STATISTISCHE PHYSIK

frei nach Prof. Steinhauser Theo E WS 23/24

Author
Carl Jarschke
02/2024

Inhaltsverzeichnis

1 Wiederholung Thermodynamik **4**

1.1 Begriffe und Definitionen 4
1.2 Hauptsätze der Thermodynamik 7
1.3 Thermodynamische Potentiale 11

2 Statistische Formulierung der Thermodynamik **15**

2.1 Elemente der Wahrscheinlichkeitstheorie 15
2.2 Klassische statistische Mechanik 19
2.3 Quantenstatistik 22
2.4 Mikrokanonisches Ensemble 28
2.5 Entropie 32
2.6 Nochmal Mikrokanonisches Ensemble 34
2.7 kanonisches Ensemble 37
2.8 Großkanonisches Ensemble 43
2.9 Zusammenfassung 45

3 Ideale Systeme **46**

3.1 Spin Modell 46
3.2 Ideales Quantengas und großkanonische Zustandssumme 50
3.3 Klassischer Grenzfall 55
3.4 Ideales Fermi-Gas 57
3.5 Ideales Bose Gas 62
3.6 Photonengas 71
3.7 Phononen 76

Vorwort

Dieses Skript entstand aus der Vorlesung Moderne Theoretische Physik II von Prof. Steinhauser im Wintersemester 2023/24. Dieses Skript erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit und Richtigkeit.
Ein großer Dank geht an Johannes Bertsch, Jona Umlauf, Felix Schwarz, (hier kann dein Name stehen) ... für zusätzliche Bereitstellung Ihrer Vorlesungsmitschriebe und Überarbeitung des Skripts.

1 Wiederholung Thermodynamik

Thermodynamik

- Beziehung zwischen makroskopischen Größen (Energie, Dichte, Druck)
- kein Bezug zu mikroskopischer Struktur
- Orientierung am Experimen

1.1 Begriffe und Definitionen

Zustandsgrößen

$\sim N$; extensiv	$\nsim N$; intensiv
Teilchenzahl N	Druck P
Volumen V	Temperatur T
innere Energie U	chemisches Potential μ
Entropie S	
Magnetisierung $\vec{M}$	Magnetfeld $\vec{H}$

Thermodynamischer Zustand

- festgelegt durch Angabe von wenigen Zustandsgrößen

Thermodynamisches Gleichgewicht

- System ist in stabilen, Zeit unabhängigen Zustand

Zusatandsgleichung

- Zusammenhang von Zustandsgrößen im thermodynamischen Gleichgewicht

Beispiel 1.1.1. ideales Gas: $pV = Nk_bT$
$k = k_b = K_B$: BOLTZMANN-Konstante
allgemein: $f(P, V, N, T) = 0$

Quasistatische Prozesse

Änderung der äußeren Parameter

- es stellt sich immer wieder ein GG-Zustand ein
- das System durchläuft eine Folge von GG-Zuständen

GG: Gleichgewicht

Reversible Prozesse

- Prozesse können in umgekehrter Richtung ablaufen
- Es gibt keinerlei Veränderung an Umgebung

Irreversible Prozesse

- Beim umgekehrten Prozess bleibt Veränderung in Umgebung zurück

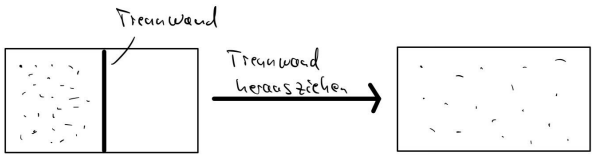


Abbildung 1.1: Beispiel: irreversibler Prozess

Isotherme Prozesse

- Termperatur $T = const.$

Adiabatische Prozesse

- Wärmeübertrag $\Delta Q = 0$

Isochore Prozesse

- Volumen $V = const.$

Vollständiges/ Totales Differential

Annahme 1.1.2.

$$f = f(x, y); \tag{1.1}$$

2x differenzierbar

$$df = \frac{\partial f(x,y)}{\partial x}dx + \frac{\partial f(x,y)}{\partial y}dy = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$
$$= A(x,y)dx + B(x,y)dy$$

Zusammenhang 1.1.3.

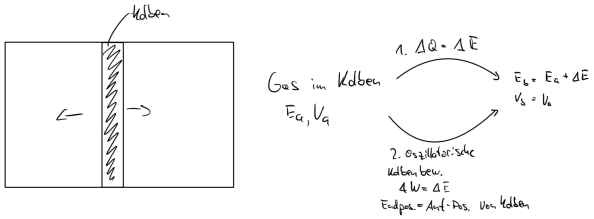
$$\frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f(x,y)}{\partial y \partial x} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial A(x,y)}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial b(x,y)}{\partial x}\right)_y$$
$$\oint df = 0 \text{ geschl. Linien-Integral}$$

Wärme und Arbeit

- Energieübertrag an System bei konstanten V,$N \rightarrow \Delta Q$: zugeführte Wärme
- Energieübertrag bei thermischer Isolierung; V, m ändern sich
  $\rightarrow \Delta W$: am System geleistete Arbeit

mechanische Arbeit	elektromagnetische Arbeit
$p\Delta V$	$M\Delta H$

Definition 1.1.4.
-$\Delta W < 0$ falls sich die Energie des Systems vergrößert
-ΔQ und ΔW sind keine Zustandsgrößen, d.h. sie sind nicht durch Anfangs- und Endzustand festgelegt



Wege 1 und 2 haben unterschiedliche ΔQ und $\Delta W \rightarrow \Delta Q$ und ΔW sind wegabhängig $\rightarrow$ keine Zustandsgrößen

Wärmebad

- Wärmereservoir, das auf einer konstanten Temperatur gehalten wird

1.2 Hauptsätze der Thermodynamik

Definition 1.2.1.
0. Hauptsatz: Thermodynamisches Gleichgewicht existiert und ist durch Temperaturen charakterisiert
1. Hauptsatz: Energieerhaltung
2. Hauptsatz: Nicht die gesamte Wärmeenergie kann in Arbeit umgewandelt werden
3. Hauptsatz: Absoluter Nullpunkt kann nicht erreicht werden

Erläuterungen

(a) 1. HS:

Die Energieänderung von einem System kann 2 Ursachen haben:

1) aufgenommene/abgegebene Wärmemenge δQ *Q ist keine Zustandsgröße*

2) geleistete Arbeit δW

δQ und δW können gleichzeitig auftreten, i.A. gilt:

$$dU = \delta Q - \delta W, \textit{ totales Differntial!} \tag{1.2}$$

Zustandsänderung mit Änderung der Teilchenzahl $+\mu dN$; *μ: chem. Potential* $\mu \hat{=}$ Erhöhung der Energie pro System zugeführten Teilchen

$$\Rightarrow dU = \delta Q - PdV + \mu dN; \quad \textit{PdV: mechanische Arbeit}$$

(b) 2. HS:

