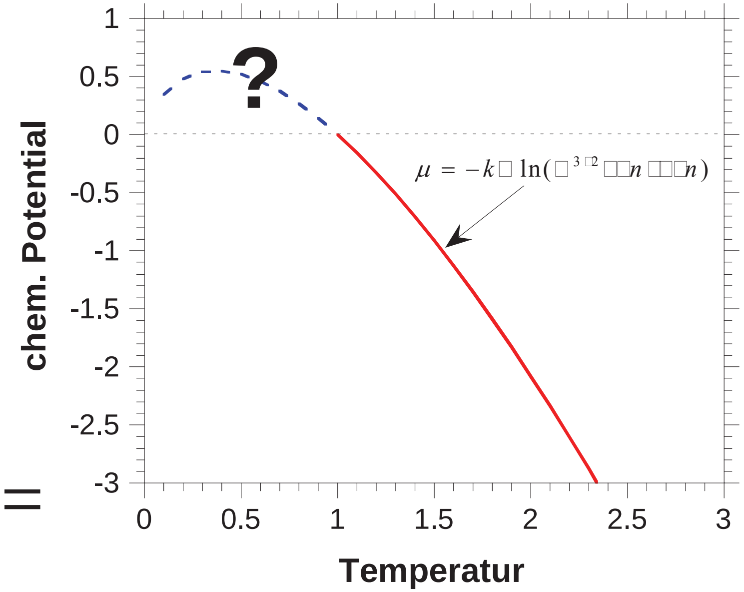
$$\langle N \rangle = \int d\varepsilon \; D(\varepsilon)\cdot\langle n(\varepsilon)\rangle = \int \langle N(\varepsilon)\rangle \, d\varepsilon$$

$$\langle H \rangle = E = \int d\varepsilon \, \varepsilon \langle N(\varepsilon)\rangle = \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \, \frac{\varepsilon^{3/2}}{\exp(\beta(\varepsilon-\mu))-1}$$

$\Rightarrow$ Zustandsgleichung: $pV = \dfrac{2}{3}E$ sieht aus wie klassische Gleichung, aber $E \neq \dfrac{3}{2} N k T$

kl□ssischer □renz□ert: $\square \to \infty :$ $\mu = -k\square \ln\left[\frac{\square}{\langle\square\rangle}\cdot\left(\frac{2\pi mk\square}{\square^{2}}\right)^{3\square 2}\right]$

(klassische) □nnahme: $\frac{\mu(\square)}{\square} \xrightarrow[\square\to\infty]{} -\infty$



$$E = \frac{\square}{\square\pi^{2}}\left(\frac{2m}{\hbar^{2}}\right)^{3\square 2}\int_{\square}^{\infty}\square\varepsilon\,\varepsilon^{3\square 2}\,\square^{-\beta(\varepsilon-\mu)}$$

$$E = \frac{\square}{\square\pi^{2}}\left(\frac{2m}{\hbar^{2}}\right)^{3\square 2}\square^{\beta\mu}\int_{\square}^{\infty}\square\varepsilon\,\varepsilon^{3\square 2}\,\square^{-\beta\varepsilon} =$$

$$= \frac{\square}{\square\pi^{2}}\left(\frac{2m}{\beta\hbar^{2}}\right)^{3\square 2}\frac{\square^{\beta\mu}}{\beta}\int_{\square}^{\infty}\square\square\,\square^{3\square 2}\,\square^{-\square} =$$

$$= \frac{\square}{\square\pi^{2}}\left(\frac{2m}{\beta\hbar^{2}}\right)^{3\square 2}\frac{\square^{\beta\mu}}{\beta}\Gamma(\square\square 2) = \langle\square\rangle$$

ähnlich für N:

$$\langle N\rangle = \ldots = \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\beta\hbar^2}\right)^{3/2} e^{\beta\mu}\,\Gamma(3/2)$$

$$\mu = \frac{1}{\beta}\ln\left[\frac{4\pi^2}{\Gamma(3/2)}\left(\frac{\beta\hbar^2}{2m}\right)^{3/2}\frac{\langle N\rangle}{V}\right] \qquad \Gamma(3/2) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}$$

$$\Rightarrow \quad \mu = -kT\ln\left[\frac{V}{\langle N\rangle}\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\right]$$

$$\langle H\rangle = \frac{\Gamma(5/2)}{\Gamma(3/2)}kT\langle N\rangle = \frac{3}{2}kT\langle N\rangle$$

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$$

für □i□□n r□□i□□r□i□□□ich:

$$\square = -\partial_T \square(T\square V\square\mu) = \left[\partial_T = -\frac{\beta}{T}\partial_\beta\right] = -\frac{2}{3}\frac{\beta}{T}\partial_\beta\langle H\rangle$$

$$\square = -\frac{2}{3}\frac{\beta}{T}\frac{\Gamma(5/2)}{\beta^{5/2}}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\frac{V}{4\pi^2}e^{\beta\mu}\left[\mu - \frac{5}{2\beta}\right]$$

$$\square = \frac{2}{3}\frac{1}{T}\frac{\Gamma(5/2)}{\Gamma(3/2)}\langle N\rangle\left[\frac{5}{2\beta} + kT\ln\frac{V}{\langle N\rangle}\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\right]$$

$$\square = \langle N\rangle k\left[\frac{5}{2} + \ln\frac{V}{\langle N\rangle}\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\right] = \langle N\rangle k\left[\frac{5}{2} + \ln\left(\frac{1}{\langle n\rangle\lambda_T^3}\right)\right]$$

(klassische) Sackur-Tetrode-Gleichung

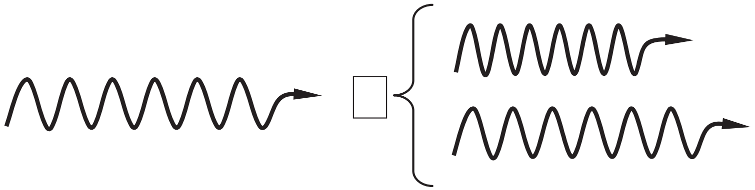
□h□r□i□ch□□ □ll□nlän□□

Schwarzkörperstrahlung: Das Photonengas

□h□□□n□n: □ □□□i□ilch□n $\leftrightarrow$ □n□r□i□

□i□□□r□i□n□r□l□□i□n: $\boxed{\omega = ck}$

□in □rh□l□□n□□□□□□□□für □i□ □ □ilch□n□hl □□□□h□□□n□n□□□□



□l□ich□□□ich□□□□r□□ □□□r □□□□r□□□□n□ni□ch□n □n□□□ □l□□$\mu = 0$

□□rli□r□□□in□□□□□□□□□□n□$\rightarrow$ □□n□ni□ch□□□□n□ □r□□□□n□ni□ch□□

□n□□□ □l□ □in□ä□□i□□l□n□(□ □ □)□□l□ich□□□ich□: $\partial_N □ = □ = \mu$

$$H = \sum_{\vec{k}\,□\sigma} \left(N^{□}_{\vec{k}\,□\sigma} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_k$$

σ = 1,2: Polarisationsrichtungen

$$\square = k_{\square} T \sum_{\square o \square en} \ln\left(1 - e^{-\beta(\hbar\omega-\mu)}\right) = k_{\square} T \sum_{\square o \square en} \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right) = \square$$

$$\rightarrow \quad \square \propto k_{\square} T \int_{\square}^{\infty} \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right) \square(\varepsilon) \square\varepsilon$$

□rl□□□□k□□ □□□r□n: $\vec{k} = \frac{\pi}{\square} \cdot \begin{pmatrix} n_{\square} \\ n_{\square} \\ n_z \end{pmatrix} = \frac{\pi}{V^{1/3}} \cdot \begin{pmatrix} n_{\square} \\ n_{\square} \\ n_z \end{pmatrix}$

□n□hl □□n □□□än□□n □i□□ $< \hbar\omega$:

$$\square < \hbar c k(\omega) = \hbar c \frac{\pi}{V^{1/3}} \cdot \sqrt{n_{\square}^2 + n_{\square}^2 + n_z^2}$$

$$\rightarrow \Phi(\square) = \frac{1}{\square} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{Vk(\omega)^3}{\pi^3} \quad \rightarrow \quad \square(\square) = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \frac{\omega^2}{\hbar c^3}$$

$$\rightarrow \quad \square = \frac{Vk_{\square}T}{\pi^2 c^3} \int_{\square}^{\infty} \omega^2 \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right) \square\omega$$

$$\rightarrow \quad \square = \frac{V k_{\square} T}{\pi^2 c^3} \int_{\square}^{\infty} \omega^2 \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right) \square\omega$$

$$\square = \square + T\square = \square - T\frac{\partial \square}{\partial T} = \frac{\partial(\beta\square)}{\partial\beta}$$

$$\rightarrow \quad \square = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \int_{\square}^{\infty} \frac{\omega^3 e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \square\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{1}{(\beta\hbar)^4} \int_{\square}^{\infty} \frac{\square^3 e^{-\square}}{1 - e^{-\square}} \square\square = \frac{V k^4 T^4}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \cdot \frac{\pi^4}{15}$$

→ Ste□an-□oltz□ann-Gesetz: $\dfrac{\square}{V} = e(T) = \sigma T^4$

→ spezi□ische □ □r□e: $\square_V = \partial_T \square\big|_V = \dfrac{4\pi^2 k_{\square}^4}{15(\hbar c)^3} V T^3$

Plancksches Strahlungsgesetz:

$$\frac{\partial}{\partial\omega}\frac{E}{V} = e(\omega,T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega}-1}$$

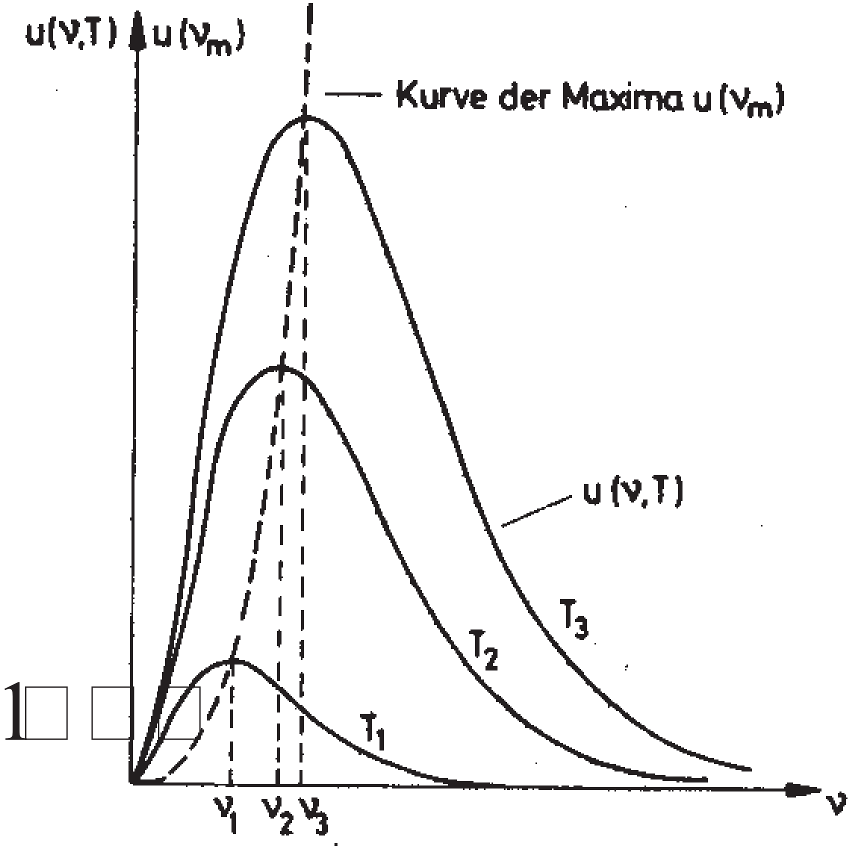
[illegible]: Darstellung als Funktion der Wellenlänge:

$$e(T) = \int_0^\infty e(\omega,T)\,d\omega = \int_0^\infty e(\lambda,T)\,d\lambda \qquad \left[\begin{array}{l} \omega = \dfrac{2\pi c}{\lambda} \\ d\omega = -2\pi c\lambda^{-2}\,d\lambda \end{array}\right]$$

$$e(T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\,d\omega = 8\pi hc\int_0^\infty \frac{\lambda^{-5}}{e^{\beta hc/\lambda}-1}\,d\lambda$$

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

□ iensches □erschie□ungsgesetz:



$$\frac{\partial e(\omega\square T)}{\partial \omega} = [\square = \beta\hbar\omega]$$

$$= \frac{\hbar\omega^2}{\pi^2 c^3}\left[\frac{3}{e^{\square}-1} - \frac{\square e^{\square}}{(e^{\square}-1)^2}\right] = \square$$

$$\Rightarrow 3 = \frac{\square e^{\square}}{e^{\square}-1} \quad \Rightarrow \quad \square_{\square\square\square} = 2\square\square 21\square\square\square\square$$

$$\boxed{\square_{\square\square\square} = 2\square\square 21\square\square\square = \frac{\hbar\omega}{kT}}$$

$$\boxed{\lambda_{\square\square\square} T = \frac{hc}{4\square\square\square 5\cdot k_{\square}} = \square 2\square\square\ \mathrm{c}\square\ \square}$$

Rayleigh-Jeans-Gesetz

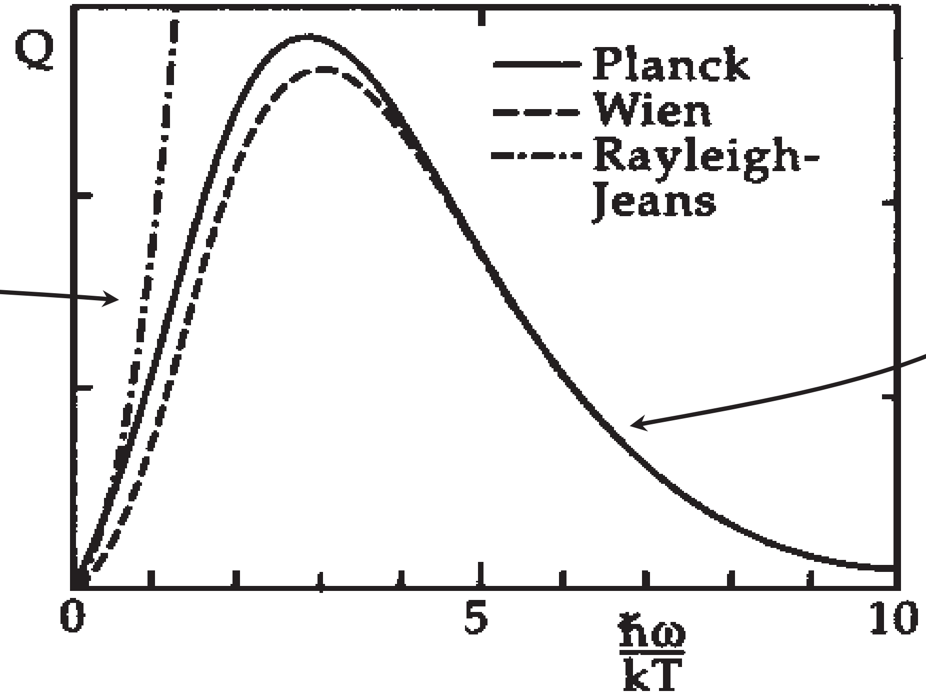
kT

Wiensches Gesetz

$\hbar\omega >> kT$

$\hbar\omega << kT$

$\propto \omega^2$



$\propto \omega^3 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}$

Plancksches Strahlungsgesetz

Zustandsgleichung des Photonengases:

$$p = -\partial_V F(T,V) = -2\partial_V \sum_{\vec{k}} \left[\hbar\omega_k/2 + kT\ln(1-e^{-\beta\hbar\omega_k})\right]$$

Dispersionsrelation: $\omega_k = ck = c\,\dfrac{2\pi}{V^{1/3}}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)^{1/2}$

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial\omega_k}{\partial V} = -\frac{1}{3}\frac{2\pi c}{V^{4/3}}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)^{1/2} = -\frac{1}{3V}\omega_k$$

$$p = \frac{2}{3V}\sum_{\vec{k}}\left[\hbar\omega_k/2 + \frac{\hbar\omega_k e^{-\beta\hbar\omega_k}}{1-e^{-\beta\hbar\omega_k}}\right]$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{pV = \frac{1}{3}U}$$

Entropie des Photonengases:

$$S = -\partial_T F(T,V) = -2\partial_T \sum_{\vec{k}} \left[\hbar\omega_k / 2 + k_B T \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_k})\right]$$

[illegible]

$$S = -\left[2k_B \sum_{\vec{k}} \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_k}\right) + 2k_B T \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar\omega_k e^{-\beta\hbar\omega_k}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_k}} \partial_T \beta\right]$$

$$S = -2k_B \sum_{\vec{k}} \left[\ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_k}\right) - \frac{\hbar\omega_k}{k_B T} \frac{e^{-\beta\hbar\omega_k}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_k}}\right]$$

Nullpunktsentropie:

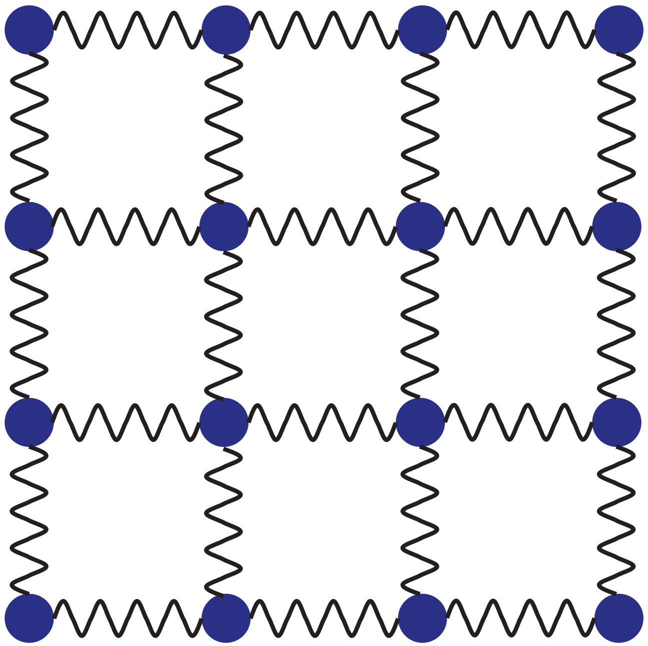
$$T \to 0, \ \beta \to \infty, \ e^{-\beta\hbar\omega_k} \to 0$$

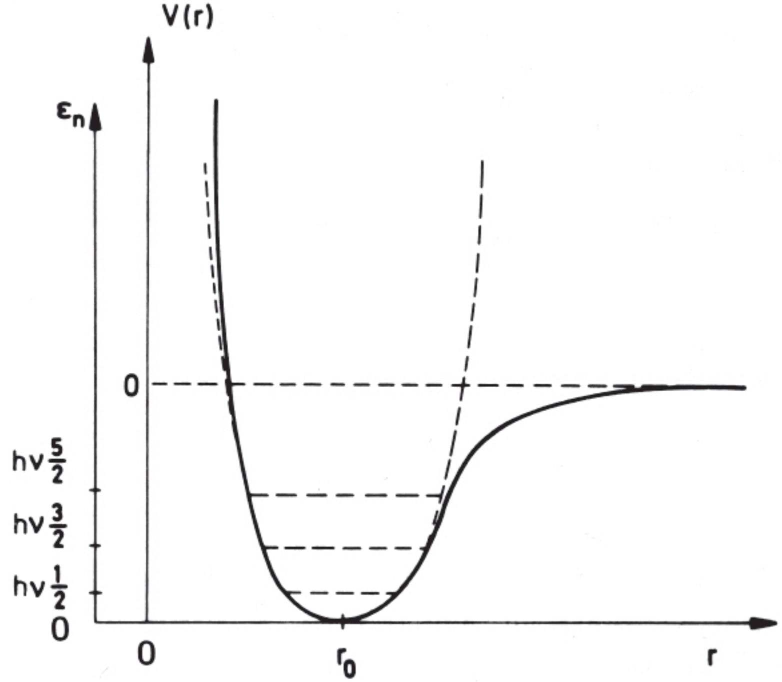
Nernstscher Satz

Phononen (Gitterschwingungen):
□instein-De□□e-□ odell der spez□□ □r□e

□l□in□□ □□ □ich□n□□□n □l□ich□□ich□l□□□

→ □□□□□□l□□h□r□□ni□ch□□ch□in□□n□□n





$$V(\square_{\square}) = V(\square_{\square}) + \cancel{\sum_{\square} \frac{\partial V}{\partial \square_{\square}} (\square_{\square} - \square_{\square})} + \frac{1}{2} \sum_{\square\square\square} \frac{\partial^2 V}{\partial \square_{\square} \partial \square_{\square}} \underbrace{(\square_{\square} - \square_{\square})}_{\xi_{\square}} \underbrace{(\square_{\square} - \square_{\square})}_{\xi_{\square}} + \dots$$

Gleichgewichtslage

→ □ □□il□□nf□n□i□n:

$$H(\xi_\square) = \sum_{\square=1}^{3N} \frac{1}{2} m \dot{\xi}^2_{\square\square} + \sum_{\square\square=1}^{3N} \square_{\square\square}\, \xi_\square \xi_\square$$

□r□n□f□r□□ □i□n □□f □□r□ □1□□□r□in□□□n:

$$H(\square_\square) = \sum_{\square=1}^{3N} \frac{1}{2} m_\square \left(\dot{\square}^2_\square + \omega^2_\square \square^2_\square \right)$$

ein□achster □all (□instein-□ odell):

□ll□ □i□nfr□□□□n□n i□n i□ch → □□□□□ □□n $3N$
□n□r□ch□i□□□r□n □□ □□ □ill□□r□n □i□□i□nfr□□□□n□ω

$$\square = 3N\,\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\square\square\square(\beta\hbar\omega) - 1} \right) = 3N\,\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \langle n \rangle \right)$$

$\langle n \rangle$: □i□1□r□r □nr□□□n□□□r□□ □in□□□ □ill□□r□ □□□r
□n□□hl □□n □h□n□n□n□(□nr□□□n□□□□□n□□n) □r□ □ □r□ 1□ □□□

□h□□□n□n□□□:

$$\square \propto \sum_k \left[\hbar\omega_k / 2 + \hbar\omega_k \frac{e^{-\beta\hbar\omega_k}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_k}} \right]$$

$$\sum \to \int_{\square}^{\infty} \square(\omega_k)\, \square\omega_k$$

□n□□□r□i□n ü□□r □□□□□ □□n □r□□□□n□□□r□ich□ □□ □□□□r □r□□□□n□ □in □ □□ill□□□r

□h□n□n□n: $3N$ □ □□ill□□□r□n□n□r □in□ □r□□□□n□

$$\Rightarrow \quad \square(\omega_k) = 3N\, \delta(\omega_k - \omega_{\square})$$

$$\Rightarrow \quad \square = 3N\, \hbar\omega_{\square} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\square\square\square(\beta\hbar\omega_{\square}) - 1} \right)$$

□ är□ □□□□□□i□ä□:

$$\square_V = \partial_T \square\big|_V = 3Nk \frac{(\beta\hbar\omega_{\square})^2 e^{\beta\hbar\omega_{\square}}}{(e^{\beta\hbar\omega_{\square}} - 1)^2}$$

□er□esserung: □re□uenzspektru□ (De□□e-□odell)

(f□□) □i□□i □hlr□□□ □r□hl□n□:

$$\square(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 c^3} \qquad \text{□□□r:}$$

□c□□□□ff□□r□□□□n□□:
$$\int_{\square}^{\omega_c} \square(\omega)\,\square\omega = 3N$$

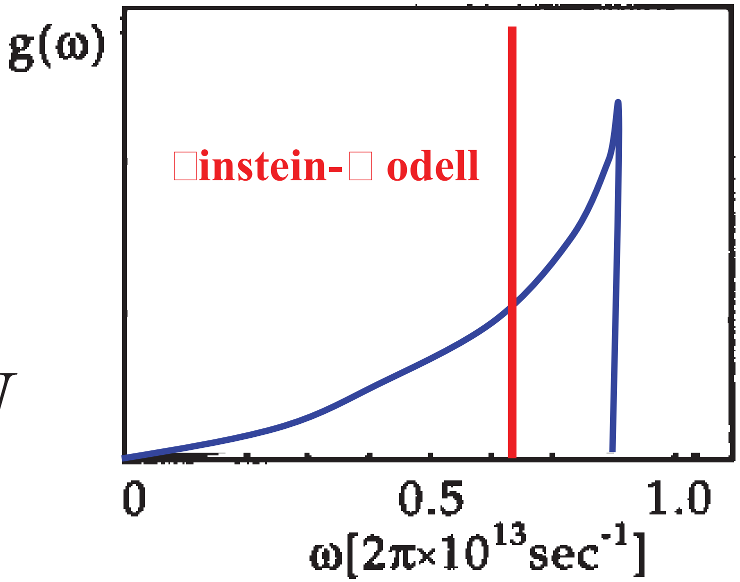
$$\square_V = 3Nk\,3\left(\frac{kT}{\hbar\omega_c}\right)^3 \int_{\square}^{\frac{\hbar\omega_c}{kT}} \square\square \frac{\square^4 e^{\square}}{(e^{\square}-1)^2} = 3Nk\,\square(\square_c)$$

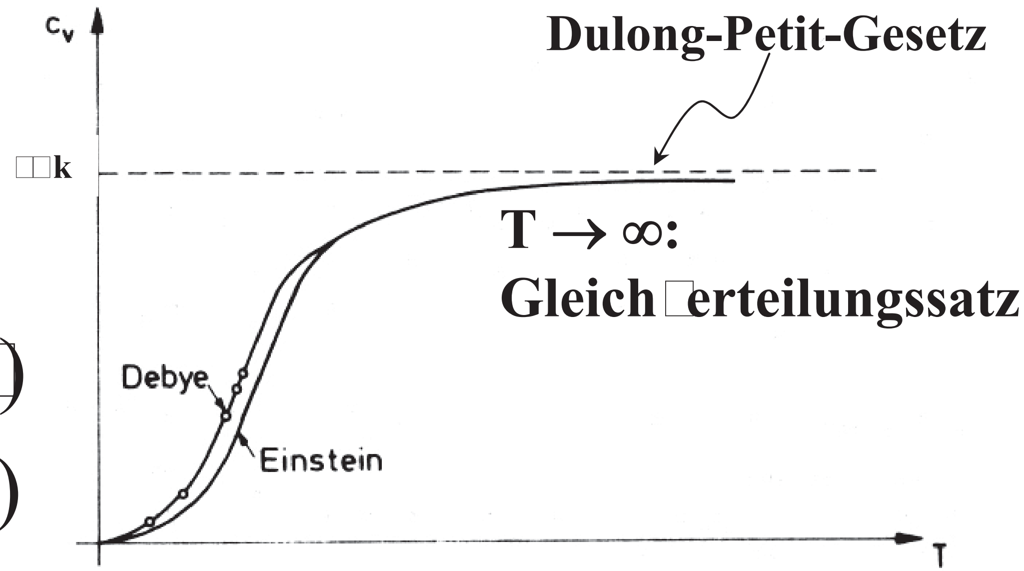
$$\square(\square_c) := \frac{3}{\square_c^3} \int_{\square}^{\square_c} \square\square \frac{\square^4 e^{\square}}{(e^{\square}-1)^2}$$

De□□e□unktion

$$T \to \square:\ \square_V \propto T^3 \qquad (\square\,\square\square\square\square)$$

$$\square_V \propto \square^2 e^{-\square} \qquad (\square in\square\square in)$$





$T\rightarrow$□: □ose-□instein □ondensation

□ri□i□ch□□□□ □□r□□□r für □□□r□□n□

$$\mu_{k□□ss□} = -kT \ln\left[\frac{V}{\langle N\rangle}\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\right] = □$$

$$\Rightarrow \quad \frac{V}{\langle N\rangle}\frac{(2\pi mkT_c)^{3/2}}{h^3} = 1$$

λ_T: □□□□r□□li□□□ □ll□nlän□□□□in□□□□ilch□n□□□i□□$_{□in}$ □πkT

□□□n□□n□ff□□□□□□□□□□□n□□f□ll□ □ $\leq \lambda_T$

□□**stand zwischen Teilchen**

□m (^{4}□□): T_c □3□1 □

□□□□ □□□□n□r □ □r□für □□□r□□n□□□r □□□r□fl□i□i□ä□in ^{4}□□: T_c □2□1□□□

□□□r□fl□i□i□ä□in ^{4}□□i□□□□r□nü□f□□□i□□□□ (□□r □□rr□□□□n □□□chr□i□

□□n□ □ü□□□n □□ch□□l□ir□□n□□□lü□□i□□□□i□□n □□□r□ch□□□□□r□□n)

$$\left\langle N(\varepsilon > \square)\right\rangle = \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int\limits_{\varepsilon>\square} \square\varepsilon \, \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta\varepsilon}/z-1}$$

$$= \frac{4\pi V}{h^3}\int\limits_{\square>\square} \square\square \, \frac{\square^2}{e^{\beta\square^2/2m}/z-1} = \frac{V}{\lambda_T^3}\,\square_{3/2}(z)$$

$$\square_s(z) := \frac{1}{\Gamma(s)}\int_{\square}^{\infty} \frac{\square^{s-1}\square\square}{e^{\square}/z-1} = \sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{z^\nu}{\nu^s} \quad \square \quad |z| \le 1$$

$$\frac{\square^2}{e^{\beta\square^2/2m}-1} \xrightarrow[\square\to\square]{} 1$$ → □n□□□r□1 n□ch □□□n □□□chrän□□

□nn□h□□ □: $\langle N\rangle = \langle N(\varepsilon > \square)\rangle \square z = 1$

□n□□□r□1 □□nn □□ilch□n□□hl nich□□ □hr □□□fn□h□ □n□

→ □i□□n□r □□r□ für $N_\square$ → □ □□r□□□□□i□ch □□□□□□

$$\langle N\rangle = -\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\bigg|_{T,V} = \sum_i \left(\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i-\mu)}-1}\right) = \sum_i \langle N_i\rangle$$

$$= \langle N_0\rangle + \langle N(\varepsilon>0)\rangle$$

$$= \frac{z}{1-z} + \frac{V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_{\varepsilon>0} d\varepsilon\,\frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}-1}$$

singulär für $z \to 1$ ($\mu \to 0$), entspricht Phasenübergang

wegen $\varepsilon_0 = p^2/2m = 0$ → Bose-Einstein-Kondensation (BEC) im Impulsraum

□r□n□ü□□r□□n□μ → □ □□i □□□□□□n□□ $V/N \Rightarrow T_c$:

$$T_c\left(\frac{V}{\langle N\rangle}\right) = T\left[\frac{\langle N\rangle}{V}\frac{\lambda_T^3}{\square_{3/2}(1)}\right]^{2/3}$$

$$= \frac{\hbar^2}{mk}\underbrace{\frac{2\pi}{\left(\square_{3/2}(1)\right)^{2/3}}}_{3\square 312\square\square\square\square}\left(\frac{\langle N\rangle}{V}\right)^{2/3} \quad \square \quad \square_{3/2}(1) = 2\square\square 12\square\square$$

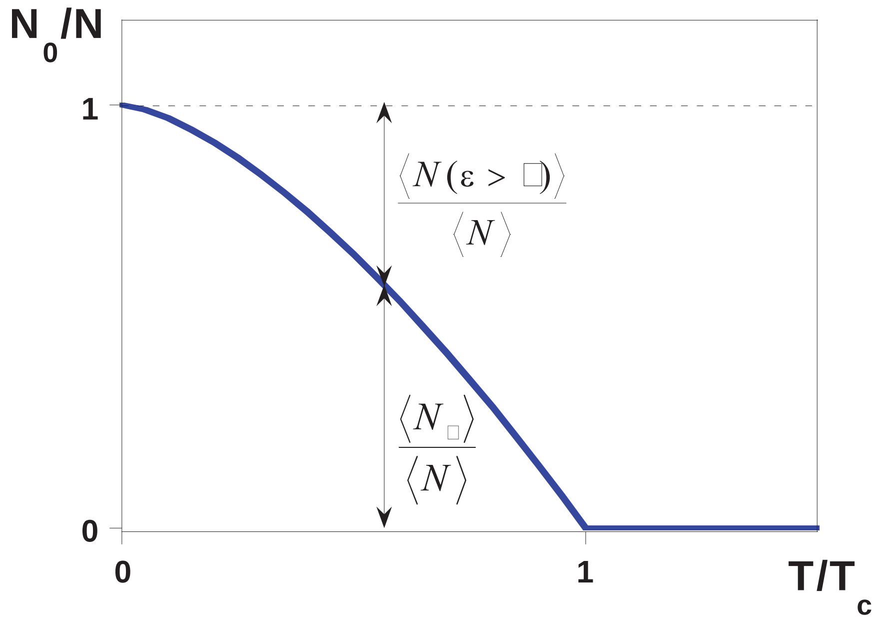
$$\Rightarrow \quad \langle N\rangle = \langle N_\square\rangle + \langle N\rangle\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\frac{\square_{3/2}(z)}{\square_{3/2}(1)}$$

$$\langle N\rangle = \langle N_\square\rangle + \langle N\rangle\cdot\square(T\square V/\langle N\rangle\square z)$$

$$\langle N_\square\rangle = \langle N\rangle\cdot(1-\square) \quad \square \quad \square \le 1$$

□r□n□□□r□ $V \to \infty$□ $\frac{\langle N \rangle}{V} = const$□

$$\square = \begin{cases} 1 & T > T_c \\ \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} & T < T_c \end{cases}$$



$\langle N_{\square} \rangle$ □hr r□□ch $\to$ □für $T \to T_c$ $\qquad \frac{\langle N_{\square} \rangle}{\langle N \rangle} << 1$

□n□rh□l□T_c: **□akroskopische** □□□□□□n□ □□□□□□□n□□□□i□

$\varepsilon_{\square}$ □ □($\square_{\square}$ □ □)□$\langle N_{\square} \rangle / V \to$ □n□lich

□ich□□ □□□□ □n□n□□□□ $\Rightarrow$ □r□n□n□□□□r□□ □□r η

η fäll□□i□□□ch□□n□□□ T □□n □ □□i□ □1□ □r□□□f □□ll □□i T_c □□:

$\rightarrow$ □□n□in□i□rlich□r □ □□r□□n□(2□□r□n□n□)

Ginz□urg-□andau Theorie (siehe □□Se□ester):

□ri□i□ch□ □□□□□n□n□□n:

□□r□n□n□□□□r□□ □□□r (β □□□□□n□n□): $\boxed{\eta = \square_{\beta}(-\varepsilon)^{\beta}}$

□in□□□r□□□□n□□□: $\eta_c = \sqrt{\dfrac{\square(\square)}{2\alpha_4(\square)}}(T_c - T)^{1/2} \quad \Rightarrow \quad \beta = \dfrac{1}{2}$

□□□□□□in□□□in □ □n□□n□□□: $\eta_c = const \cdot \left(1 - \left(\dfrac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right)$

$$\approx \square(T)\big|_{T=T_c} + \frac{3}{2}\cdot const \cdot \frac{T_c - T}{T_c} + \ldots \quad \Rightarrow \quad \beta = 1$$

□□□□ifi□ch□□ är□□(α □□□□□n□n□): $\boxed{\square_V = \square_\alpha (\pm\varepsilon)^{-\alpha}}$

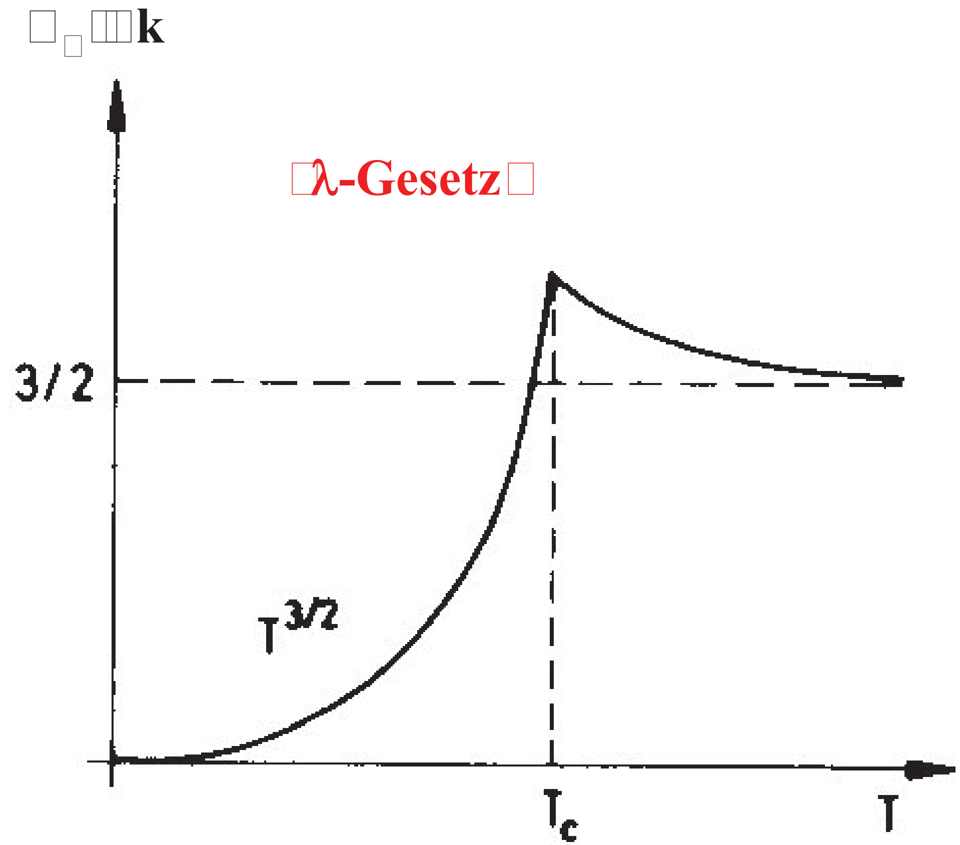
□in□□□r□□□□n□□□: $$\square_V = \begin{cases} \square_{V\square} & T > T_c \\ \square_{V\square} + \dfrac{\square^2 T}{2\alpha_4} & T \leq T_c \end{cases} \quad \Rightarrow \quad \alpha = \square$$

□□□□□□in□□□in □□n□□n□□□:

$$\square = const \cdot \int_{\square}^{\infty} \square\varepsilon \; \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}-1}$$

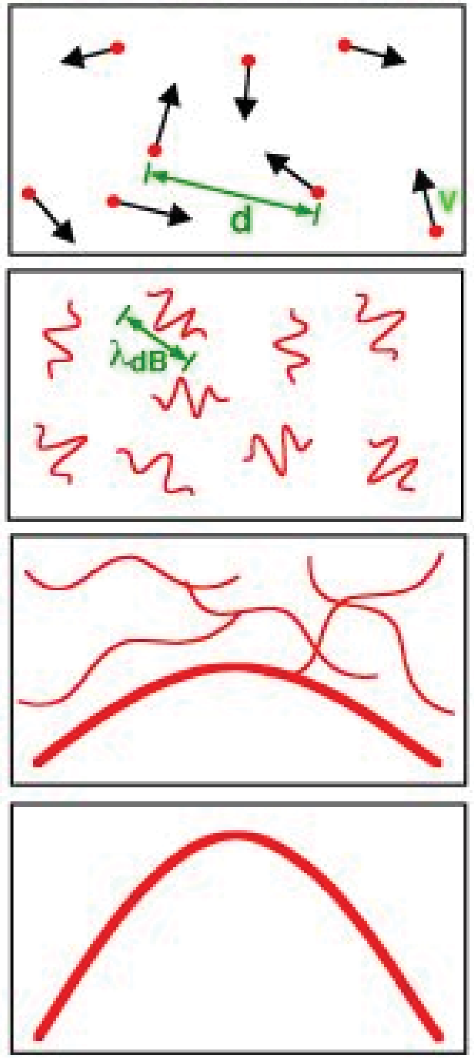
$$\square = const \cdot T^{5/2}$$

$$\Rightarrow \quad \square_V = \frac{5}{2}\frac{\square}{T} \propto T^{3/2} \quad \Rightarrow \quad \alpha = \square$$



□rzeugung eines □ose-□instein-□ondensats

□ □□□ □(□□□ □^{23} □ □□□□ □□□□i) □ □r□□n in □ □□n□□□□□□i□ch□r □ □□□f□ll□ □□f □□□ □□r□□□r□n T □5 □□n□ h□r□□□□□□ühl□

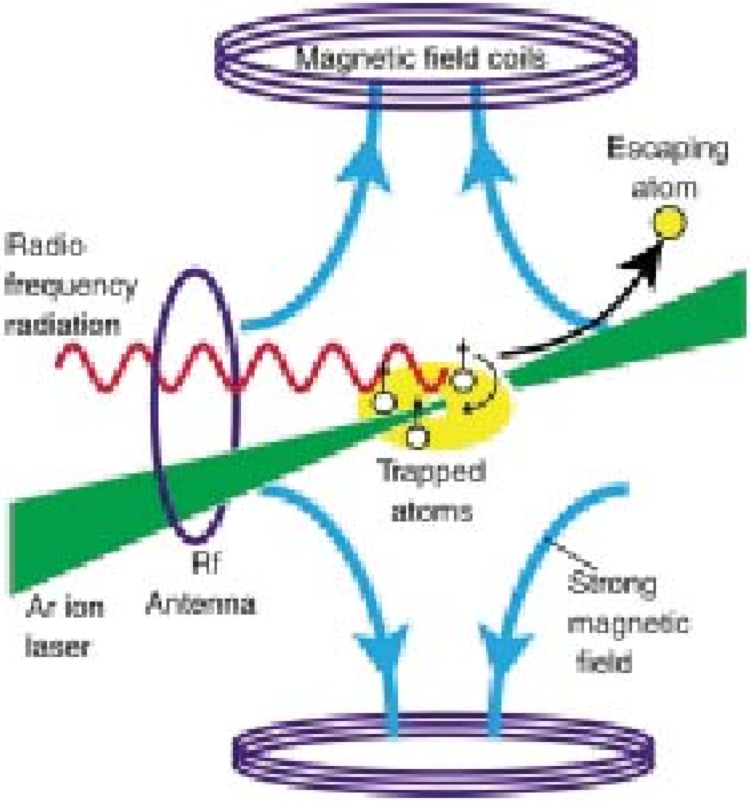


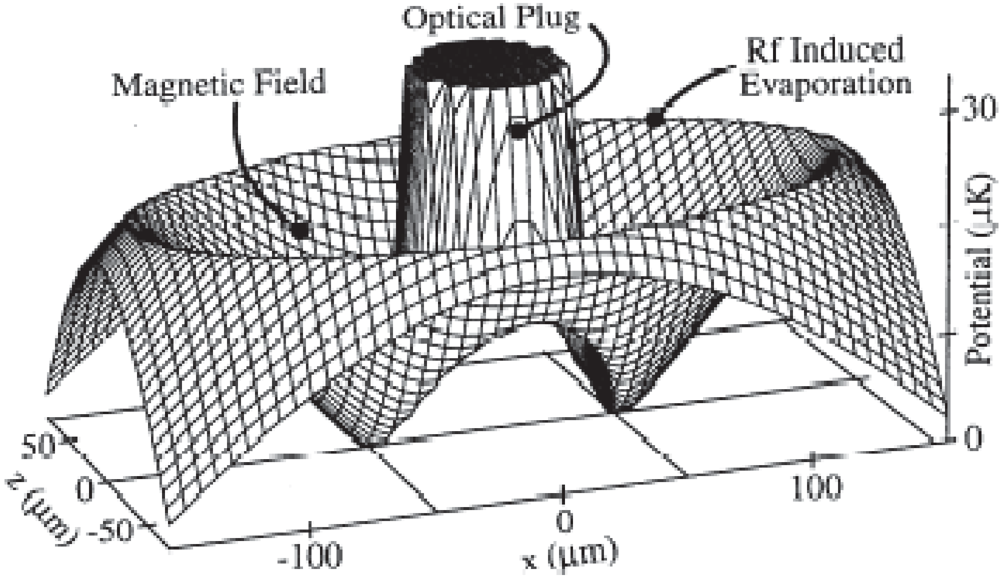
□□□ □□rl□□□n □f□n □i□h□r□i□ch□r □□ch□in□i□□□i□□ □□r□il□n□(T □5□□□)□□ich□□n □1□^{14} c□$^{□3}$□□h□□□nr□□□ □ □ich□□$n\lambda_T^3$ □1□$^{□13}$

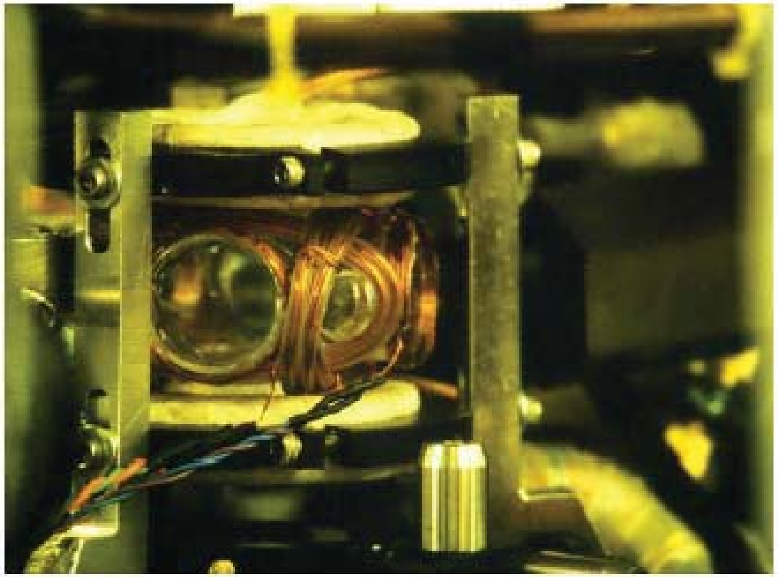
□□rch □□□□r□ühl□n□ □ir□ □i□□□□ □□r□□r □□ □ □r□□□n□r□n□n□□n r□□□□i□r□(T □5□μ□)□f□n□i□ni□r□n□r für □rin□□□ich□□n (n □1□^{11} c□$^{□3}$)□□h□□□nr□□□ □ich□□$n\lambda_T^3$ □1□$^{□□}$

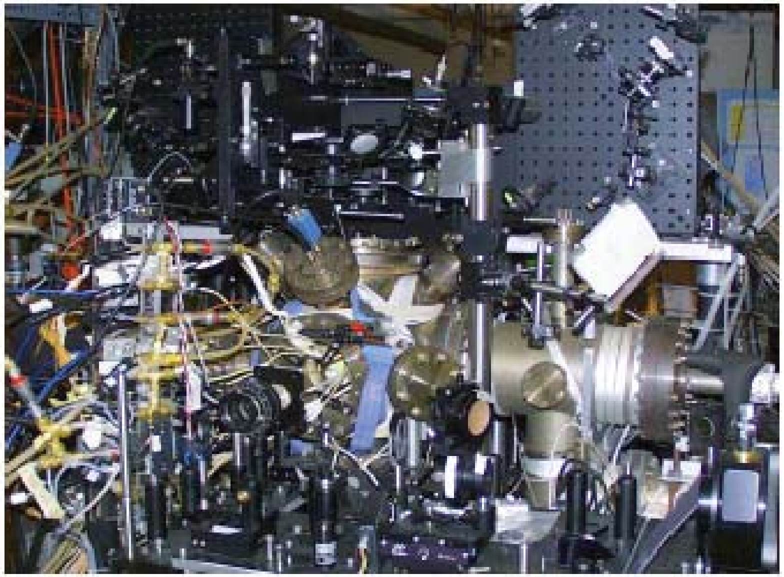
□in□chl□□in □ □□n□i□ch□r □□ll□□□ühl□n□ □□rch □□ □r□□□ □f□n□□chn□ll□r □ □□□ □□n□ □n□chli□□□n□□ □h□r□ □li□i□r□n□(T □5□□n□ □n □1□^{14} c□$^{□3}$)□T □T_c: □h□□□nr□□□ □ich□□$n\lambda_T^3$ □2□□12 (□$_{3/2}$(1))

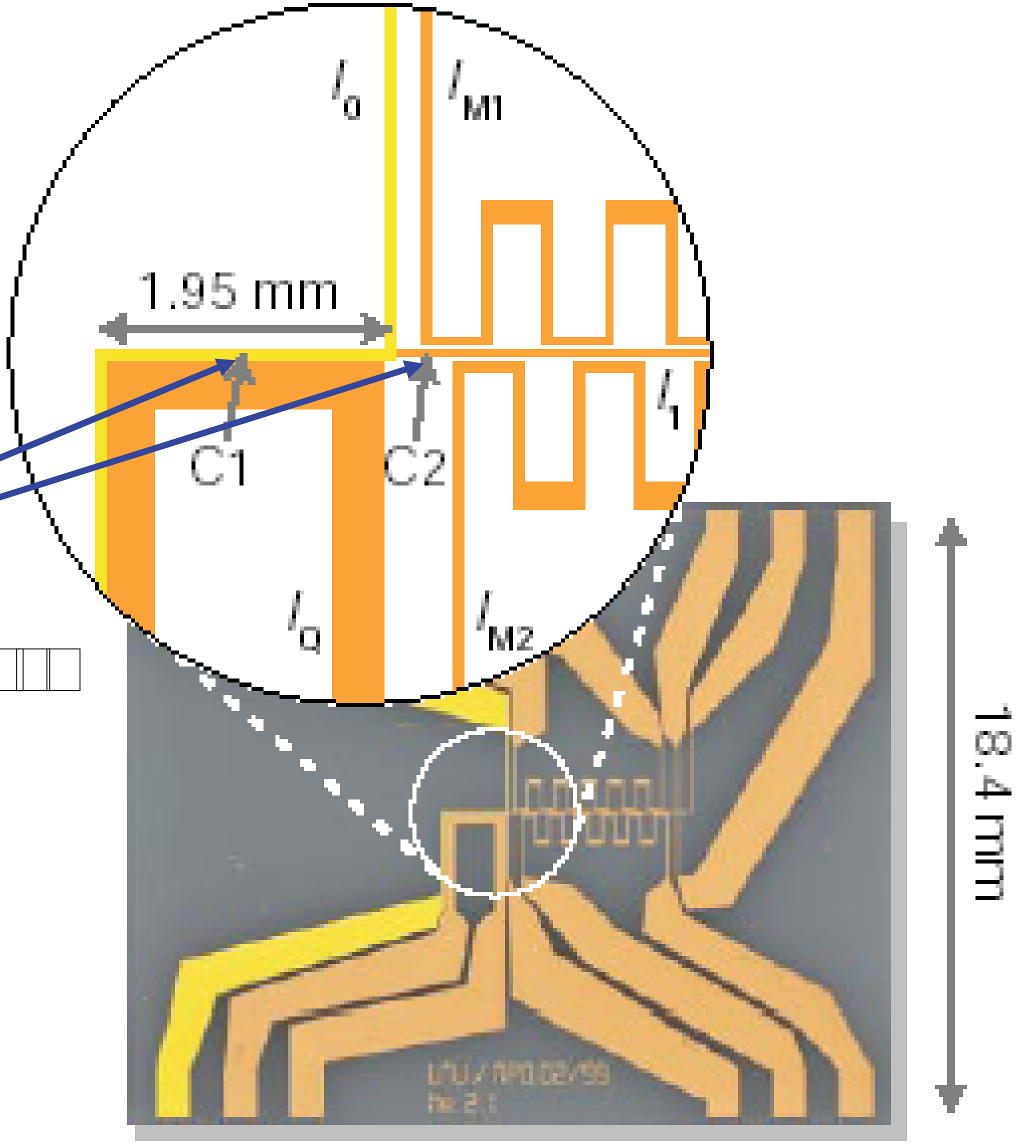
□□□□□in□□in□□ □n□n □□□□□r□□□n□n□ch nich□ □ □n□n□i□r□r □□ilch□n in □□n □r□n□□□□□n□(T □ □□□ n □1□^{15} c□$^{□3}$)□□h□□□nr□□□ □ich□□$n\lambda_T^3$ □1□$^{□}$