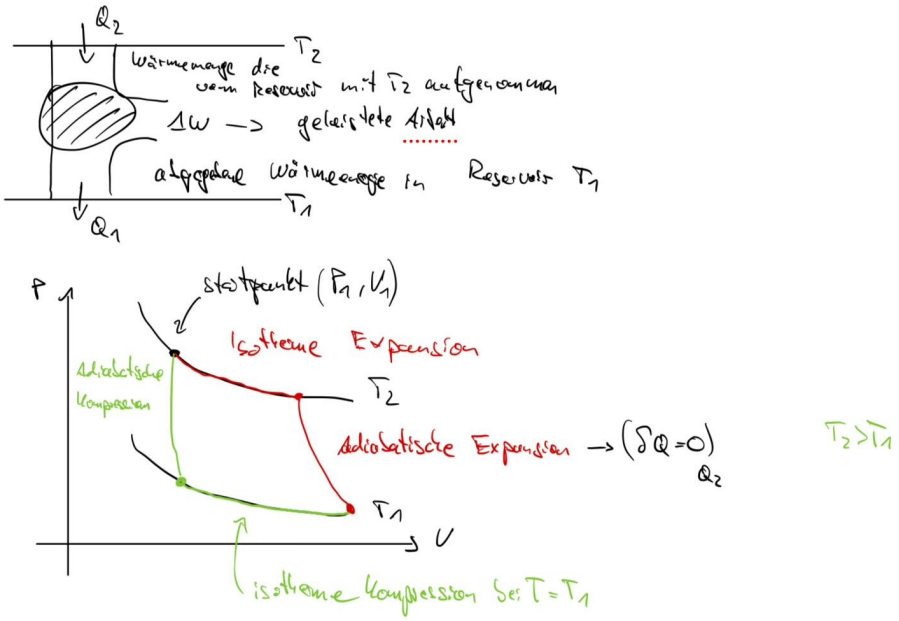
Es gibt keine thermodynamische Zustandsänderung, deren **einzige Wirkung** darin besteht, dass

(i) eine Wärmemenge einem Speicher entzogen und vollständig in Arbeit umgesetzt (KELVIN) und

(ii) eine Wärme einen kälteren System entzogen und einen wärmeren zugeführt wird (CLAUSIUS).

(c) Betrachte CARNOT-Maschine

- reversibler Prozess, Gas, Druck P, Volumen V



Zusammenhang 1.2.2.

$$\Delta U = \oint du = 0 = \Delta Q - \Delta W$$
$$\Delta Q = Q_2 + Q_1$$

Definition 1.2.3.
Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{\text{geleitete Arbeit}}{\text{absorbierte Wärme}} = \frac{\Delta W}{Q_2} = \frac{\Delta Q}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} \overset{Q_1<0}{=} 1 - \frac{|Q_1|}{|Q_2|} \tag{1.3}$$

Definition 1.2.4. Man kann folgendes zeigen ([HUANG], Kap 1):
Es gibt keine Maschine, die zwischen 2 Temperaturen arbeitet und effektiver ist als die CARNOT-Maschine.
$\Rightarrow$ Alle CARNOT-Maschinen mit den gleichen Temperaturen T_1, T_2 haben den gleichen Wirkungsgrad
$\Rightarrow \eta = \eta(T_1, T_2)$

(d) Absolute Temperaturskala

Betrachte 2 gekoppelte CORNOT-Prozesse:

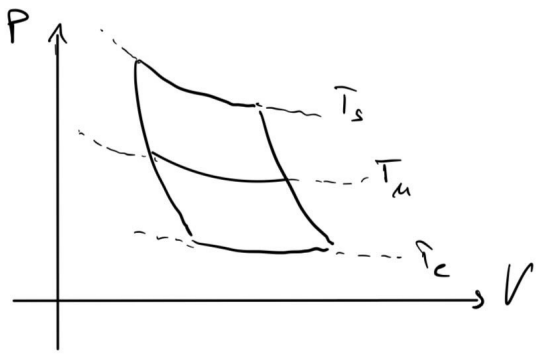


Abbildung 1.2: s: Start, M: Mitte, e: Ende

$$1 - \eta(T_>, T_M) = f(T_>, T_M) = \left|\frac{Q_M}{Q_>}\right|$$
$$1 - \eta(T_M, T_<) = f(T_M, T_<) = \left|\frac{Q_<}{Q_M}\right|$$
$$1 - \eta(T_>, T_<) = f(T_>, T_<) = \left|\frac{Q_<}{Q_>}\right|$$
$$f(T_>, T_M) \cdot f(T_M, T_<) = f(T_>, T_<)$$

Annahme 1.2.5.

$$f(T_>, T_<) = \frac{g(T_>)}{g(T_<)} \tag{1.4}$$

$0 < f < 1 \rightarrow g(T)$ muss monoton fallende Fkt. sein

Definition 1.2.6. Wahl von $g(T)$:

$$g(T) = \frac{const.}{T} \tag{1.5}$$

definiert KELVIN Skala

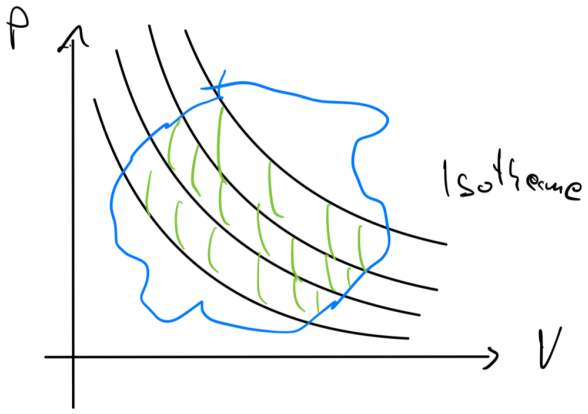
$$\Rightarrow \eta(T_>, T_<) = 1 - \frac{T_<}{T_>} \rightarrow \text{ erfüllt für ein ideales Gas} \tag{1.6}$$

(e) Entropie

Aus Gleichung 1.3 und Gleichung 1.6 bekommt man

$$\Rightarrow \frac{Q_<}{T_<} + \frac{Q_>}{T_>} = 0. \tag{1.7}$$

Für beliebige **reversible** Prozesse:
⇒ aufteilen in unendlich viele infinitesimale CARNOT-Prozesse:



Definition 1.2.7.

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \tag{1.8}$$

$\frac{\delta Q}{T}$ ist vollständiges Differential

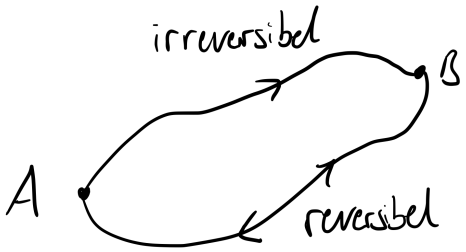
$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \textbf{Entropie} \tag{1.9}$$

Irreversible Prozesse

$$\eta_{irrev} = 1 - \frac{|Q_1|}{|Q_2|} < \eta_{CARNOT} = 1 - \frac{T_<}{T_>}$$
$$\Rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

Annahme 1.2.8. Prozess von Punkt A nach Punkt B reversibel, aber Prozess von Punkt B nach Punkt A irreversibel.

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}\bigg|_{rev} + \int_B^A \frac{\delta Q}{T}\bigg|_{irrev} < 0$$



$$\Rightarrow \int_B^A \frac{\delta Q}{T}\bigg|_{irrev} < -\int_A^B \frac{\delta Q}{T}\bigg|_{rev} = S(A) - S(B)$$

Zusammenhang 1.2.9.

$$\Rightarrow dS > \frac{\delta Q}{T} \tag{1.10}$$

für irrev. Prozesse

Daraus folgt, dass in thermischen isolierten Systemen ($\delta Q = 0$) die Entropie nicht abnehmen.

Definition 1.2.10. Im therm. GG nimmt die Entropie S ihren Maximalwert an.

(f) zum 3. HS:

NERNST 1905: Die Entropie am absoluter Nullpunkt ist eine universelle Konstante, die man als Null annehmen darf (*diese Aussage gilt nicht für entartete Systeme*).

1.3 Thermodynamische Potentiale

(a)

1. HS: $dU = \delta Q - pdV + \mu dN \quad$ *Energieerhaltung*

2. HS: für rev. Prozesse gilt$\delta Q = TdS$

$$dU = TdS - pdV + \mu dN = U(S, V, N)$$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN = S(U, V, N)$$

Ableitungen: $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}$,...