Magnetic field coils
Escaping atom
Radio frequency radiation
Trapped atoms
Rf Antenna
Ar ion laser
Strong magnetic field

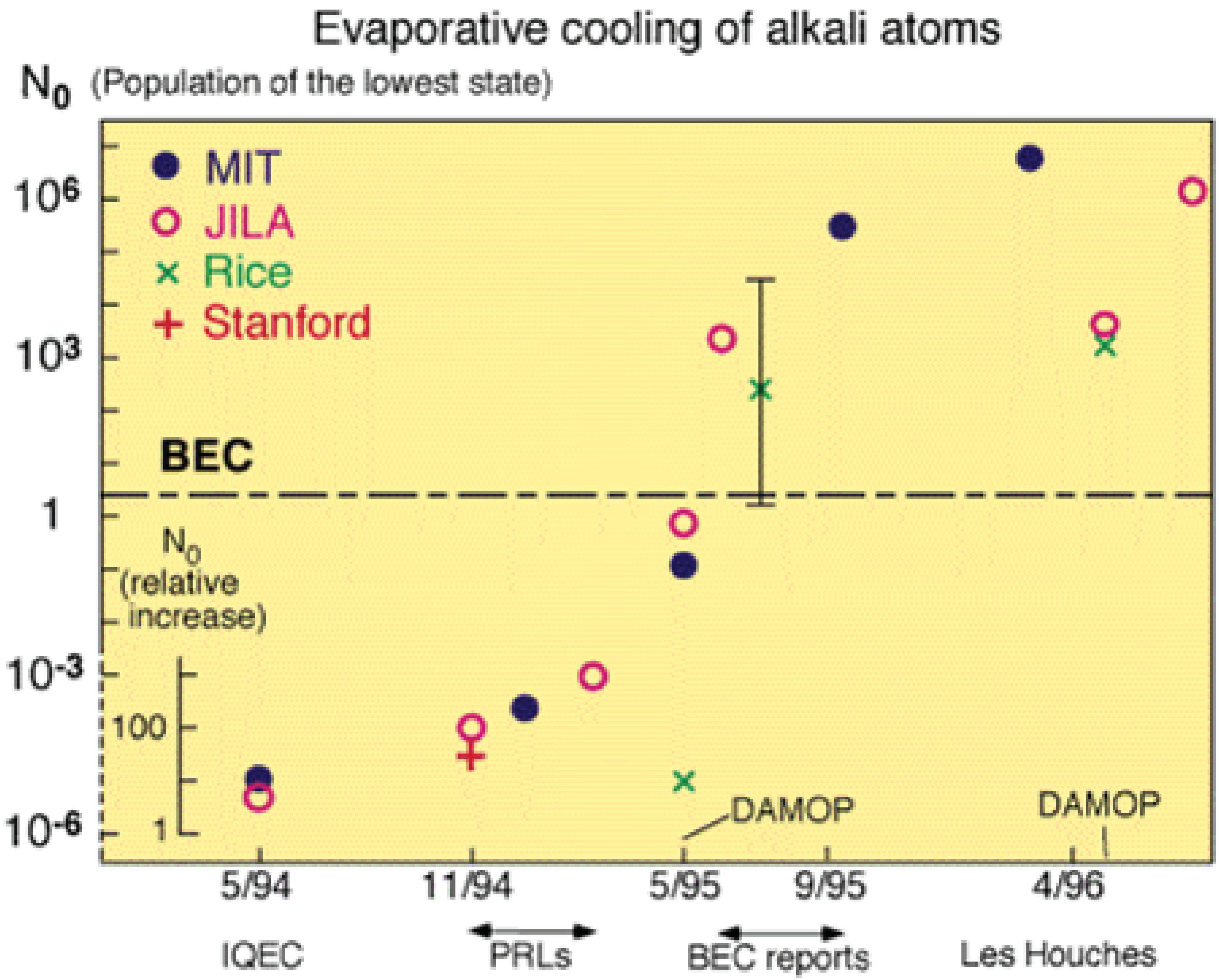

Optical Plug
Magnetic Field
Rf Induced Evaporation
Potential (μK)
30
0
50
0
-50
z (μm)
-100
0
100
x (μm)