Beispiel 1.3.1. Maxwell Relationen:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \overset{!}{=} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} \overset{!}{=} -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N}$$

(b) weitere Potentiale über LEGENDRE-Transformation

Zusammenhang 1.3.2. (HELMHOLTZ'sche) Freie Energie

$$F = U - TS$$
$$dF = dU - d(TS) = -SdT - pdV + \mu dN \Rightarrow F(T, V, N)$$

Zusammenhang 1.3.3. Enthalpie

$$H(S, p, N) = U + pV$$
$$dH = TdS + Vdp + \mu dN$$

Zusammenhang 1.3.4. (GIBB'sche) Freie Enthalpie

$$G(T, p, N) = U - TS + pV$$
$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

Zusammenhang 1.3.5. Großkanonisches Potential

$$\omega(S, p, N) = U - TS - \mu N$$
$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$$

Das großkanonische Potential beschreibt ein System, bei dem nicht nur Wärme, sondern auch Teilchen mit einem Reservoir ausgetauscht werden. Im GG nehmen diese Potentiale ihren Minimalwert an.

(c) EULER-Gleichung und GIBBS-DUHEM-Relation

$U, S, N, V \rightarrow$ extensive Größen; λ beliebiger Faktor

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$$
$$\frac{\partial S}{\partial U}U + \frac{\partial S}{\partial V}V + \frac{\partial S}{\partial N}N \stackrel{!}{=} S(U, V, N)$$
$$\frac{1}{T}U + \frac{p}{T}V - \frac{\mu}{T}N = S$$

Im 2. Schritt werden beide Seiten der Gleichung nach λ abgeleitet, und $\lambda = 1$ gesetzt.

Definition 1.3.6. EULER-Gleichung

$$ST = U + pV - \mu N \tag{1.11}$$

Anwendung: berechne chem. Potential von idealem Gas

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \mu dN + Nd\mu \tag{1.12}$$

Definition 1.3.7. GIBBS-DUHEM-Relation

$$SdT - Vdp - Nd\mu = 0 \tag{1.13}$$

2 Statistische Formulierung der Thermodynamik

2.1 Elemente der Wahrscheinlichkeitstheorie

(a) Begriffe:

- Zufallsvariable: Größe X kann Werte x annehmen. Wert von X ist nicht fest, aber man kann die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von x angeben. P_e: Wahrscheinlichkeit, dass $x = e \in E$ (E: *Ereignis*).

Beispiel 2.1.1. idealer Würfel: $E \in \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$, Wahrscheinlichkeit für Würfe $e = 1, 2, ...6, P_e = \frac{1}{6}$

- sei x kontinuierlich verteilt $w(x)$ Wahrscheinlichkeitsdichte, d.h. $w(x)dx$ ist Wahrscheinlichkeit, dass X einen Wert hat im Intervall $[x, x + dx]$. Es gilt:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx w(x) = 1 \tag{2.1}$$

Definition 2.1.2. Mittelwert von $F(x)$:

$$\langle F(x) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx w(x) F(x) \tag{2.2}$$

- Momente von $w(x)$: Mittelwert um $F(x) = x^n$
  Schwankungsquadrat (Varianz):

$$(\Delta X)^2 = \langle x^2 \rangle - \langle X \rangle^2 = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle \tag{2.3}$$

- charakteristische Funktion:

$$\chi(k) = \int dx e^{-ikx} w(x) = \langle e^{-ikx} \rangle$$
$$w(x) = \int \frac{dk}{2\pi} e^{ikx} \chi(k)$$
$$\chi(k) = \sum_n \frac{(-ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle$$

- Falls Wertespektrum von X diskret:

$$w(x) = p_1 \delta(x - \xi_1) + p_2 \delta(x - \xi_2) + ...$$

- Mehrdimensionale Systeme:

  $\vec{X} = (x_1, x_2, ...x_n)$
  $w(\vec{x}) dx_1 dx_2 ... dx_n$, Wahrscheinlichkeit, dass $\vec{X}$ Wert $\vec{x}$ in $[\vec{x}, \vec{x} + d\vec{x}]$

- Wahrscheinlichkeitsdichte von Zufallsfunktionen:
  - $F(\vec{x})$ ist Zufallsvariable, kann Wert f annehmen
    zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte $w_F(f)$
  - $w_F(f)$ kann berechnet werden aus $w(\vec{x})$

$$w_F(f) = \langle \delta(F(\vec{x}) - f) \rangle, \quad \textit{Beweis Blatt 10 A2} \tag{2.4}$$

- Korrelation von Zufallsvariablen X_i, X_j

$$K_{ij} = \langle (X_i - \langle X_i \rangle)(X_j - \langle X_j \rangle) \rangle \tag{2.5}$$

  Falls $w(\vec{x}) = w_1(x_1) \cdot w_2(x_2) ... w_n(x_n)$ dann sind X_i und X_j unkorreliert, d.h. $K_{ij} = 0$

$$K_{ij} = \int dx_i dx_j w_i(x_i) w_j(x_j) (X_i - \langle X_i \rangle)(X_j - \langle X_j \rangle) = 0$$

Definition 2.1.3. Bedingte Wahrscheinlichkeit

$$P_{k|(n-k)}(X_1,...X_k|X_{k+1},...X_n) = \frac{P_n(X_1,...X_n)}{P_{n-k}(X_{k+1},...X_n)} \tag{2.6}$$

$$P_{n-k}(X_{k+1},...X_n) = \int dx_1...dx_k P_n(x_1,...x_n)$$

Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von $x_1,...x_k,x_{k+1},...x_n$ falls $x_{k+1},...x_n$ vorgegeben werden

(b) Zentraler Grenzwertsatz

Zusammenhang 2.1.4. Voneinander unabhängige Zufallsgrößen $X_1,...,X_N$ mit Wahrscheinlichkeitsverteilung $w(x_1)...w(x_n)$. Dann ist die Wahrscheinlichkeitsdichte für $y = x_1 + ... + x_n$ für $n \to \infty$ Gauss-verteilt

Beweis 2.1.5.

$$Z \equiv \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_i (X_i - \langle X_i\rangle) = \frac{1}{\sqrt{N}}(Y - \langle X\rangle)$$

$$\begin{aligned} w_Z(Z) &= \int d\vec{x}\cdot w(x_1)...w(x_N)\cdot\delta\Big(Z - \frac{x_1+...+x_N}{\sqrt{N}} + \sqrt{N}\langle X\rangle\Big) \\ &= \int \frac{dk}{2\pi}e^{ikx} \\ &= \int \frac{dk}{2\pi}e^{ikz}\int d\vec{x}\cdot w(x_1)...w(x_N)\cdot\exp\Big[-ik\frac{x_1+...+x_N}{\sqrt{N}} + ik\sqrt{N}\langle X\rangle\Big] \\ &= \int \frac{dk}{2\pi}e^{ikz+ik\sqrt{N}\langle X\rangle}\left[\chi\Big(\frac{k}{\sqrt{N}}\Big)\right]^N \end{aligned}$$

Verwende:

$$\chi(k)\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(ik)^n}{n!}\langle x^n\rangle \tag{2.7}$$

schreibe Entwicklung

$$\chi(k) = \exp\sum_{l=1}^{\infty}\frac{(ik)^l}{l!}C_l \tag{2.8}$$

Beweis 2.1.6. Entwickle 2.7 und 2.8 in k Koeff.-Gl.

$$\begin{aligned} 2.8 &= 1 + (\Sigma) + \frac{1}{2!}(\Sigma)^2 + \frac{1}{3!}(\Sigma)^3 + ... \\ &= 1 - ikC_1 + \frac{1}{2!}(ik)^2(C_1^2 + C_2) + \frac{1}{3!}(ik)^3[C_3 + C_1^3 + 3C_1C_2] + O(k^4) \end{aligned}$$

$$C_1 = \langle X\rangle; \quad C_2 = \langle x^2\rangle - \langle X\rangle^2 = \langle \Delta X\rangle^2; \quad C_3 = \langle x^3\rangle - \langle X\rangle^3 - 3C_2\langle X_1\rangle$$

$$\left[\chi\Big(\frac{k}{\sqrt{N}}\Big)\right]^N = \exp\left[N\log(\chi)\right] = \exp\left[N(-i\frac{k}{\sqrt{N}}\langle X\rangle - \frac{1}{2}\frac{k^2}{N}\langle \Delta X\rangle^2 + O\Big(\frac{k^3}{N^{\frac{3}{2}}}\Big)\right]$$