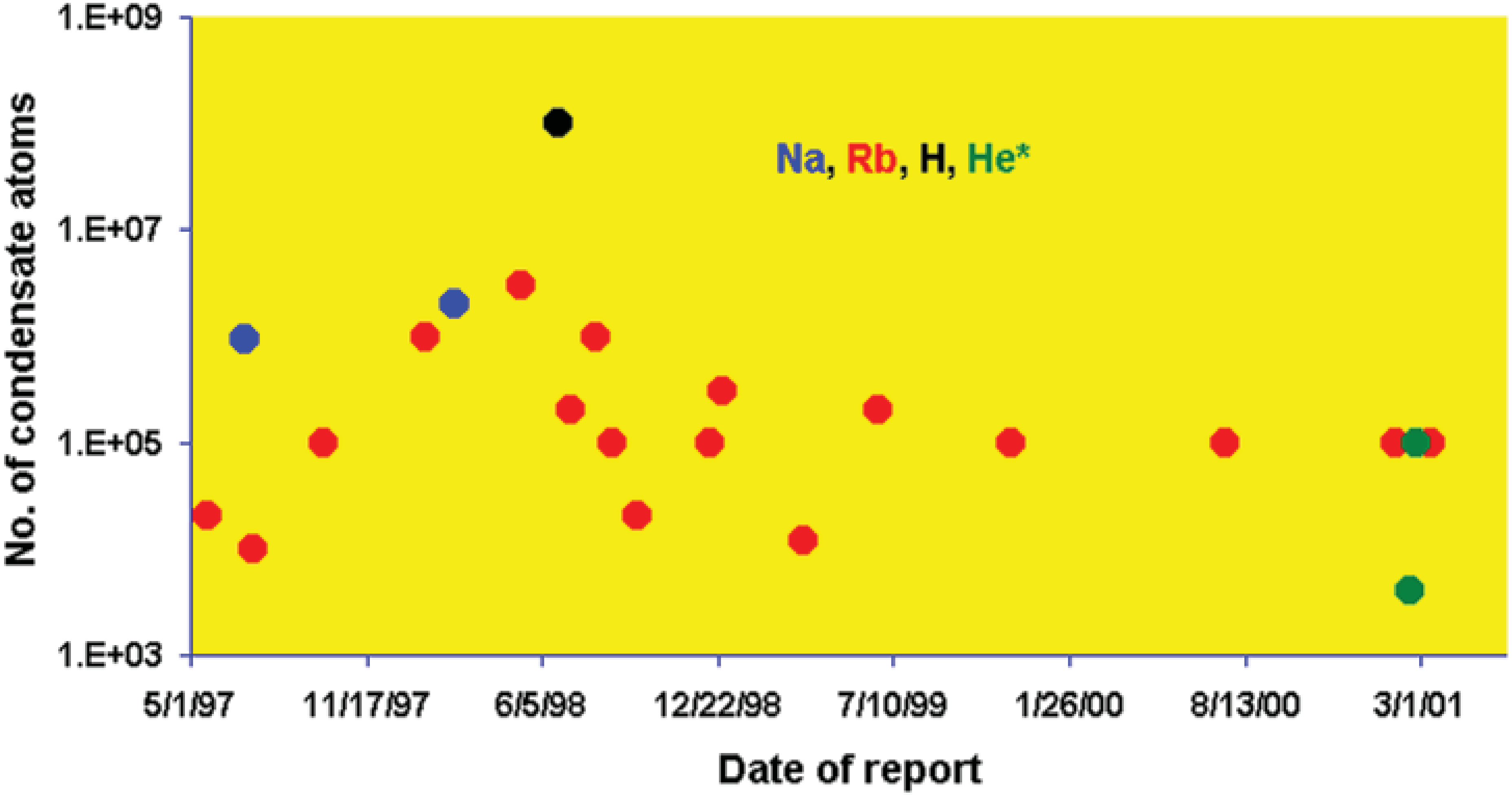




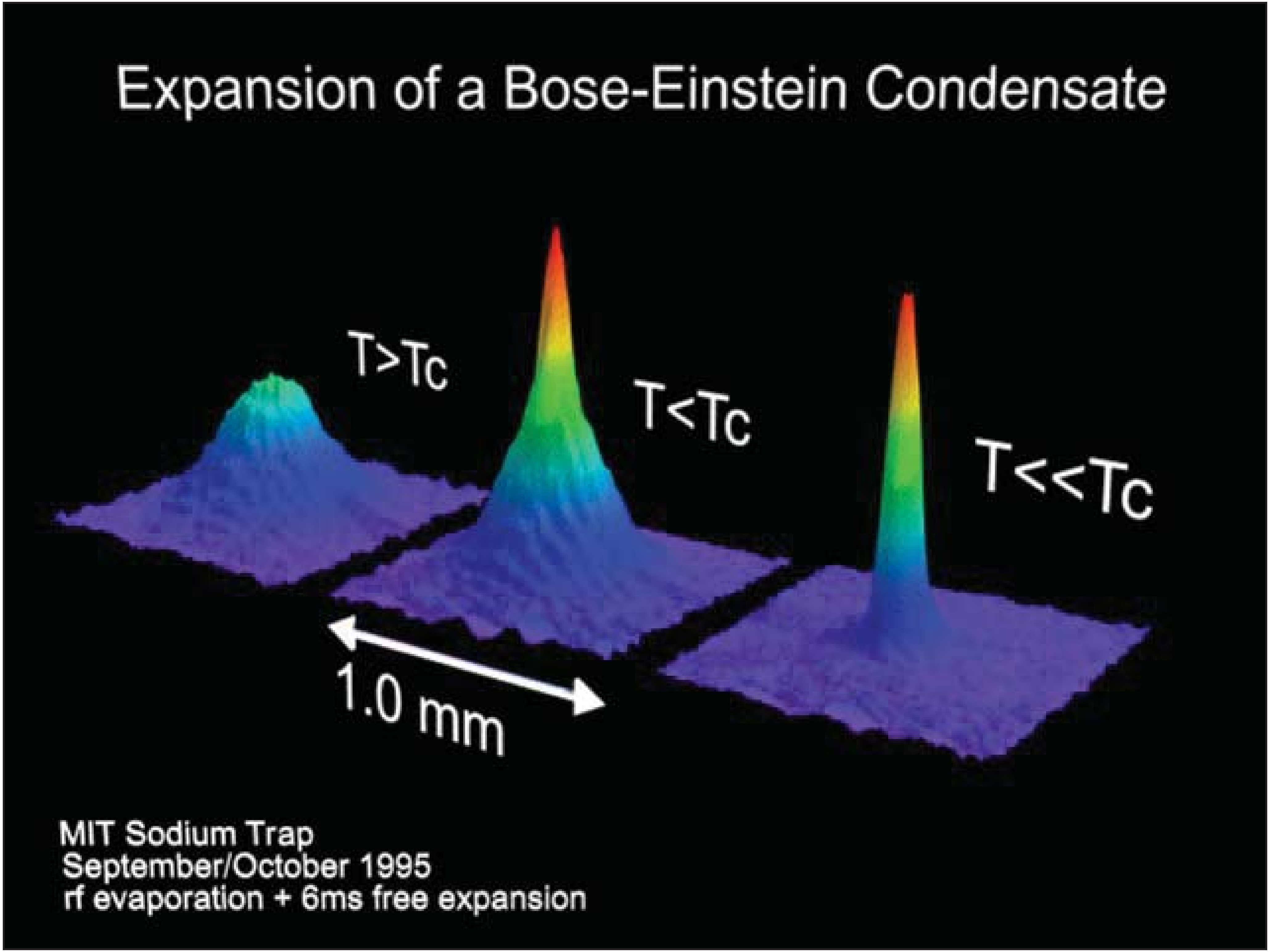
□□□n i□l□□□f für □ □n□n□□□

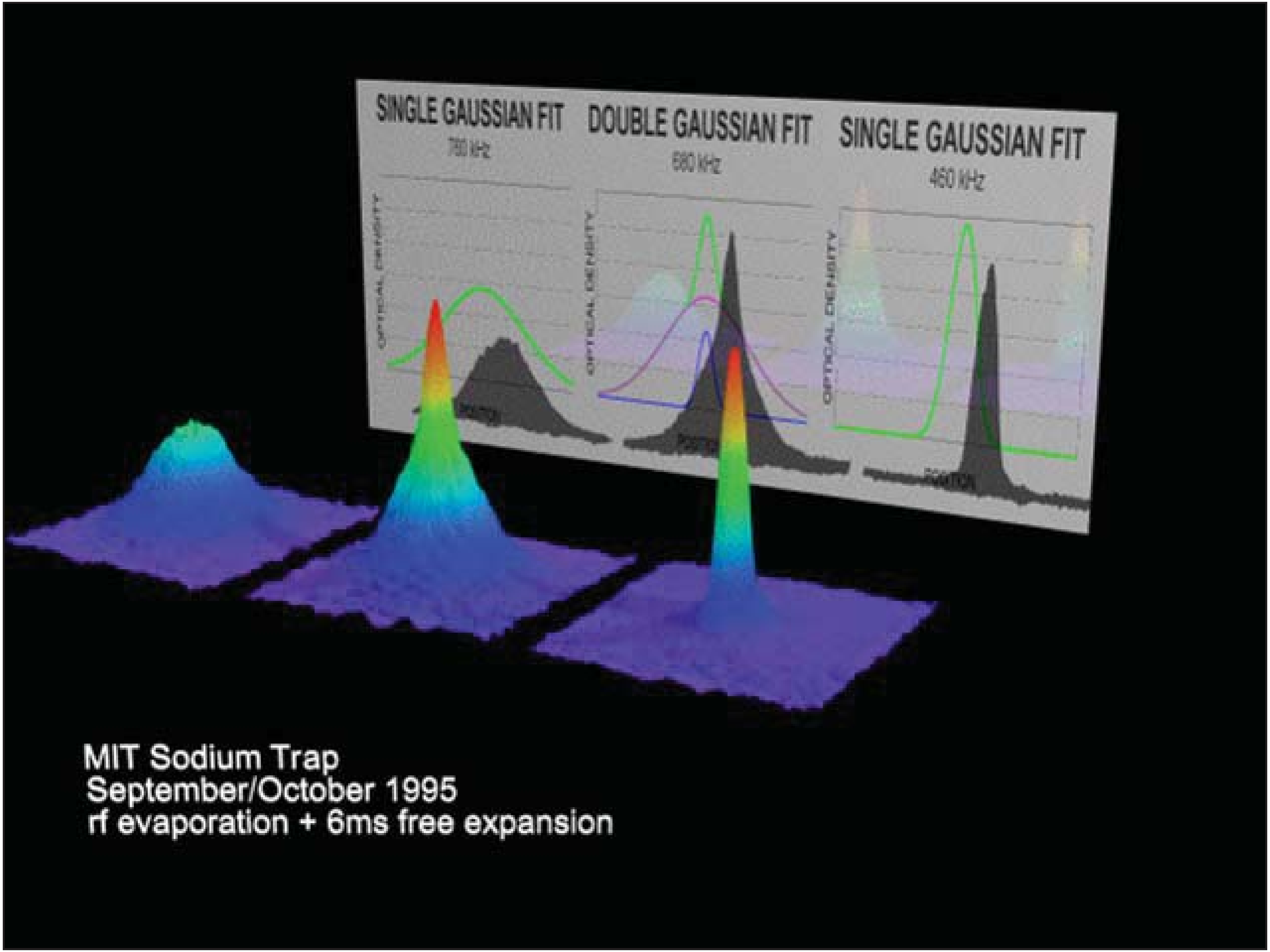


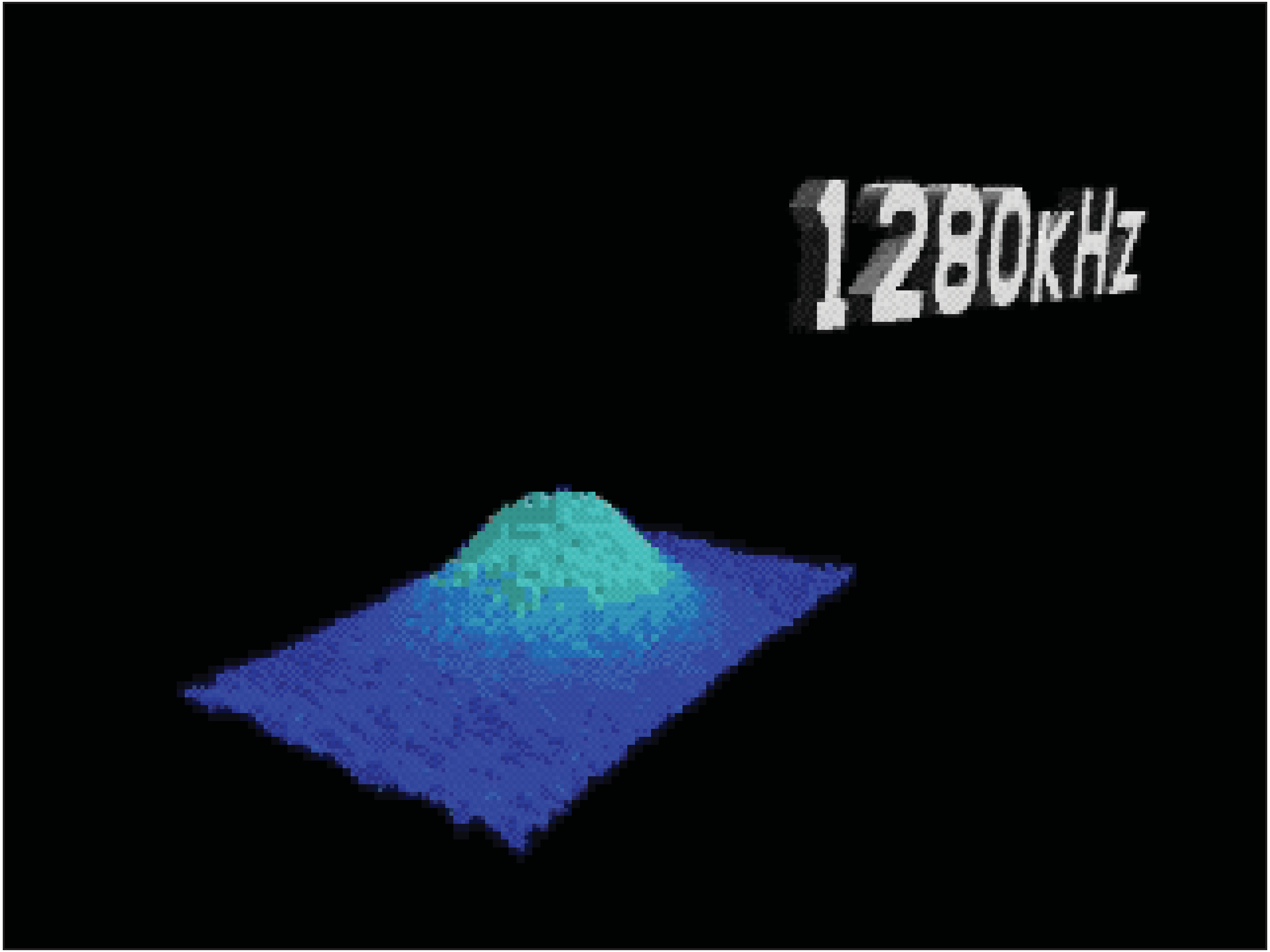
Der □ ettlau□zu□ ersten □ose-□instein-□ondensat

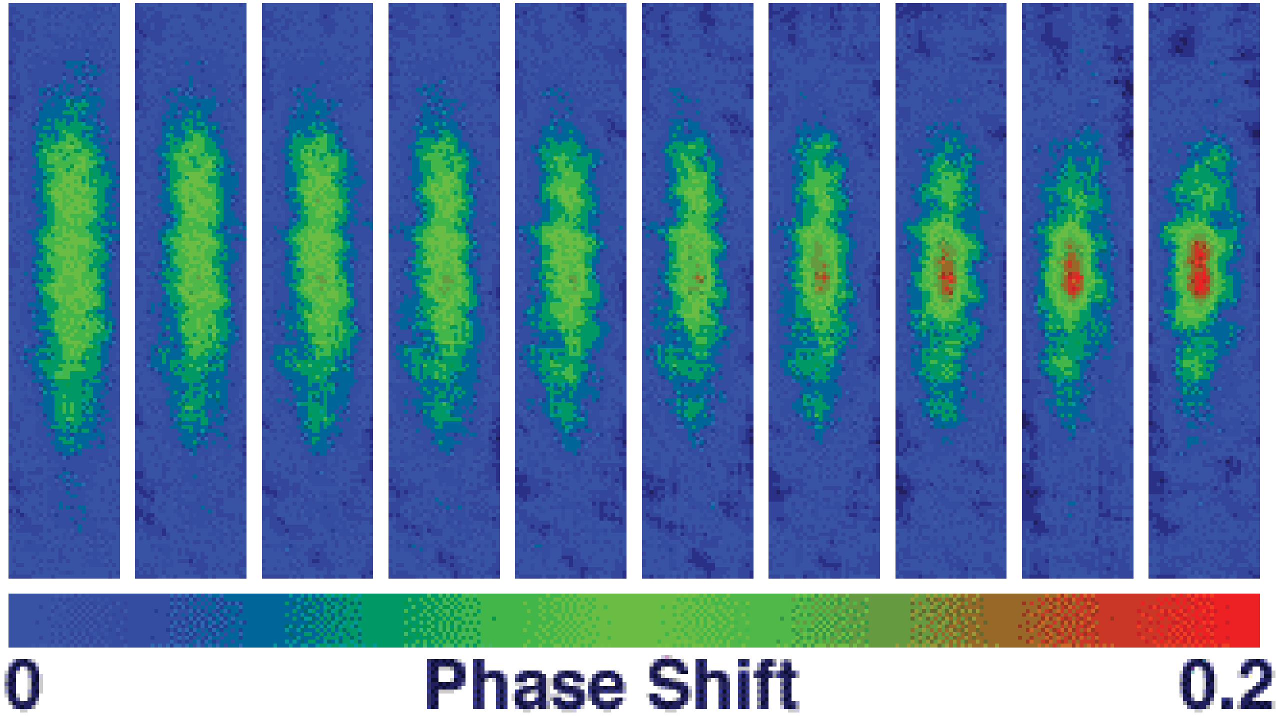


t□p□Teilchenzahlen □on S□ste□en, □□r die □□□ erreicht wurde

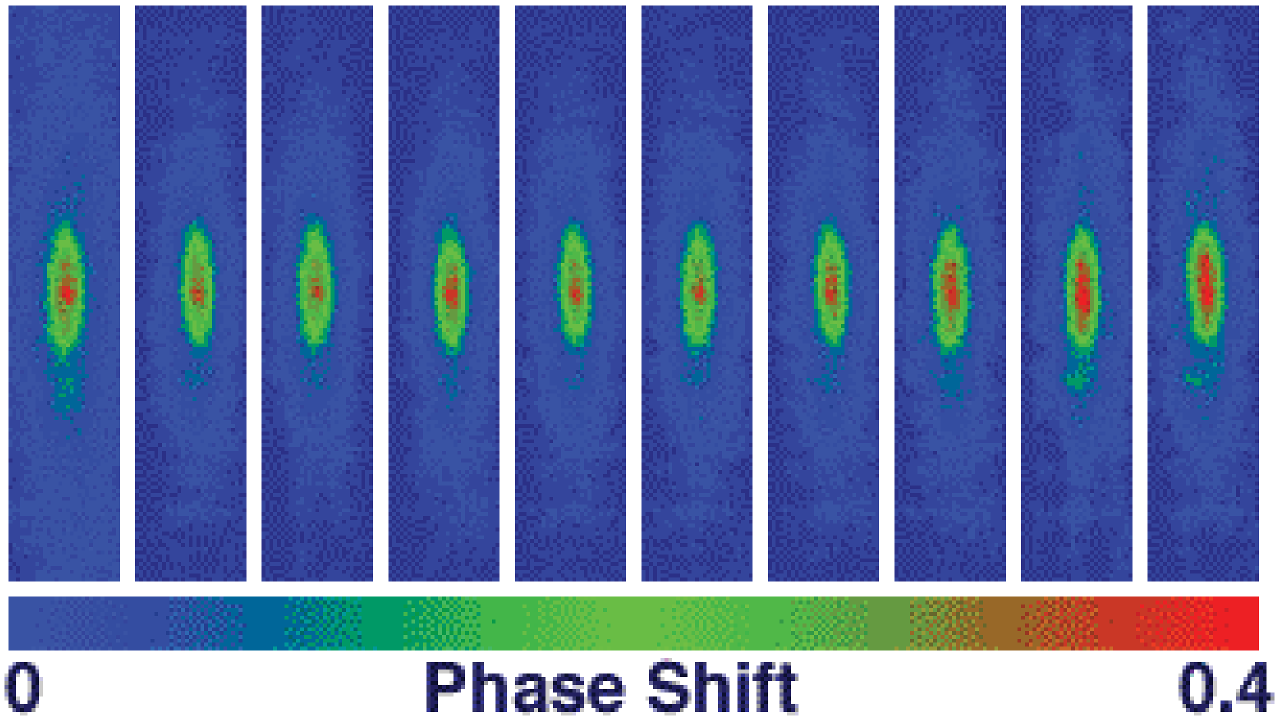

Expansion of a Bose-Einstein Condensate
T>Tc
T<Tc
T<<Tc
1.0 mm
MIT Sodium Trap
September/October 1995
rf evaporation + 6ms free expansion


SINGLE GAUSSIAN FIT
DOUBLE GAUSSIAN FIT
SINGLE GAUSSIAN FIT
460 kHz
OPTICAL DENSITY
MIT Sodium Trap
September/October 1995
rf evaporation + 6ms free expansion


1280kHz



□eo□achtung der □ondensation durch □a□sorption i□aging□



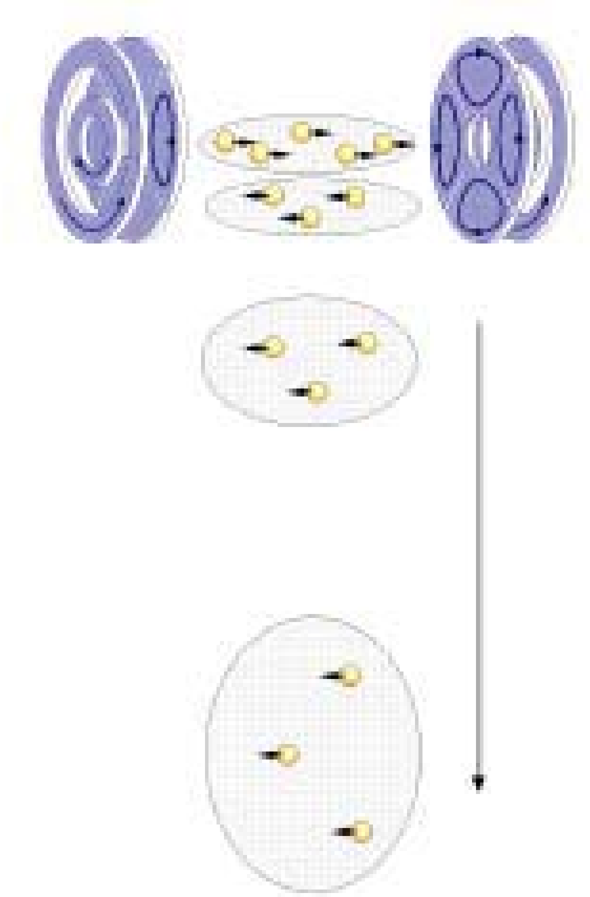
□eo□achtung zerstört □ondensat nicht (keine □u□heizung durch □aser)

□to□ □aser

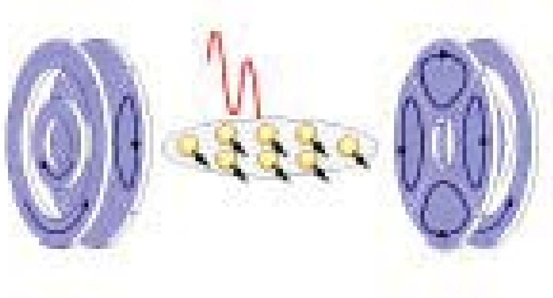
□to□ □aser	optischer □aser
□ □□□ □	□h□□□n□n
□□ilch□n□ □ll□n	□□ □□ □ll□n
□ □□□ □□ll□	□□□r□□ □□□n□□r
□ □□□ □i□ □□□	□h□□□n□n i□ □l□in□ □ □□□□
□h□r□i□ch□□ □□□ □	□ □r□är□□r□ □□i□□
□ □r□□□ □f□n□□ühl□n□	□nr□□□n□ □□□□ □r□är□□r□ □□i□□ □
□i□ □li□r□□□ □□□ □r□□□n□	□i□ □li□r□□ □h□□□n□n□□□i□□i□n
T_c □□r □ □n□□n□□□i□n	□□□r□□r□n□□ □r□

(gepulster) □to□ □aser

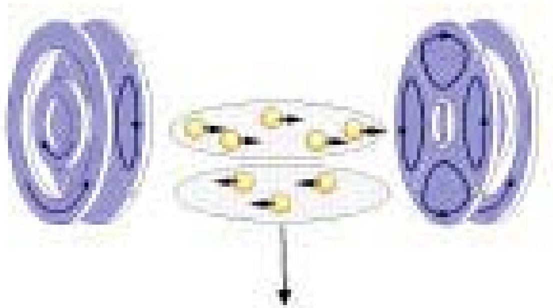
□□□ □□□□□□□ i□
□□in□□□□n□ $|\uparrow\rangle$



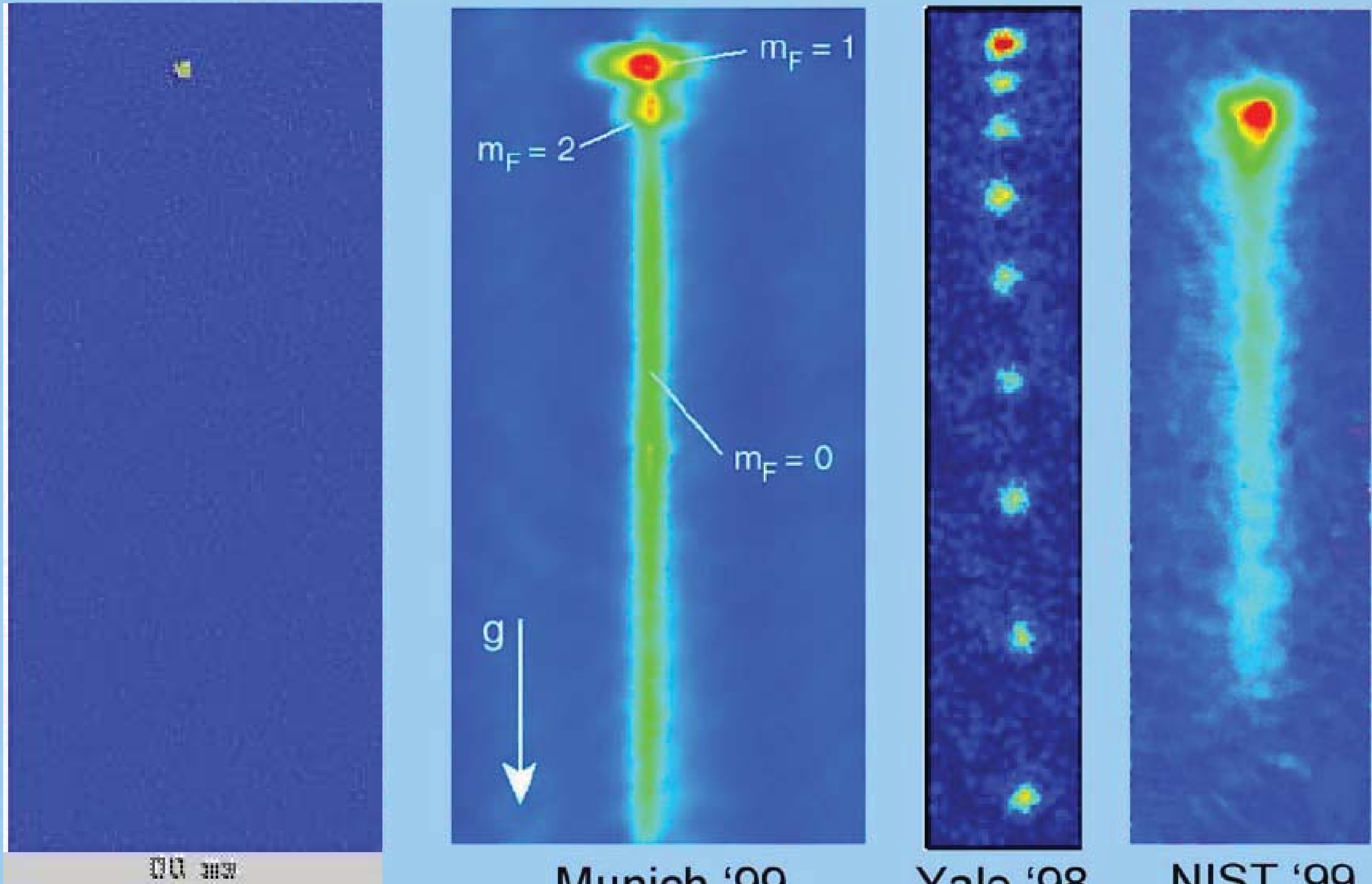
Anregung durch rf-Welle
Spinzustand $\alpha|\uparrow\rangle + \beta|\downarrow\rangle$