Einsetzen in $w_Z(Z)$

$$\begin{aligned} w_Z(Z) &= \int \frac{dk}{2\pi}\exp\left[ikz - \frac{1}{2}k^2\langle \Delta X\rangle^2 + \frac{1}{\sqrt{N}}O(k^3)\right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle \Delta X\rangle^2}}\exp\Big[-\frac{z^2}{2\langle \Delta X\rangle^2}\Big] \end{aligned}$$

Mit $\frac{1}{\sqrt{Z}}(Y - N\langle X\rangle)$ und $\Delta X = \Delta Z = \frac{1}{\sqrt{N}}\Delta Y$ folgt:

$$w_y(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N\langle \Delta X\rangle^2}}\exp\Big[-\frac{(Y - N\langle X\rangle)^2}{2N\langle \Delta X\rangle^2}\Big] \tag{2.9}$$

Wahrscheinlichkeitsdichte von Y ist Gauss-Verteilt

Mittelwert: $\langle Y\rangle = N\langle X\rangle$
Anwendung:

- System von N-Teilchen, $N = O(10^{23})$, X_i Energie des i-ten Teilchens
- Y Gesamtenergie des Systems
- Schwankungsquadrat: $\langle \Delta Y\rangle^2 = N\langle \Delta X\rangle^2$
- Relative Schwankung: $\frac{\Delta Y}{\langle Y\rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}}\frac{\Delta X}{\langle X\rangle}$

$\rightarrow$ Im Grenzfall $n \rightarrow \infty$ werden die Aussagen für Y scharf

2.2 Klassische statistische Mechanik

(a)

- beschreibt Eigenschaften von Materie im Gleichgewicht, (z.B. Gesetze der Thermodynamik)
- beschreibt nicht, wie das System dem GG zustrebt
- System von N-Teilchen, $N = O(10^{23})$ abgeschlossen $\rightarrow$ Energie ist Erhaltungsgröße
  - $3N$ kanonische Koordinaten $(q_1, ..., q_{3N}) \equiv \vec{q}$
  - $3N$ kanonische Koordinaten $(p_1, ..., p_{3N}) \equiv \vec{p}$
- kanonische Bewegungsgleichung:

$$\frac{\partial H(\vec{p},\vec{q})}{\partial p_i} = \dot{q}_i, \quad \frac{\partial H(\vec{p},\vec{q})}{\partial q_i} = -\dot{p}_i \tag{2.10}$$

- Phasenraum $(\vec{p},\vec{q})$ $6N$-Dimensionen

  $H(\vec{p},\vec{q}) = E \rightarrow (6N-1)dim$ "Hyperfläche"$\Rightarrow$ Bewegung läuft auf Fläche
  - Zeitentwicklung ist durch Gleichung 2.10 gegeben

Frage 2.2.1. Welche Mikrozustände $(\vec{p},\vec{q})$ treten mit welchen Wahrscheinlichkeiten auf?

Definition 2.2.2. Ensemble: große Anzahl identischer Systeme durch eine Wahrscheinlichkeitsdichte charakterisiert

$$\rho(\vec{p},\vec{q},t) \tag{2.11}$$

$$\int d^{3N}p\, d^{3N}q\, \rho(\vec{p},\vec{q},t) = 1 \tag{2.12}$$

$d^{3N}p\, d^{3N}q\, \rho(\vec{p},\vec{q},t)$: Anzahl der Systeme zum Zeitpunkt t in dem Volumen $d^{3N}p\, d^{3N}q$

Mittelwert einer physikalischen Größe O:

$$\overline{O} = \int d^{3N}p\, d^{3N}q\, O(\vec{p},\vec{q},t)\, \rho(\vec{p},\vec{q},t) \tag{2.13}$$

wobei $d^{3N}p\, d^{3N}q$ als $d\vec{p}\, d\vec{q}$ geschrieben werden kann.

(b) Liouville'scher-Satz

Zeitentwicklung von ρ:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \Big(\dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} + \dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \Big)$$
$$\vec{v} = (\dot{q}, \dot{p}) = \Big(\frac{\partial H}{\partial p}, -\frac{\partial H}{\partial q} \Big)$$
$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + div(\vec{v})$$

Zusammenhang 2.2.3. Liouville'scher Satz

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \Big(-\frac{H}{q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} + \frac{H}{p_i} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \Big) = 0 \tag{2.14}$$

Beweis 2.2.4. V sein beliebiges Volumen im Phasenraum, *#(Anzahl)* repräsentative Systeme, die pro Zeiteinheit das Volumen verlassen (Abnahmerate der Anzahl der repräsentativen Systeme). Es gilt $\partial V = \rho$.

$$\int d^{3N}p \, d^{3N}q \, \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\int_{\partial V = \rho} d\rho \, \vec{n} \quad \vec{v} \, \rho$$

-: Abnahme; $\vec{n}$: Normalenvektor auf Oberfläche; $d\rho\vec{n} = d\vec{F}$; $\vec{v}\rho$: Stromdichte

$$\Rightarrow \int_V d^{3N}p \, d^{3N}q \, \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}(\vec{v} \, \rho) = 0$$

da V beliebig gilt:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}(\vec{v}\rho) = 0$$
$$\vec{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial p_1}, ..., \frac{\partial}{\partial p_{3N}}, \frac{\partial}{\partial 1_1}, ..., \frac{\partial}{\partial q_{3N}} \right)$$
$$\vec{v} = (\dot{p}_1, ..., \dot{p}_{3N}, \dot{q}_1, ...\dot{q}_{3N})$$
$$\vec{\nabla}\vec{v} = \sum_{i=1}^{3N} = \left\{ \frac{\partial}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i \right\} = 0$$
$$\Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = \vec{v}\vec{\nabla}\rho = 0$$

Die Liouville'sche Gleichung kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \{H, \rho\} = 0 \tag{2.15}$$

Definition 2.2.5. Poissonklammern

$$\{H, A\} = \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial A}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial A}{\partial p_i} \right)$$

Liouvill'scher Operator:

$$L \cdot A = -i \{H, A\}$$

Bei der stationären Lösung der Liouville-Gleichung hängt ρ nur von der Energie von $\vec{p}$ und $\vec{q}$ ab.

$$\begin{aligned} \{H, \rho\} &= \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) \\ &= \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \rho}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) = 0 \\ \rho &= \rho(H(q_i, p_i)) \\ \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} &= 0 \end{aligned}$$

(c) Ergodenhypothese

Bisher: Ensemble, Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho \rightarrow$ Alternative: Zeitmittelwert

Zusammenhang 2.2.6.

Ensemble:

$$\text{Mittelwert } \overline{O}_E$$

Zeitmittelwert:

$$\overline{O}_t = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt\, O(\vec{p}(t), \vec{q}(t))$$

Ergodenhypothese:

$$\overline{O}_E = \overline{O}_t \tag{2.16}$$

Nur für wenige ideale Systeme bewiesen. Im Allgemeinen nicht wahr.

2.3 Quantenstatistik

(a) QM-System

Hamilton Operator H, $|\psi\rangle$ Wellenfunktion.
Schrödinger Gleichung:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = H|\psi\rangle$$

Eigenzustände:

$$\begin{aligned}
&|n\rangle; \quad H|n\rangle = E_n|n\rangle \\
&|n,t\rangle = e^{\frac{-i}{\hbar}E_n t}|n\rangle \\
&\langle n,n'\rangle = \delta_{n,n'}; \quad 1 = \sum |n\rangle\langle n| \\
&|\psi\rangle = \sum_n C_n|n\rangle; \quad |\psi,t\rangle = \sum_n C_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}|n\rangle
\end{aligned}$$

hierbei sind $C_n|n\rangle$ kohärente Überlagerungen.

Erwartungswerte von Operatoren im Zustand $|\psi\rangle$

$$\langle O\rangle = \langle\psi|O|\psi\rangle = \sum_{n,n'} C_n^* C_{n'}\langle n|O|n'\rangle \tag{2.17}$$

(b)

Bisher reine Zustände $|\psi\rangle$
Hier wichtig: Zustandsgemische
gemischte Zustände = inkohärente Mischung reiner Zustände $|\psi_\alpha\rangle$ in einem Ensemble identischer Quantensysteme.

w_α: Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Quantensystem im Zustand $|\psi_\alpha\rangle$ befindet.

$$w_\alpha \geq 0, \quad \sum_\alpha w_\alpha = 1$$

$\{|\psi_\alpha\rangle\}$ sind normiert, aber nicht notwendigerweise orthogonal *keine Basis.*

Erwartungswert von O in gemischten Zustand

$$\langle O\rangle = \sum_\alpha w_\alpha\langle\psi_\alpha|O|\psi_\alpha\rangle \tag{2.18}$$

Hierbei ist $\langle\psi_\alpha|O|\psi_\alpha\rangle$ das qm.-Mittel und $\sum_\alpha w_\alpha\xi$ das statistische Mittel.

Definition 2.3.1. Dichtematrix

$$\rho = \sum_{\alpha} w_\alpha |\psi_\alpha\rangle\langle\psi_\alpha| \tag{2.19}$$

Es gilt:

$$\langle O\rangle = Tr[\rho\, O] \quad \textit{Trace/Spur} \tag{2.20}$$

Beweis 2.3.2.

$$\begin{aligned}\langle O\rangle &= \sum_{\alpha,n} w_{\alpha\langle\psi_\alpha|O|n\rangle\langle n|\psi_\alpha\rangle} \\ &= \sum_{\alpha,n} \langle n|\psi_\alpha\rangle w_\alpha \langle\psi_\alpha|O|n\rangle\end{aligned}$$

→Summe über Diagonalelemente

$$\begin{aligned}&= \sum_{n} \langle n|\rho\, O|n\rangle \\ &= Tr[\rho\, O]\end{aligned}$$

(c) Eigenschaften von ρ

(i) im Allgemeinen ist ρ nicht diagonal

$$\begin{aligned}|\psi_\alpha\rangle &= \sum_n C_n^{(\alpha)} |n\rangle \\ \Rightarrow \rho &= \sum_{\alpha,n,n'} w_\alpha C_n^{(\alpha)} \left(C_{n'}^{(\alpha)}\right)^* |n\rangle\langle n'| = \sum_{n,n'} \rho_{n,n'} |n\rangle\langle n'|\end{aligned}$$

mit

$$\rho_{n,n'} = \sum_{\alpha} w_\alpha C_n^{(\alpha)} \left(C_{n'}^{(\alpha)}\right)^*$$

(ii) $\rho_{n,n'} = \rho_{n',n} \Rightarrow \rho = \rho^\dagger$, $\quad \rho$ ist hermitesch konjugiert

(iii) $Tr[\rho] = 1$

Beweis 2.3.3.

$$\sum_m \langle m| \sum_{n,n'} |n\rangle \rho_{n,n'} \langle n'|m\rangle$$

mit

$$\begin{aligned}
&\langle m| \sum_{n,n'} |n\rangle = \delta_{nm} \\
&\langle n'|m\rangle = \delta_{n'm} \\
=&\sum_{m,\alpha} w_\alpha \left(C_m^{(\alpha)}\right) \left(C_m^{(\alpha)}\right)^* \\
=&\sum_\alpha w_\alpha \sum_m \left|C_m^{(\alpha)}\right|^2 = 1
\end{aligned}$$

,da

$$\sum_m \left|C_m^{(\alpha)}\right|^2 = 1 \leftarrow \langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle = 1$$

(iv) $\langle \psi|\rho|\psi\rangle \geq 0$

(v) $\rho = \rho^\dagger \Rightarrow$ Es existiert eine Basis $\{|\psi_m\rangle\}$ in der ρ diagonal ist.

$$\rho = \sum_\beta w_\beta |\psi_\beta\rangle\langle\psi_\beta| \tag{2.21}$$

(vi) ρ für reine Zustände

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$$

für $\langle\psi|$ normiert:

$$\rho^2 = \rho = P_{|\psi\rangle} \quad \textit{Projektor}$$

nach Diagonalisierung:

$$\rho = \begin{pmatrix} \ddots & & \cdots & & 0 \\ & 0 & & & \\ \vdots & & 1 & & \vdots \\ & & & 0 & \\ 0 & & \cdots & & \ddots \end{pmatrix}$$

ρ für gemischte Zustände $\rho^2 \neq \rho$ nach diag.:

$$\rho = \begin{pmatrix} w_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & w_2 & \vdots \\ 0 & \cdots & \ddots \end{pmatrix}$$

(vii) Zeitentwicklung von ρ

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = i\hbar \sum_\beta w_\beta \left[(\frac{\partial}{\partial t}|\psi_\beta\rangle)\langle\psi_\beta| + |\psi_\beta\rangle(\frac{\partial}{\partial t}\langle\psi_\beta|) \right] = [H, \rho]\,,$$

da:

$$\frac{\partial}{\partial t}|\psi_\beta\rangle = H|\psi_\beta\rangle; \quad \frac{\partial}{\partial t}\langle\psi_\beta| = -\langle\psi_\beta|H$$

Zusammenhang 2.3.4. von Neumann-Gleichung
Quantenmechanische Version von Liouville-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho] \tag{2.22}$$

stationäre Lösungen (Dichtematrix ist in den Eigenzuständen von H diagonal)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \Rightarrow [H, \rho] = 0$$

(viii) Erwartungswerte im S-Bild und H-Bild:

$$\langle O \rangle = Tr[\rho_S\, O_S]$$

mit Zyklischer Trace: $Tr[abc] = Tr[cab]$

$$= Tr\left[e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} \rho_H e^{\frac{i}{\hbar}Ht} e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} O_H e^{\frac{i}{\hbar}Ht} \right] = Tr[\rho_H\, O_H]$$

Beispiel 2.3.5. Gemisch aus Spin-$\frac{1}{2}$-Teilchen

$$
\begin{aligned}
&50\%|+\rangle \\
&50\%|-\rangle \\
\rho &= \frac{1}{2}|+\rangle\langle+|+\frac{1}{2}|-\rangle\langle-| \\
\rho^2 &= \frac{1}{4}\left[\Big(|+\rangle\langle+|+|-\rangle\langle-|\Big)\Big(|+\rangle\langle+|+|-\rangle\langle-|\Big)\right] \\
&= \frac{1}{2}\rho \neq \rho
\end{aligned}
$$

$\Rightarrow$ kein reiner Zustand

(d) klassischer Grenzfall

aus 2a) Mittelwert einer physikalischen Größe O:

$$\overline{O} = \int d^{3N}p\, d^{3N}q\, O(\vec{p},\vec{q},t)\, \rho_{klass}(\vec{p},\vec{q},t) \tag{2.23}$$

Ziel 2.3.6. Betrachte klass. Grenzfall von $\langle O\rangle = Tr[\rho\, O]$ und erhalte Zusammenhang zwischen ρ und ρ_{klass}

Beispiel 2.3.7. Betrachte BOLTZMANN-Gas
freie Teilchen im Kasten mit Kantenlängen L_x, L_y, L_z (periodische Randbedingungen).