Atome im Zustand $|\downarrow\rangle$
fallen aus Atomfalle

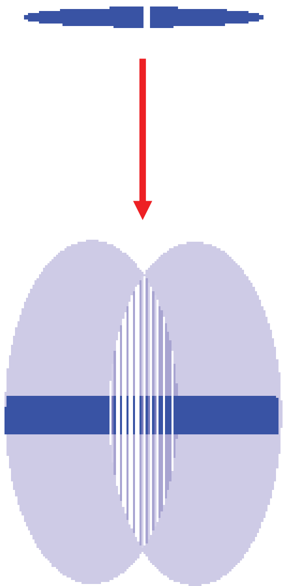


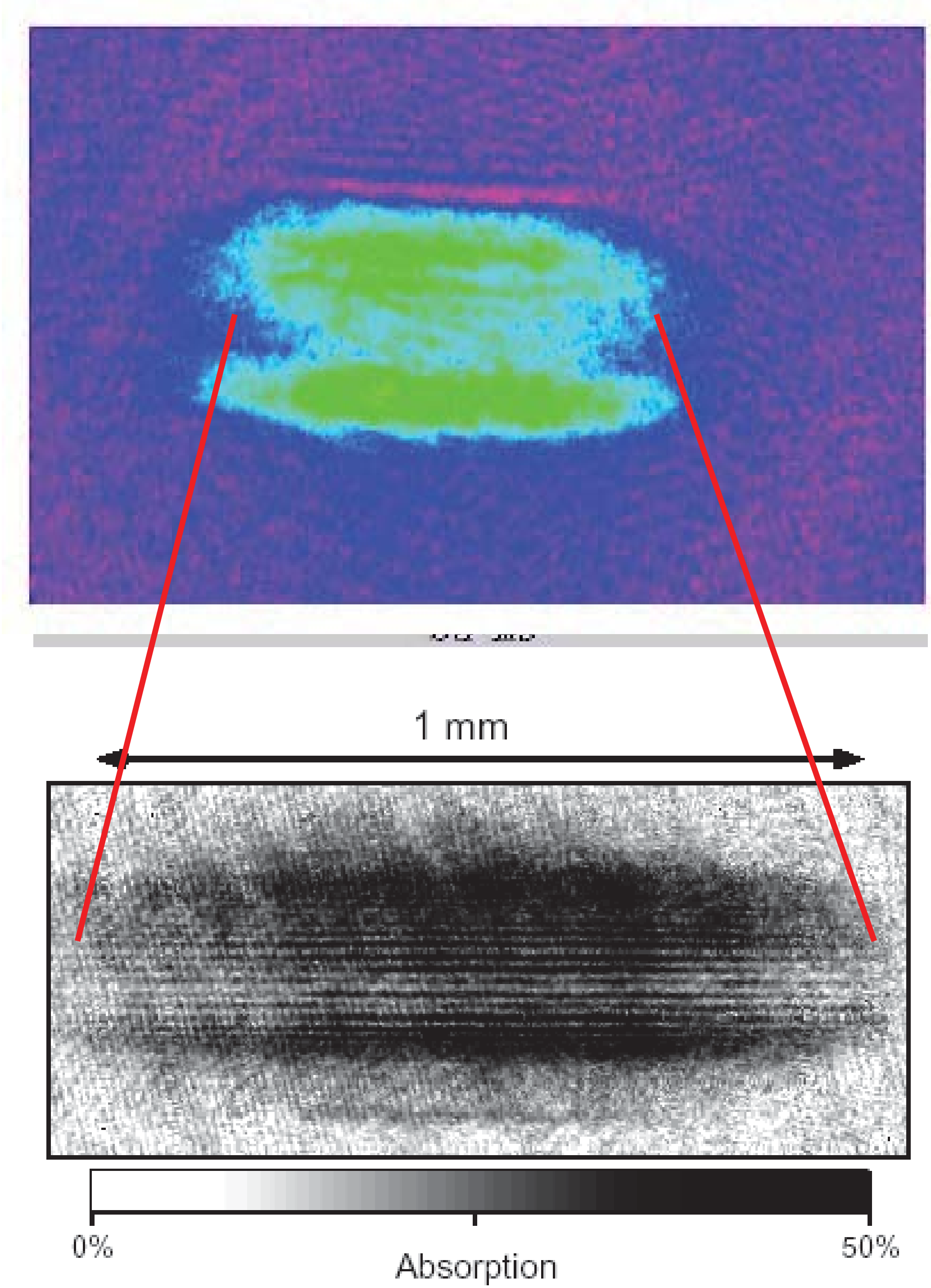
Atom laser gallery



MIT '97 Munich '99 Yale '98 NIST '99

□oh□renz des □□□□
□□pansion und □nter-
ferenz z□eier □□□





Ideale Fermigase

Fermistatistik: Besetzungszahl beschränkt auf $n_i = 0, 1$

$$Z_{GK}(T,V,\mu) = \prod_i \left(\sum_{n_i=0}^{1} \left\langle n_i \left| e^{-\beta(\varepsilon_i-\mu)n_i} \right| n_i \right\rangle \right)$$

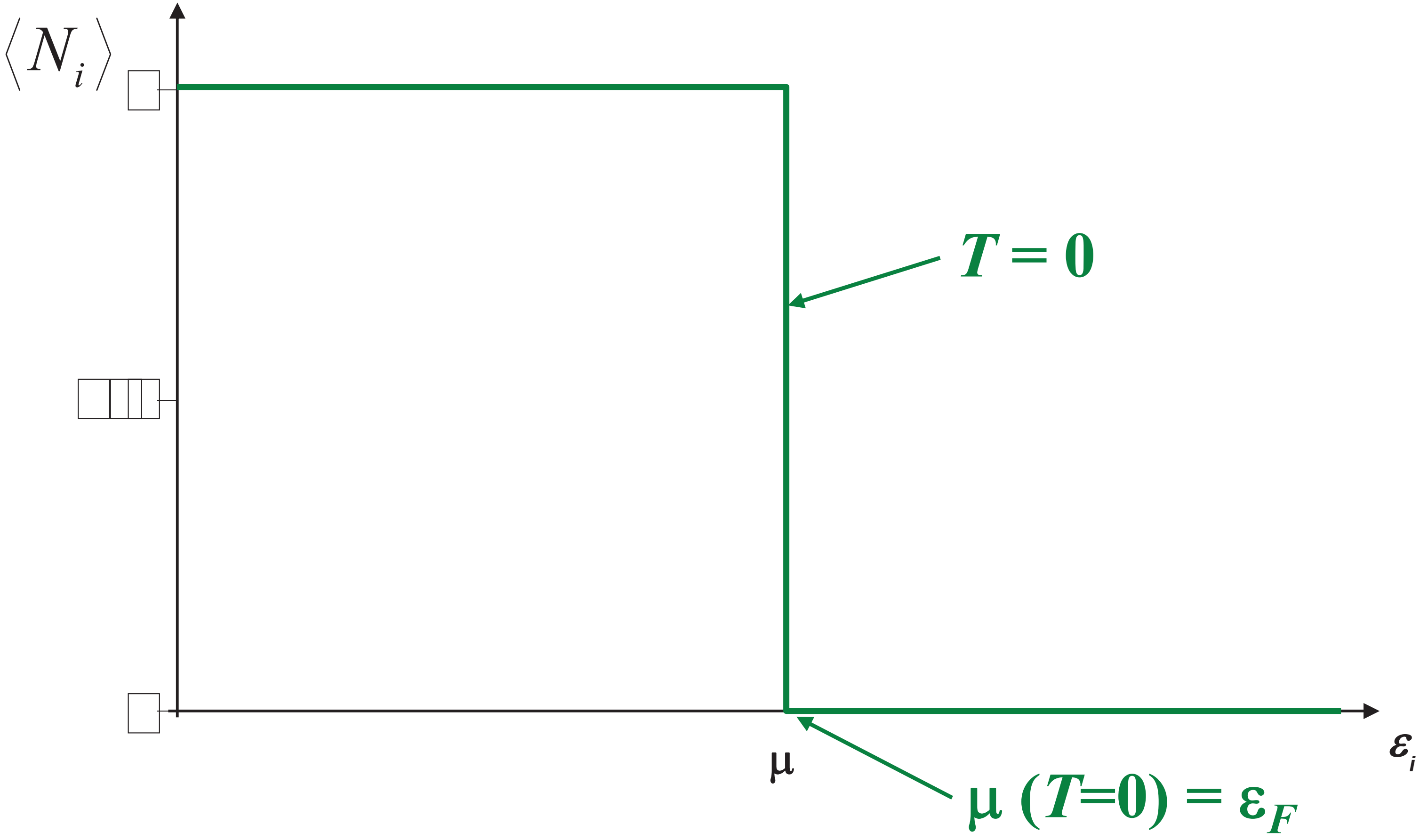
$$J(T,V,\mu) = -kT \ln Z_{GK} = -kT \sum_i \ln\left[1 + \exp\left(-\beta(\varepsilon_i - \mu)\right)\right]$$

$$\langle N \rangle = -\partial_\mu J(T,V,\mu)$$

$$= \sum_i \boxed{\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i-\mu)}+1}} = \sum_i \langle N_i \rangle$$

Fermi- (Verteilungs-) funktion

□erhalten der □ermifun□tion□



□□□ → □□

$$\square \; \frac{\square}{e^{\beta \square \varepsilon_l - \mu \square} + \square} \;\to\; \Theta \square \mu - \varepsilon_l \square$$

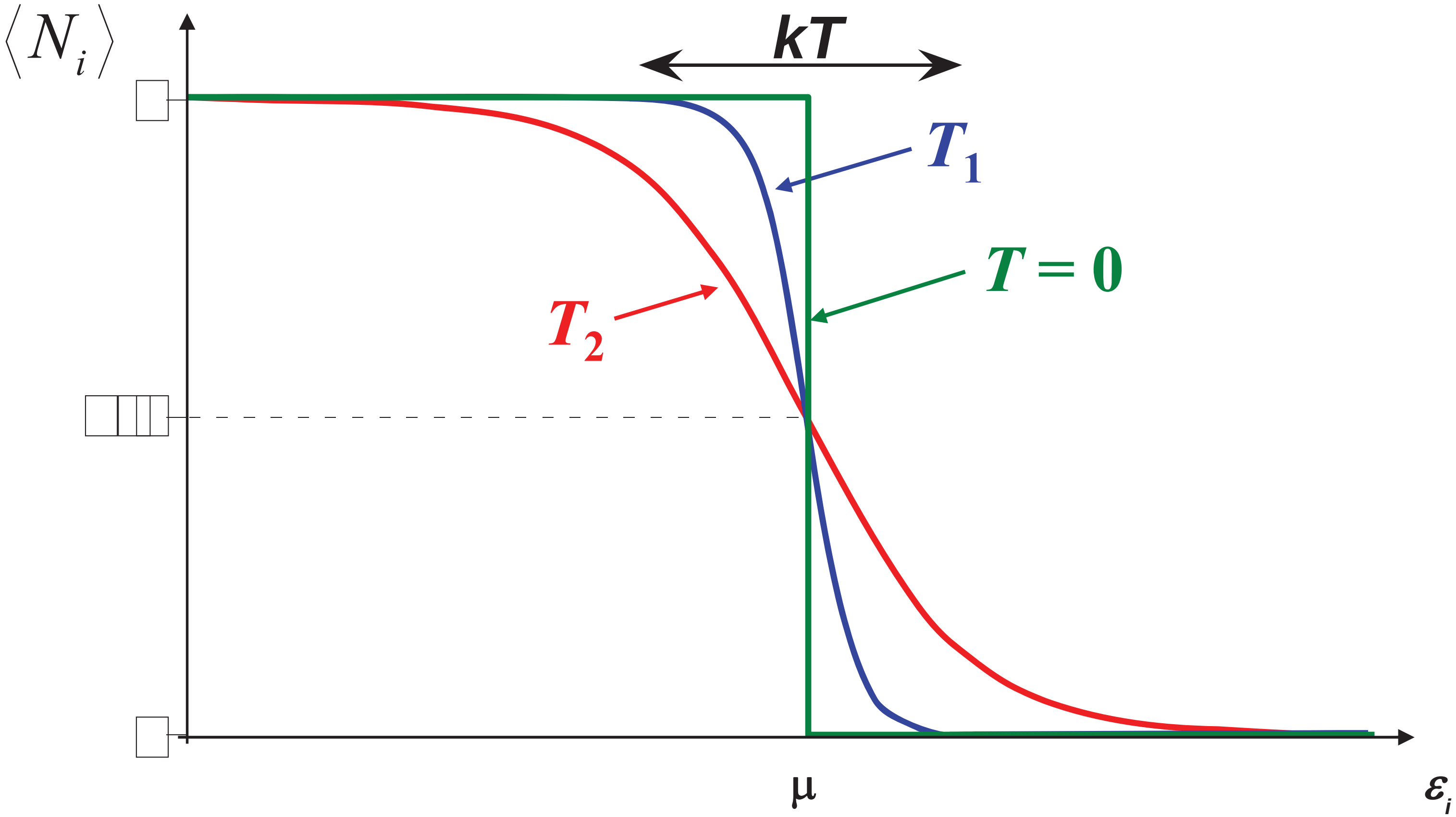
- alle Zustände besetzt für $\varepsilon_l < \mu(T = 0, N)$

  unbesetzt für $\varepsilon_l > \mu(T = 0, N)$

- $\mu(T = 0, N) \equiv \varepsilon_F$ („Fermienergie“)

- direkte Konsequenz des Pauliprinzips: alle Einteilchenzustände bis zur Energie ε_F sind einfach besetzt

- falls $\{\varepsilon_l\}$ positiv $\Rightarrow \mu(T = 0, N)$ positiv



□□□ > 0□

□ μ□T□N□$= \varepsilon_{l□}$ mit $\langle N_{l□} \rangle =$ □□□

□$\langle N_l \rangle$ f□llt innerhal□ □on kT □on $\frac{□}{e^{\beta □\varepsilon_l - \mu □} + □} \approx$ □