Einteilchenzustand:

$$(p_x,p_y,p_z) = \left(\frac{2\pi\hbar}{L_x}n_x, \frac{2\pi\hbar}{L_y}n_y, \frac{2\pi\hbar}{L_z}n_z\right)$$

$n_{x,y,z} = 1,2,\ldots$

1. Teilchen:

$$Tr[\rho\, O] = \sum_{p_{x,y,z}} \langle\vec{p}|\rho\, O|\vec{p}\rangle$$

$$\sum_{p_{x,y,z}} \overset{\left(\frac{\Delta p_i}{\frac{2\pi\hbar}{L_i}}\right)}{\rightarrow} L_xL_yL_z \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}$$

Beispiel 2.3.8. N identische Teilchen, Faktor $\frac{1}{N!}$ wg. Ununterscheidbarkeit der Teilchen ("Gibbs'sches Paradoxon")

$$\begin{aligned}\langle O\rangle &\to \int \frac{d^{3N}p\, d^{3N}q}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{1}{N!}\rho \cdot O \\ &\stackrel{!}{=} \int d^{3N}p\, d^{3N}q\, \rho_{klass} \cdot O\end{aligned}$$

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}N!}\rho \leftrightarrow \rho_{klass} \tag{2.24}$$

später Normierung von Integral $\to$ ideales Gas

2.4 Mikrokanonisches Ensemble

(a)

Betrachte abgeschlossenes System im GG, Energie E ist Erhaltungsgröße

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle$$
$$\rho = \sum_n w_n |n\rangle\langle n| \quad \textit{diagonal}$$

Erfahrung: makroskopische messbare Größen $(T, P, \dots)$ streben gegen zeitlich konstante Werte

Postulat 2.4.1.

$$w_n = \begin{cases} const. & \text{, für } E < E_n < E + \Delta \\ 0 & \text{, sonst} \end{cases} \tag{2.25}$$

Ein abgeschlossenes System im Gleichgewicht ist gleich wahrscheinlich in jedem seiner Mikrozustände.

(b)

Beispiel 2.4.2.

(i) N Würfel; es gibt 6^N mögliche Resultate, jedes ist gleich wahrscheinlich mit Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{6^N}$

(ii) Spin Einstellungen von 4 Elektronen im Magnetfeld
Energie im Mikrozustand:

$$E_n = 2\mu_B B \sum_{z=1}^{4} S_{z_i} \quad S_{z_i} = \pm 1/2$$

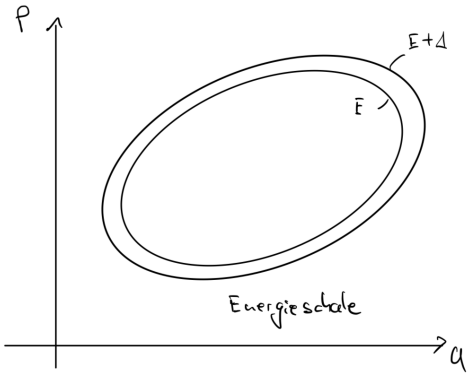
Im Gleichgewicht sei Energie $E = 2\mu_B B$
$\Rightarrow$ Es gibt 4 mögliche Mikrozustände:

$$\{(\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow), (\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow), (\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow), (\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow)\} \tag{2.26}$$

$$\text{Postulat} \rightarrow w_n = \begin{cases} \frac{1}{4} & \text{, für } n \text{ aus Gleichung 2.26} \\ 0 & \text{, sonst} \end{cases}$$

(c) Bestimmung von „const.“

- Im GG $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \rightarrow [H, \rho] = 0$
- isoliertes System N, V fest: Energie $[E, E + \Delta]$, $\quad \Delta$ klein
- Phasenraum wird aufgespannt durch $E \leq H(q, p) \leq E + \Delta$, alle Punkte sind gleich wahrscheinlich (vgl. Postulat)



Definition 2.4.3. Dichtematrix kann geschrieben als

$$w_n = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)\Delta} & , E \leq E_n \leq E + \Delta \\ 0 & , \text{sonst} \end{cases}$$

$\Omega(E)\Delta$: Volumen der Energieschale
$\Omega(E)$: Oberfläche der Energieschale

- Limes $\Delta \rightarrow 0$

$$\Rightarrow \rho = \frac{1}{\Omega(E)} \delta(E - H(\vec{p}, \vec{q}))$$
$$\Omega(E) = Tr[\delta(E - H(\vec{p}, \vec{q}))]$$

notwendig, damit ρ richtig normiert ist: $Tr[\rho] = 1$

$$\Omega(E) = Tr[\delta(E - H)] = \int \frac{d^{3N}p\, d^{3N}q}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{1}{N!} \delta(E - H)$$

- Volumen innerhalb der Energieschale

$$\overline{\Omega}(E) = \int \frac{d^{3N}p\, d^{3N}q}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{1}{N!} \Theta(E - H)$$
$$\Omega(E) = \frac{d\overline{\Omega}(E)}{dE}$$

(d) ideales Gas

Annahme 2.4.4. N Atome, keine WW

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p_i}^2}{2m} + V_{wand} \quad V_{wand} \equiv V$$

$$\Omega(E) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int d^3x_1 \dots d^3x_N \int d^3p_1 \dots d^3p_N \delta\left(E - \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p_i}^2}{2m}\right)$$

Integration nur innerhalb des Volumens $\Rightarrow V_{wand} = 0|_{r<V}$

$$\int d^3x_1 \dots d^3x_N \to V^N$$
$$\int d^3p_1 \dots d^3p_N = \int d\Omega_{3N} \int dp p^{3N-1}; \quad p = \sqrt{\sum_i \vec{p_i}^2}$$

Verwende: $d = dim$

$$\int d\Omega_d = \frac{(2\pi)^{d/2}}{\Gamma(d/2)}$$

Γ : Gamma Funktion $\Gamma(n) = (n-1)!$

$$\int dp p^{3N-1} \delta(E - \frac{p^2}{2m}) = \sqrt{2m} \frac{1}{2\sqrt{E}} (2mE)^{\frac{3N-1}{2}}$$

, da $p = \sqrt{2mE}, dp = \sqrt{2m}\frac{dE}{2\sqrt{E}}$

$$\Omega(E) = \left(\frac{V}{N}\right)^N \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \left(\frac{4\pi mE}{3N}\right)^{3N/2} e^{5N/2} \frac{1}{E} \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{1}{N}$$

Für große N nach Anwendung der Stirling-Formel: $N! = N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N} = \sqrt{2\pi n} \cdot (\frac{n}{e})^n$

Berechnung von $\overline{\Omega}(E)$ analog:

$$\overline{\Omega}(E) = \left(\frac{V}{N}\right)^N \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \left(\frac{4\pi m E}{3N}\right)^{3N/2} e^{5N/2} \frac{1}{E} \dots$$

$$\log(\Omega(E)) = \log(\overline{\Omega}(E)) + O(\log(N))$$

2.5 Entropie

Definition 2.5.1. (Mikrokanonisches Ensemble)

$$S = k \log(\Omega\Delta) \tag{2.27}$$

k zunächst beliebige Konstante (später Thermodynamik: $k = k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{1}{K}$)

Zeige: S besitzt die Eigenschaft der Entropie der Thermodynamik

(i) Additivität

$$w_n = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)\Delta} & , E \leq E_n \leq E + \Delta \\ 0 & , \text{sonst} \end{cases}$$

$$\sum_n w_n = 1; \quad E < E_n < E + \Delta; \quad \log(w_n) = -\log(\Omega\Delta)$$
$$\Rightarrow S = k \log(\Omega\Delta) = -k \sum_n w_n \log(w_n)$$

Annahme 2.5.2. 2 Teilsysteme: Box mit 2 getrennten Systemen $w_n^{(A)}$ und $w_m^{(B)}$. Gesamtsystem $w_{nm}^{(A+B)} = w_n^{(A)} \cdot w_m^{(B)}$

$$S_{A+B} = -k \sum_{n,m} w_n^{(A)} w_m^{(B)} \log\left(w_n^{(A)} w_m^{(B)}\right)$$

$w_i^{(X)}$ ist normiert mit $\sum_i w_i^{(X)} = 1$

$$= -k \left(\sum_n w_n^{(A)} \log(w_n^{(A)}) + \sum_m w_m^{(B)} \log(w_m^{(B)}) \right)$$
$$= S_A + S_B$$

(ii) $S \geq$, da $0 < w_n < 1$

(iii) reiner Zustand $w_n = \delta_{nn_0} \Rightarrow S = 0$

(iv) Zusammenhang mit Dichtematrix

Annahme 2.5.3. Es wird behauptet

$$S = -kTr[\rho \log(\rho)] \tag{2.28}$$

$$\begin{aligned} S &= -kTr[\rho \log(\rho)] \\ &= -k \sum_m \langle m|\Sigma_k w_k|k\rangle\langle k|\log(\Sigma_l w_l|l\rangle\langle l|)|m\rangle \\ &= -k \sum_m w_m \langle m|\log(\Sigma_l w_l|l\rangle\langle l|)|m\rangle \end{aligned}$$

Basis $\rightarrow$

$$= -k \sum_m w_m \log(w_m)$$

2.6 Nochmal Mikrokanonisches Ensemble

(a) zu Postulat 2.4.1

Zeige, dass aus der Forderung, dass S maximal ist das Postulat 2.4.1 folgt. Suche das Maximum von S unter der Nebenbedingung, dass $\Sigma_n w_n = 1$

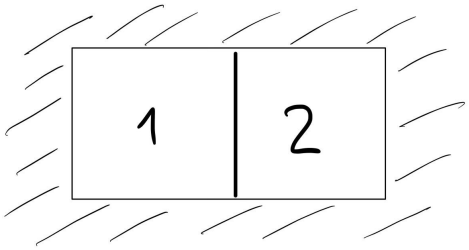
$$\tilde{S} = S + \lambda(\Sigma_n w_n = 1)$$

verwende LAGRANGE-Multiplikatoren

$$S = -k \sum_n w_n \log(w_n)$$
$$\frac{\partial \tilde{S}}{\partial w_n} = -k\left(\log(w_n) + 1\right) + \lambda = 0$$

$\rightarrow k = const.$; $\lambda = const.$ $\quad \Rightarrow w_n$ müssen *const.* sein

(b) Temperatur



Betrachte isoliertes System, dass aus 2 Teilsystemen besteht:

$$\rho = \frac{1}{\Omega_{1,2}(E)} \delta(H_1 + H_2 - E); \quad E = E_1 + E_2 \tag{2.29}$$

$w(E_1)$: Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, dass Teilchensystem 1 die Energie E_1 besitzt.

$$F(\vec{x}:) \quad w_F(f) = \langle \delta(F(\vec{x}) - f) \rangle$$
$$x_1, x_2 \hat{=} H_1, H_2$$
$$F(H_1, H_2) = H_1 \rightarrow f \hat{=} E_1$$

$$w(E_1) = \langle \delta(H_1 - E_1) \rangle$$
$$= \int \frac{d^{3N}p_1\, d^{3N}q_1}{(2\pi\hbar)^{3N} N_1!} \cdot \frac{d^{3N}p_2\, d^{3N}q_2}{(2\pi\hbar)^{3N} N_2!} \frac{1}{\Omega_{1,2}} \delta(H_1 + H_2 - E)\delta(H_1 - E)$$

mit $\frac{1}{\Omega}\delta(X) = \rho_x$ und $\delta(H_1 + H_2 - E) = \delta(H_2 - E_2)$ bildet sich aus dem Integral:

$$= \frac{\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)}{\Omega_{1,2}(E)}$$

Wahrscheinlichkeits-Wert für E_1 : $\quad \frac{dw(W_1)}{dE_1} \stackrel{!}{=} 0$

$$\Leftrightarrow \Omega_1'(E_1)\Omega_2(E_2) - \Omega_1(E_1)\Omega_2'(E_2)\big|_{E_1=E_2} = 0$$
$$\frac{\partial S}{\partial E} = k \cdot \frac{\Omega'(E)}{\Omega(E)}$$
$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial E_1} S_1(E_1) = \frac{\partial}{\partial E_2} S_2(E_2), \quad E_1 = \overline{E}_1; E_2 = E - E_1$$

Definition 2.6.1. Temperatur

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(E)}{\partial E} \tag{2.30}$$

$\Rightarrow$ In der wahrscheinlichsten Konfiguration sind die Temperaturen der beiden Teilsysteme gleich

(c) Zusammenhang mit der Thermodynamik

(ideales Gas aus 2.4 (d))

$$S = k \log(\Omega dE) = k \log(\Omega) + O(\log(N))$$

, da $\Omega dE = \overline{\Omega}$

$$= kN \log\left[\frac{V}{N}\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\left(\frac{4\pi m E}{3N}\right)^{3/2} e^{5/2}\right] + O(\log(N))$$
$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = k \cdot N \cdot \frac{3}{2}\frac{E^{1/2}}{E^{3/2}}$$

Zusammenhang 2.6.2. kanonische Zustandsgleichung Durch Umformung nach E folgt:

$$\Rightarrow E = \frac{3}{2}kNT \tag{2.31}$$

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = k \cdot N \cdot \frac{1}{V}$$

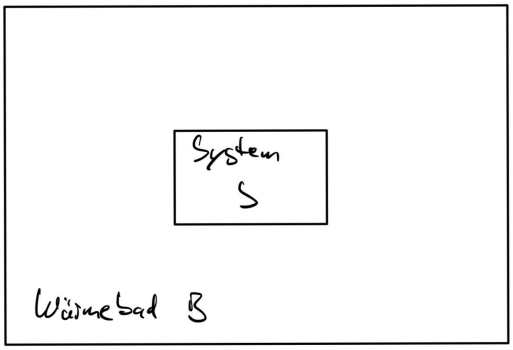
Zusammenhang 2.6.3. thermische Zustandsgleichung

$$pV = k \cdot N \cdot T \tag{2.32}$$

2.7 kanonisches Ensemble

(a)

Ein kanonisches Ensemble ist ein System im Kontakt mit einem Wärmereservoir. E ist keine Erhaltungsgröße aber $T = const.$ (nur System S).



Ziel 2.7.1. Berechne die Wahrscheinlichkeit w_S, dass das System S die Energie E_S hat.