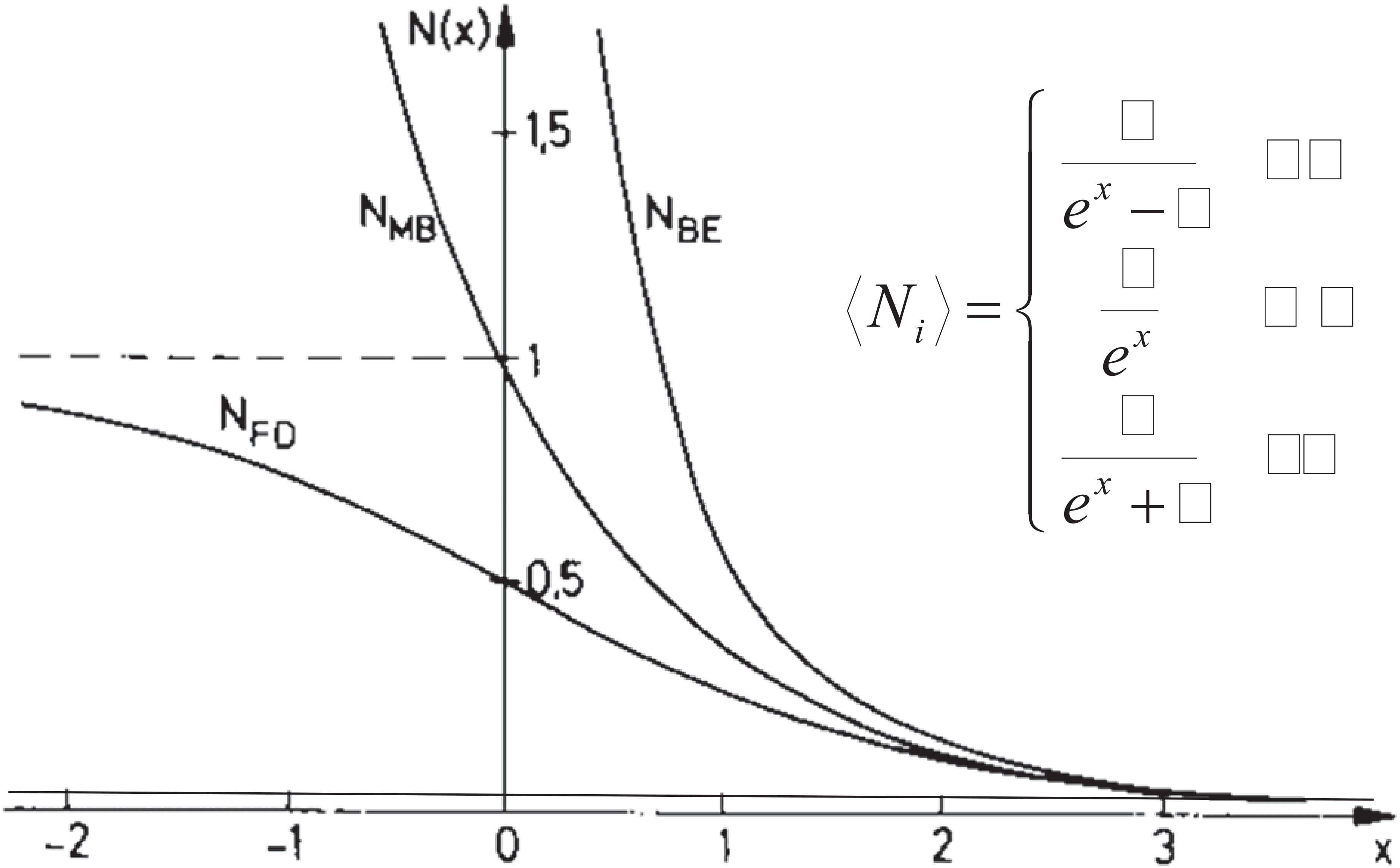
auf $\approx$ □a□

□□□ $\rightarrow \infty$□

$$\square \langle N_l \rangle \propto e^{-\beta \square \varepsilon_l - \mu \square}$$

$$\square\, \mu \rightarrow \mu_{kl} = -kT \ln\left[\frac{V}{\langle N \rangle} \frac{\left(\square \pi mkT\right)^{\square\square\square}}{h^{\square}} \right] \rightarrow -\infty$$

□□ie □ei □ose-□instein-Statisti□□



$$\langle N_i \rangle = \begin{cases} \dfrac{□}{e^x - □} & □□ \\ \dfrac{□}{e^x} & □\ □ \\ \dfrac{□}{e^x + □} & □□ \end{cases}$$

$$x = \frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}$$

A□leitung der Zustandsgleichung f□r ideales □ermi-□as□

$$\sum \;\to \int_{\square}^{\infty} D\square\varepsilon\square\, d\varepsilon \quad \text{mit} \quad D\square\varepsilon\square = \frac{V}{\square\pi^{\square}}\left(\frac{\square m}{\hbar^{\square}}\right)^{\square\square\square}\sqrt{\varepsilon}$$

$$J\square T\square V\square\mu\square = -\frac{V}{\square\pi^{\square}}\left(\frac{\square m}{\hbar^{\square}}\right)^{\square\square\square}\frac{\square}{\square}\int_{\square}^{\infty} d\varepsilon\, \frac{\varepsilon^{\square\square\square}}{e\square p(\beta\square\varepsilon-\mu\square)+\square}$$

$$\langle N\rangle = -\partial_{\mu} J\square T\square V\square\mu\square = \frac{V}{\square\pi^{\square}}\left(\frac{\square m}{\hbar^{\square}}\right)^{\square\square\square}\int_{\square}^{\infty} d\varepsilon\, \frac{\varepsilon^{\square\square\square}}{e\square p(\beta\square\varepsilon-\mu\square)+\square}$$

$$\langle H\rangle = E = \int d\varepsilon\, \varepsilon \langle N\square\varepsilon\square\rangle = \frac{V}{\square\pi^{\square}}\left(\frac{\square m}{\hbar^{\square}}\right)^{\square\square\square}\int_{\square}^{\infty} d\varepsilon\, \frac{\varepsilon^{\square\square\square}}{e\square p(\beta\square\varepsilon-\mu\square)+\square}$$

⇒ Zustandsgleichung: $\boxed{pV = \frac{\square}{\square}E}$

Relation zwischen Fermienergie, Fermi-Wellenzahl, und Teilchendichte:

$$T \to 0: \quad \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} \to \Theta(\mu - \varepsilon) = \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon)$$

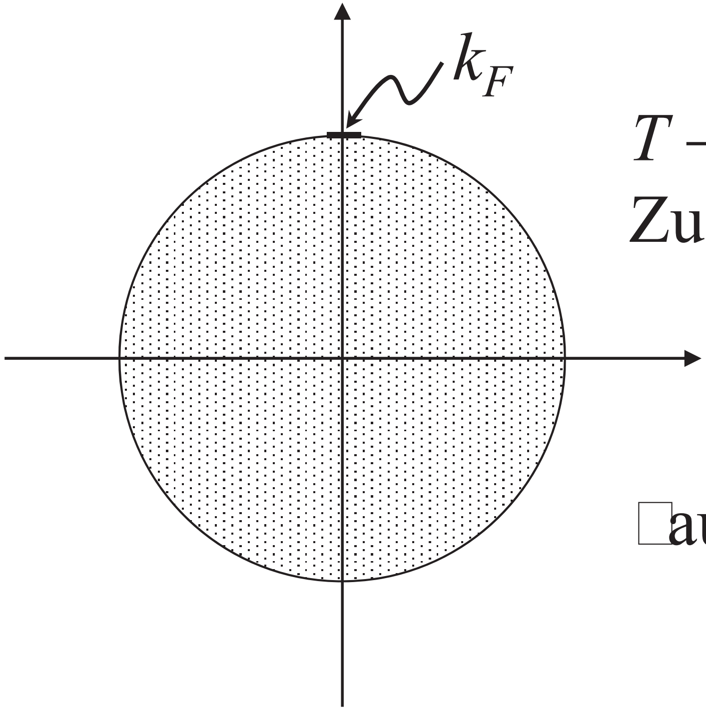
$$\frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^{\mu} d\varepsilon\, \varepsilon^{1/2} = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{2}{3}\mu^{3/2}$$

$$\mu(T = 0) = \left(3\pi^2\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^{3/2} \langle n \rangle\right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 \langle n \rangle\right)^{2/3}$$

$$\mu(T = 0) = \varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad \Rightarrow \quad k_F = \left(3\pi^2 \langle n \rangle\right)^{1/3}$$

Fermi-Wellenzahl ($\hbar k_F$ = Fermi-Impuls)

□arstellung durch □ugel im □mpulsraum□



$T \rightarrow$ □□alle Zust□nde $k \leq k_F$ sind □esetzt□
Zust□nde h□herer □nergie sind un□esetzt

□auliprinzip □er□n□pft □ichte und □ermi-□nergie

□□eine □ondensation in Zustand p □ □aufgrund des □auli□er□ots

□emer□ung□□orre□tur f□r Spinentartung g_s□

$$\frac{\langle N\rangle}{V} = \frac{g_s}{□\pi^{□}}\left(\frac{□m}{\hbar^{□}}\right)^{□□□}\mu^{□□□}$$

$$\mu□T = □□= \left(\frac{□\pi^{□}}{g_s}\left(\frac{\hbar^{□}}{□m}\right)^{□□□}\langle n\rangle\right)^{□□□} = \frac{\hbar^{□}}{□m}\underbrace{\left(\frac{□\pi^{□}}{g_s}\langle n\rangle\right)^{□□□}}_{k_F^{□}} = \frac{\hbar^{□}k_F^{□}}{□m}$$

□nergiedichte der □ermi□ugel□

$$\frac{E}{V}=\frac{\langle H\rangle}{V}=\frac{g_s}{□\pi^{□}}\left(\frac{□m}{\hbar^{□}}\right)^{□□□}\int_{□}^{\mu} d\varepsilon\,\varepsilon^{□□□} = \frac{g_s}{□\pi^{□}}\left(\frac{□m}{\hbar^{□}}\right)^{□□□}\frac{□}{□}\mu^{□□□}$$

$$E=\frac{□}{□}\langle N\rangle\varepsilon_F \quad\Rightarrow\quad pV=\frac{□}{□}E=\frac{□}{□}\langle N\rangle\varepsilon_F$$

$$p\square T = \square\square = \frac{\square}{\square}\frac{\langle N\rangle}{V}\varepsilon_F = \frac{\square}{\square}\frac{\langle N\rangle}{V}\frac{\hbar^{\square}}{\square m}\left(\frac{\square\pi^{\square}\langle N\rangle}{g_s V}\right)^{\square\square\square} \propto V^{-\square\square\square}$$

$\langle N\rangle$ festgehalten

$$V = \frac{\square\pi R^{\square}}{\square} \quad\Rightarrow\quad p = \frac{\square}{\square}\frac{\hbar^{\square}}{\square m}\left(\frac{\square\pi^{\square}}{g_s}\right)\left(\frac{\square\langle N\rangle}{\square\pi R^{\square}}\right)^{\square\square\square}$$

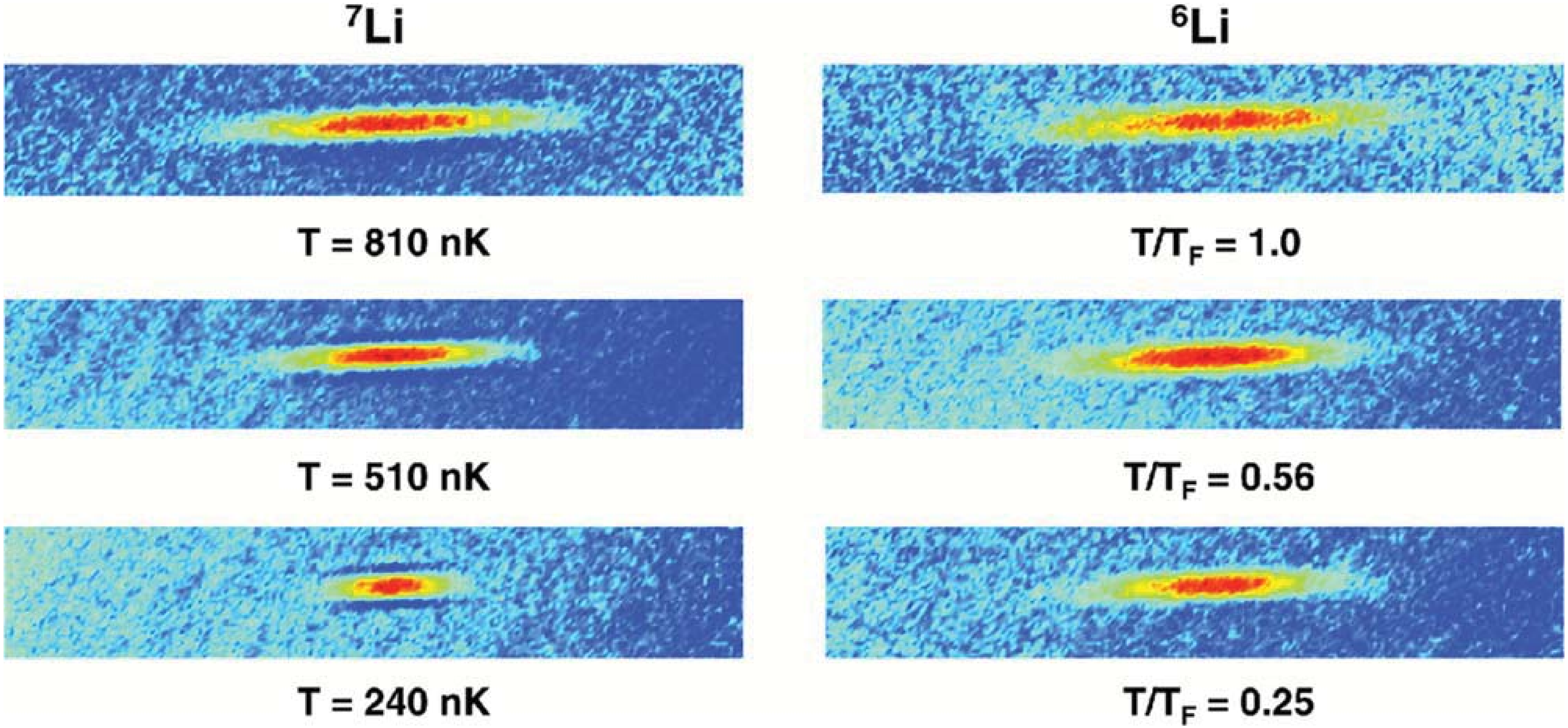
$$= \frac{\square}{\square\square\pi^{\square\square\square}}\frac{\hbar^{\square}}{m}\left(\frac{\square}{\square g_s}\right)^{\square\square\square}\frac{\langle N\rangle^{\square\square\square}}{R^{\square}}$$

harmonisches □allenpotential□ $F = KR = m\omega^{\square}R$

□allendruc□□ $p = \frac{F}{A} = \frac{m\omega^{\square}R}{\square\pi R^{\square}} = \frac{m\omega^{\square}}{\square\pi}\frac{\square}{R}$

gleichsetzen liefert□ $R = \sqrt[\square]{\frac{\square}{\square}\frac{\hbar^{\square}\langle N\rangle}{m^{\square}\omega^{\square}}\left(\frac{\square\pi\langle N\rangle}{\square g_s}\right)^{\square\square\square}}$

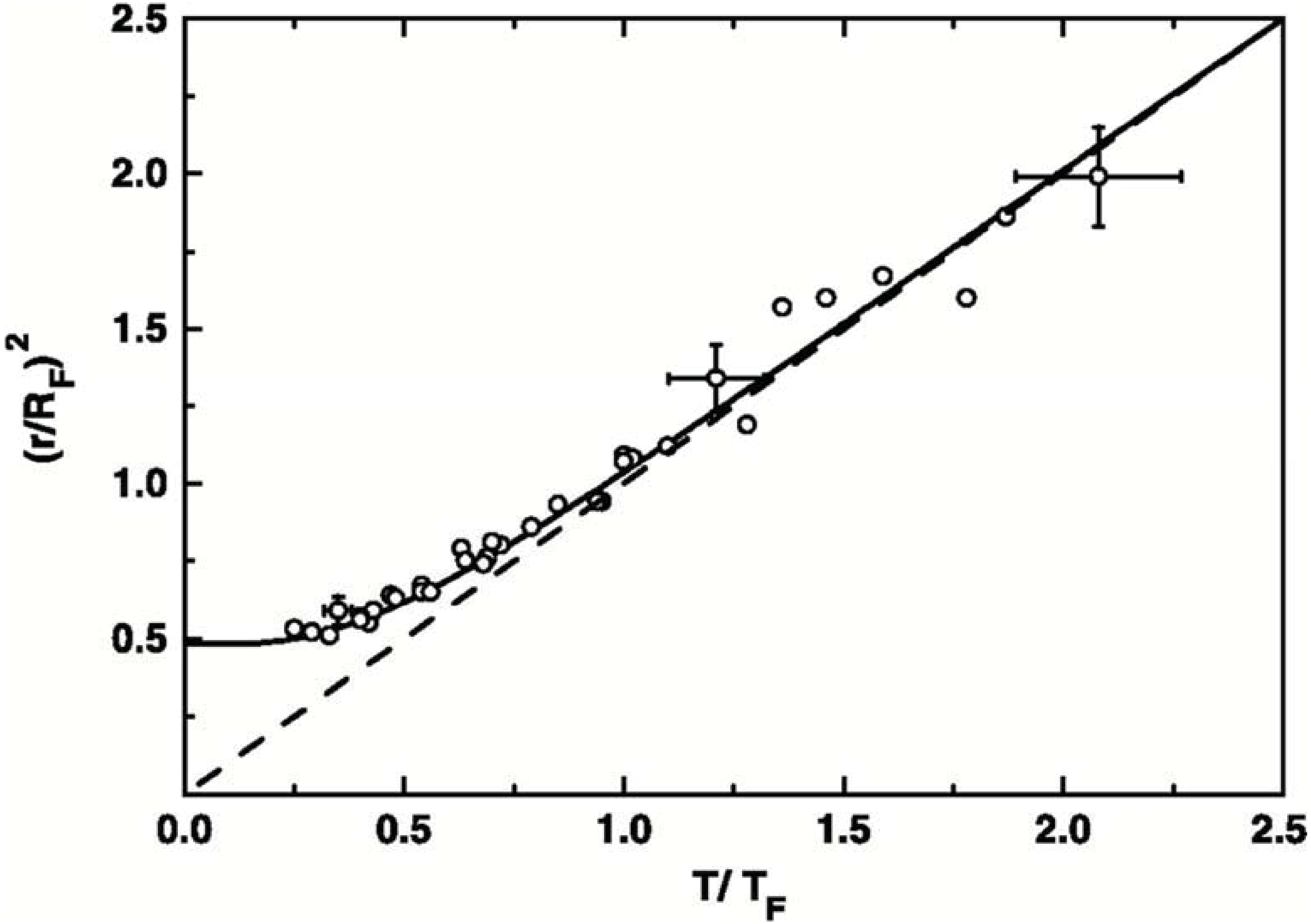
□ntartungsdruc□des □ermigases f□r $T \to$ □□



Bose- (^{7}Li; T_c = 540 nK) und Fermi- (^{6}Li) Gas: Bose-Gas kontrahiert, Fermi-Gas verändert aufgrund des Entartungsdrucks Form bei $T < T_F$ nicht elliptische Form des Gemischs aufgrund des Fallenpotentials

□uelle□Science □□□□

Entartungsdruck → Volumen des Fermigases kann nicht beliebig klein werden



relative Oberfläche eines idealen Fermi-Gases:
durchgezogene Linie → Vorhersage für ideales Fermi-Gas;
unterbrochene Linie → klass. Theorie; Kreise → Experiment

□le□tronengas in □est□□rpern□t□p□Werte f□r

Austrittsar□eit□□ermienergie□□- □□e□

$$kT = \square\mathrm{e}\square = \square\ \square\ \square\ \square\square\square \quad \Rightarrow \quad \frac{kT}{\varepsilon_F} << \square$$

⇒ thermod□namische □igenschaften des □le□tronengases durch □□herung f□r tiefe □emperaturen □estimmt

$$pV = \frac{\square}{\square}E = \frac{g_s V}{\square\pi^{\square}}\left(\frac{\square m}{\hbar^{\square}}\right)^{\square\square\square}\int_{\square}^{\infty} d\varepsilon\, \frac{\varepsilon^{\square\square\square}}{e^{\beta\square\varepsilon-\mu\square}+\square}$$

$$\alpha \square \beta\mu \approx \frac{\varepsilon_F}{kT} \to \infty$$ □aria□lentransformation□ $x = \beta\square\varepsilon - \mu\square$

$$pV = \frac{g_s V}{\square\pi^{\square}}\left(\frac{\square m}{\hbar^{\square}}\right)^{\square\square\square}\square kT\square^{\square\square\square}\int_{-\alpha}^{\infty} dx\, \frac{\square x+\alpha\square^{\square\square\square}}{e^{x}+\square}$$

□e□enrechnung□Aus□ertung des □ntegrals

$$I\square\alpha\square \underset{\alpha\to\infty}{=} \int_{-\alpha}^{\infty} dx\, \frac{\square x+\alpha\square^{\square\square\square}}{e^{x}+\square}$$

$$I\square\alpha\square = \int_{-\alpha}^{\square} dx\, \frac{\square x+\alpha\square^{\square\square\square}}{e^{x}+\square} + \int_{\square}^{\alpha} dx\, \frac{\square x+\alpha\square^{\square\square\square}}{e^{x}+\square} + \underbrace{\int_{\alpha}^{\infty} dx\, \frac{\square x+\alpha\square^{\square\square\square}}{e^{x}+\square}}_{\to\square}$$

$$x\to -x\square \quad \frac{\square}{e^{-x}+\square} = \square - \frac{\square}{e^{x}+\square}$$

$$I\square\alpha\square = \int_{\square}^{\alpha} dx\, \frac{\square\alpha - x\square^{\square\square\square}}{e^{-x}+\square} + \int_{\square}^{\alpha} dx\, \frac{\square x+\alpha\square^{\square\square\square}}{e^{x}+\square}$$

$$= \int_{\square}^{\alpha} dx\, \square\alpha - x\square^{\square\square\square} + \int_{\square}^{\alpha} dx\, \frac{\square x+\alpha\square^{\square\square\square} - \square\alpha - x\square^{\square\square\square}}{e^{x}+\square}$$

$$= -\frac{\square}{\square}\square\alpha - x\square^{\square\square\square}\Big|_{\square}^{\alpha} + \underbrace{\int_{\square}^{\alpha} dx\, \frac{\square x\alpha^{\square\square\square}}{e^{x}+\square}}_{\alpha\to\infty\square I\to\frac{\pi^{\square}}{\square}\alpha^{\square\square\square}} = \frac{\square}{\square}\alpha^{\square\square\square} + \frac{\pi^{\square}}{\square}\alpha^{\square\square\square}$$

$$\Rightarrow pV = \frac{g_s V}{6\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\left[\frac{2}{5}\mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4}(kT)^2\mu^{1/2}\right] + O(T^4)$$

Berechnung von μ:

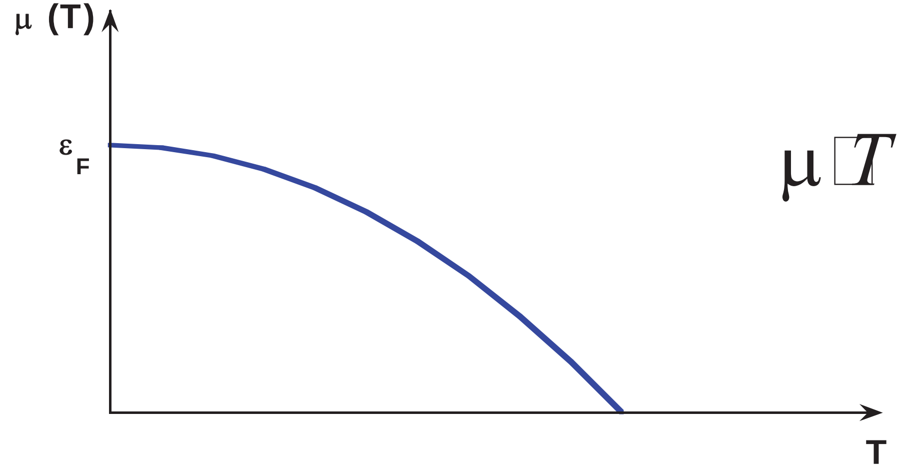
$$\langle N\rangle = \partial_\mu (pV) = \frac{g_s V}{6\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\mu^{3/2}\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right]$$

Auflösung nach μ bis zur Ordnung $(kT/\mu)^2$:

$$\mu(T) = \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{6\pi^2\langle n\rangle}{g_s}\right)^{2/3}}_{\varepsilon_F}\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right]^{-2/3}$$

$\mu(T) \approx \mu(0) = \varepsilon_F$

$$\mu(T) \approx \varepsilon_F\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^2\right]^{-2/3} \approx \varepsilon_F\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^2\right]$$



$$\mu\square T\square \approx \varepsilon_F\left[\square - \frac{\pi^{\square}}{\square\square}\left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^{\square}\right]$$

$$\Rightarrow \quad pV = \frac{\square}{\square}\langle N\rangle \varepsilon_F\left[\square + \frac{\square\pi^{\square}}{\square\square}\left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^{\square} + O\left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^{\square}\right]$$

$$S = \frac{\square}{T}\left(E + pV - \mu\langle N\rangle\right) = \frac{\square}{T}\left(\frac{\square}{\square}pV - \mu\langle N\rangle\right)$$

$$S = \frac{\square}{T}\langle N\rangle \varepsilon_F\left\{\left[\square + \frac{\square\pi^{\square}}{\square\square}\left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^{\square}\right] - \left[\square - \frac{\pi^{\square}}{\square\square}\left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^{\square}\right]\right\} = \langle N\rangle k\left(\frac{\pi^{\square}}{\square}\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)$$

$$C_V = T\partial_T S = T\langle N\rangle k\left(\frac{\pi^{\square}}{\square}\frac{k}{\varepsilon_F}\right) = S$$

zur Wärmekapazität:

Abschätzung für $C_V \propto T$:

Dicke der Übergangsschicht $\propto kT$

Konstante

$$\Rightarrow E = E(T) = E_0 + \frac{3}{2} kT \cdot N \cdot \frac{kT}{\varepsilon_F} \cdot \alpha$$

Energie/Teilchen lt. Gleichverteilungssatz

Anteil der Teilchen in Übergangsbereich

Teilchen im System

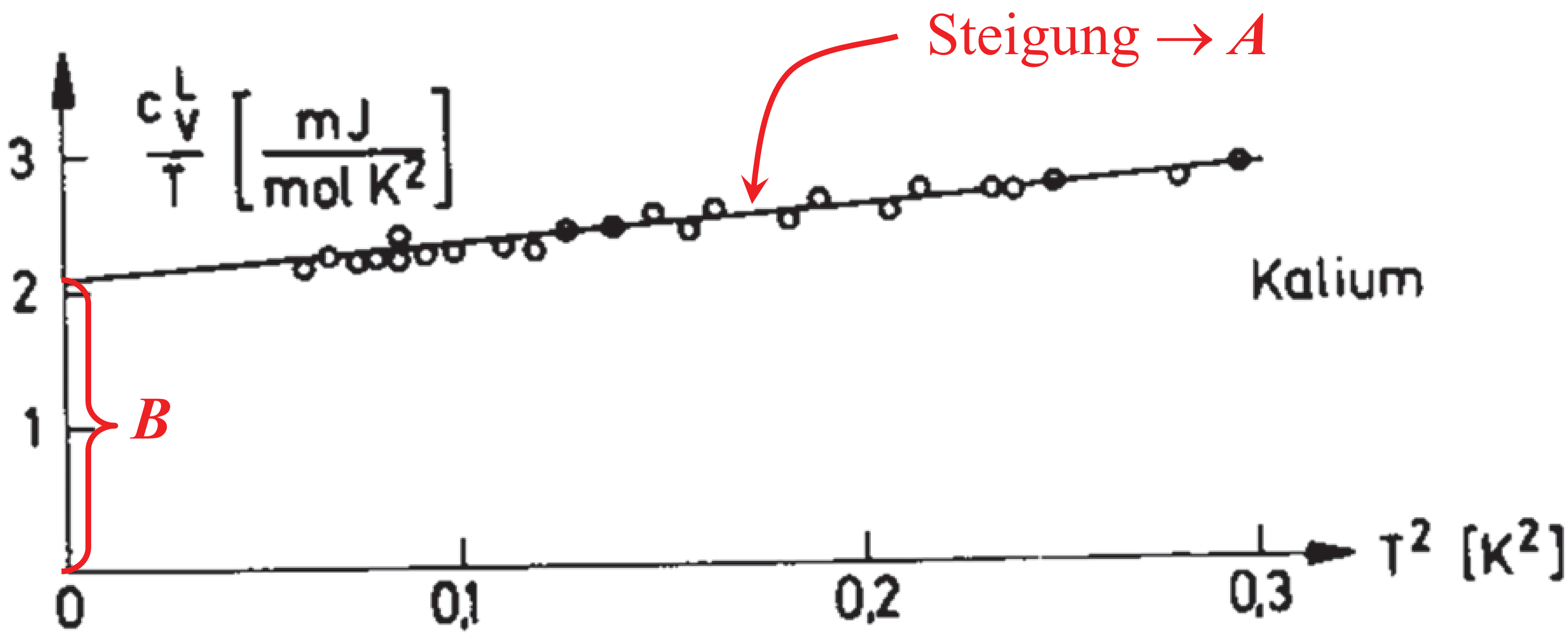
$$\Rightarrow C_V(e^-) = \partial_T E \propto T$$

$T \to 0$:

Wärmekapazität der Festkörper:

$$\Rightarrow C_V = \underbrace{AT^3}_{\text{Phononen (Debye)} \propto T^3} + \underbrace{BT}_{\text{Elektronen}}$$

Bestimmung der Konstanten durch Experiment: $\dfrac{C_V}{T} = AT^2 + B$



□sp□□□eutronenstern

□ntartungsdruc□und □ra□itationsdruc□im □leichge□icht

□ispersionsrelation□ $\varepsilon = \sqrt{p^{\square} c^{\square} + m^{\square} c^{\square}}$

$$E\square T = \square\square = \frac{V g_s}{\square\square\pi\square^{\square}} \square\pi \int_{\square}^{k_F} k^{\square} \sqrt{p^{\square} c^{\square} + m^{\square} c^{\square}}\, dk =$$

$$= \frac{V g_s}{\square\pi^{\square} \hbar^{\square}} \int_{\square}^{p_F} p^{\square} \sqrt{p^{\square} c^{\square} + m^{\square} c^{\square}}\, dp = \begin{bmatrix} x = p\,\square mc \\ x_F = p_F\,\square mc \end{bmatrix}$$

$$= \frac{V g_s m^{\square} c^{\square}}{\square\pi^{\square} \hbar^{\square}} \int_{\square}^{x_F} x^{\square} \sqrt{\square + x^{\square}}\, dx$$

□ormelsammlung□

$$\int x^{\square}\sqrt{\square + x^{\square}}\,dx = \frac{x}{\square}\square\square + x^{\square}\square^{\square\square\square} - \frac{\square}{\square}\left[x\left(\square + x^{\square}\right)^{\square\square\square} + \ln\left(x + \sqrt{\square + x^{\square}}\right)\right] + C$$

$$\int_{\square}^{x_F} x^{\square}\sqrt{\square + x^{\square}}\,dx \approx \left[x_F >> \square\right] \approx \frac{x_F^{\square}}{\square}\left(\square + x_F^{-\square}\right)^{\square\square\square} - \frac{\square}{\square}x_F^{\square} + \ldots$$

$$\approx \frac{x_F^{\square}}{\square}\left(\square + \frac{\square}{\square}x_F^{-\square}\right) - \frac{\square}{\square}x_F^{\square} = \frac{\square}{\square}\left(x_F^{\square} + x_F^{\square}\right)$$

$$\Rightarrow \quad E = \frac{V g_s m^{\square} c^{\square}}{\square\pi^{\square}\hbar^{\square}}\left(x_F^{\square} + x_F^{\square}\right) \quad \square x_F = \frac{\hbar k_F}{mc} = \frac{\hbar}{mc}\left(\frac{\square\pi}{g_s}\langle n\rangle\right)^{\square\square\square}$$

$$p = -\partial_V E = -\frac{g_s m^{\square} c^{\square}}{\square\pi^{\square}\hbar^{\square}}\left(x_F^{\square} + x_F^{\square}\right) + \frac{g_s m^{\square} c^{\square}}{\square\pi^{\square}\hbar^{\square}}\left(\frac{\square}{\square}x_F^{\square} + \frac{\square}{\square}x_F^{\square}\right)$$

$$= \frac{g_s m^{\square} c^{\square}}{\square\square\pi^{\square}\hbar^{\square}}\left(x_F^{\square} - x_F^{\square}\right)$$

$$\langle n \rangle = \frac{\square M}{\square \pi R^{\square} m} \quad \Rightarrow \quad x_F = \frac{\hbar M^{\square\square\square}}{m^{\square\square\square} c R} \left(\frac{\square}{\square g_s} \right)^{\square\square\square}$$

M □□□□ asse des □eutronensterns□m □□□□eutronenmasse

□inf□hrung dimensionsloser □aria□len□

$$\bar{R} = R \,\square\square \hbar\, \square mc\, \square \qquad \text{□adius □□ompton-Wellenl□nge } \lambda_C^{\square n \square}$$

$$\bar{M} = \frac{\square M}{\square g_s m} \qquad \approx \text{ □ asse in □inheiten □on } m$$

$$\Rightarrow \quad x_F = \frac{\bar{M}^{\square\square\square}}{\bar{R}} \quad \Rightarrow \quad p = \frac{g_s m^{\square} c^{\square}}{\square\square \pi^{\square} \hbar^{\square}} \left(\frac{\bar{M}^{\square\square\square}}{\bar{R}^{\square}} - \frac{\bar{M}^{\square\square\square}}{\bar{R}^{\square}} \right)$$

□ra□itationsdruc□□ $p = \frac{\gamma M^{□}}{□\pi R^{□}} = \frac{\gamma}{□\pi}\left(\frac{mc}{\hbar}\right)^{□}\left(\frac{□g_s m}{□}\right)^{□}\frac{\overline{M}^{□}}{\overline{R}^{□}}$

gleichsetzen liefert□ $\overline{R}^{□} = \overline{M}^{□□□} - \left(\gamma g_s \frac{□\pi m^{□}}{□□\hbar c}\right)\overline{M}^{□□□}$

$$\overline{R} = \overline{M}^{□□□}\sqrt{□ - □\overline{M}\;□\overline{M}_{□}□^{□□□}}$$

$$\overline{M}_{□} = \left(\frac{□}{\gamma g_s}\frac{□□\hbar c}{□\pi m^{□}}\right)^{□□□} \approx □□^{□□} \Rightarrow M_{□} \approx □□^{□□}\;□\mathrm{g} \approx □□□ M_{\odot}$$

$$\overline{R} \approx \overline{M}^{□□□} \approx \overline{M}_{□}^{□□□} \approx □□^{□□} \Rightarrow R = \lambda_C \overline{R} \approx □□\;□\mathrm{m}$$

Anmer□ung□identische □leichungen f□r □eissen Z□erg

□nterschied□

$$\left.\begin{aligned} R_{NS} &= \overline{R}\,\lambda_C^{n□} \\ R_{WZ} &= \overline{R}\,\lambda_C^{e□} \end{aligned}\right\} \Rightarrow \quad R_{WZ} = \frac{m_n}{m_e} R_{NS}$$