(b) Herleitung aus dem mikrokanonischen Ensemble

- Gesamtsystem = „Wärmebad“ + „System“ ist abgeschlossen
- Annahme: $E_S << E$, Gesamtenergie const.
- $\Omega(E)$: # Zustände in Gesamtsystem, alle gleich wahrscheinlich
- Falls System S im Mikrozustand r, Energie E_S

$\rightarrow$ nur noch $\Omega_B(E - E_S)$ mögliche Zustände für das Gesamtsystem; alle gleich wahrscheinlich

$\rightarrow$ Wahrscheinlichkeit unter $\Omega(E)$ einer der $\Omega_B(E - E_S)$-Zustände zu finden:

$$w_S = \frac{\Omega_B(E - E_S)}{\Omega(E)} \rightarrow \text{Wahrscheinlichkeit, dass } S \text{ Energie } E_s \text{ hat} \tag{2.33}$$

- Wegen $E_S << E$: entwickle $\log(\Omega_B(E - E_S))$

$$log(\Omega_B(E - E_S)) = \log(\Omega_B(E)) - \frac{\partial \log(\Omega_B(E))}{\partial E} \cdot E_S + O\left(\frac{E_S^2}{E^2}\right) \tag{2.34}$$

$$\left.\begin{array}{ll} S_B & = k \log(\Omega_B) \\ \frac{\partial S_B}{\partial E} & = \frac{1}{T} \end{array}\right\} \Rightarrow \frac{\partial \log(\Omega_B)}{\partial E} = \frac{1}{kT} = \beta \tag{2.35}$$

$$k\log(w_S) = k\log(\Omega_B(E - E_S)) - k\log(\Omega(E)) \tag{2.36}$$

$$= \log(\Omega_B(E)) - \frac{\partial \log(\Omega_B(E))}{\partial E} \cdot E_S - S_{Gesamt}(E) \tag{2.37}$$

$$= S_B(E) - E_s \cdot \frac{\partial S_B(E)}{\partial E} - S_{Gesamt}(E) \tag{2.38}$$

mit $\cdot \frac{\partial S_B(E)}{\partial E} = \frac{1}{T}$ und $S_B(E) = const, S_{Gesamt}(E) = const.$:

$$k\log(w_S) = const. - \frac{E_S}{T} \tag{2.39}$$

$$\Rightarrow w_S = \frac{1}{\Omega}\exp\{\log(\Omega_B(E)) \cdot \beta E_S\} = \frac{1}{Z}\exp(-\beta E_S) \tag{2.40}$$

mit BOLTZMANN-Faktor $\exp(-\beta E_S)$

Definition 2.7.2.

$$Z = \sum_S \exp[-\beta E_S] \equiv Z_k \tag{2.41}$$

kanonische Zustandssumme des kanonischen Ensembles *GIBBS-Ensemble*

Definition 2.7.3. kanonische Dichtematrix

$$\rho_k = \sum_n w_n |n\rangle\langle n| = \frac{1}{Z_k}\sum_n e^{-\beta E_n}|n\rangle\langle n| \tag{2.42}$$

$$= \frac{1}{Z_k} e^{-\beta H_k} \tag{2.43}$$

$$Z_k = Tr[e^{-\beta H_k}] \tag{2.44}$$

(c) Herleitung über maximale Entropie

Maximale S unter Nebenbedinungen:

- $\sum_n w_n = 1$
- $\langle E\rangle = \sum_n E_n w_n$

$$\tilde{S} = -k\sum_n w_n \log(w_n) - \lambda(\Sigma_n w_n - 1) - \eta(\Sigma_n w_n E_n - \langle E\rangle)$$

λ, η : LAGRANGE- Multiplikatoren

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \tilde{S}}{\partial w_m} &= -k(\log w_n + 1) - \lambda - \eta E_m \stackrel{!}{=} 0 \\
\Rightarrow w_m &= \exp\left[-\frac{\lambda}{k} - 1\right] \exp\left[-\frac{\eta}{k} E_n\right] \\
\exp\left[-\frac{\lambda}{k} - 1\right] &= const. = \frac{1}{Z_k}, \quad \beta = \frac{\eta}{k} \\
w_m &= \frac{1}{Z_k} \cdot e^{-\beta E_n}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S_k &= -kTr[\rho_k \log(\rho_k)] \\
&= -k \sum_m \langle m|\Sigma_n w_n |n\rangle\langle n|(-\log(Z_k) - \beta H_k)\,|m\rangle
\end{aligned}$$

$(-\log(Z_k) - \beta H_k) = \log(\rho_k), \quad \langle m|n\langle = \delta_{m,n}$

$$\begin{aligned}
&= -k \sum_m w_m \left(-\log\left(Z_k\right) - \beta E_m\right) \\
&= -k \sum_m w_m \log(w_m)
\end{aligned}$$

(d) Zusammenhang mit Thermodynamik

$$\left.\begin{array}{rl} S & = -k \sum_n w_n \log\left(w_n\right) \\ \log\left(w_n\right) & = -\log\left(Z_k\right) - \beta E_n \end{array}\right\} \begin{array}{rl} S & = k \sum_n w_n \left(\log\left(Z_k\right) + \beta E_n\right) \\ & = k \log\left(Z_k\right) + k\langle E\rangle\beta, \quad \langle E\rangle \hat{=} U \end{array}$$

$$\begin{aligned}
U &= \frac{1}{Z_k} \sum_n E_n e^{-\beta E_n} \Rightarrow U = -\frac{\partial \log\left(Z_k\right)}{\partial \beta} \\
\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} &= k\beta + k_n \frac{\partial \beta}{\partial U} + k \frac{\partial \log\left(Z_k\right)}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial U} = k\beta \stackrel{!}{=} \frac{1}{T}
\end{aligned}$$

Definition 2.7.4.

$$\beta = \frac{1}{kT} \tag{2.45}$$

Freie Energie F:

$$U - TS = -kT \log\left(Z_k\right) \equiv F \tag{2.46}$$

Zusammenhang 2.7.5.

$$Z_k = \sum_n e^{-\beta E_n}$$
$$\frac{\partial Z_k}{\partial \beta} = -\sum_n E_n e^{-\beta E_n}$$
$$\frac{\partial \log(Z_k)}{\partial \beta} = \frac{1}{Z_k}\frac{\partial Z_k}{\partial \beta} = -U$$

Energieschwankung

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \tag{2.47}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial U}{\partial \beta} = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \log(Z_k) = \frac{\partial}{\partial \beta}\left(\frac{1}{Z_k}\frac{\partial Z_k}{\partial \beta}\right) = \frac{1}{Z_k^2}\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2 - \frac{1}{Z_k}\frac{\partial^2 Z_k}{\partial \beta^2} \\
\left| \begin{array}{ll} \frac{\partial Z_k}{\partial \beta} & = -\langle E \rangle \cdot Z_k \\ \frac{\partial^2 Z_k}{\partial \beta^2} & = \sum_n E_n^2 e^{-\beta E_n} = Z_k \cdot \langle E^2 \rangle \end{array} \right. \\
= \langle E \rangle^2 - \langle E^2 \rangle
\end{aligned}$$

Definition 2.7.6.

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T} = kT^2 C_\nu \tag{2.48}$$

C_ν : **spezifische Wärmekapazität**

Zusammenhang 2.7.7. relative Fluktuation der Energie

- $C_\nu \sim N$
- $U \sim N$

$$\Rightarrow \frac{\sqrt{\langle (\Delta E)^2 \rangle}}{\langle E \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \to 0, \quad \text{für } N \to \infty$$

Die relative Fluktuation der Energie geht 0 für $N \to \infty$. Das mikrokanonische Ensemble und das kanonische Ensemble sind im thermodynamischen Limes ($N \to \infty$) gleich.

Bemerkung: Falls Z_k bekannt ist, können alle anderen Größen ($\langle E \rangle, F, C_\nu \dots$) daraus berechnen.

Zusammenhang 2.7.8.
Mikrokanonisches Ensemble

$$S = k \log(\Omega) \to \frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial e} \to E = \frac{3}{2} NkT$$
$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} \to pV = kNT$$

Kanonisches Ensemble:

$$Z_k = \sum_n \exp(-\beta E_n)$$
$$F = -kT \log(Z_k)$$
$$w_n = \frac{1}{Z_k} e^{-\beta E_n}$$

(e) Teilchen mit HAMILTON-Operator

Beispiel 2.7.9. Hamilton Operator:

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{x}) \tag{2.49}$$

$$w_n \hat{=} w(\vec{x}, \vec{p})$$
$$w(\vec{x}, \vec{p}) d^3x\, d^3p = \frac{1}{Z_k} \exp\left[-\beta \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{x})\right)\right] d^3x\, d^3p$$

Integration über d^3x:

$$\Rightarrow w(\vec{p}) d^3p = \frac{1}{\tilde{Z}_k} \exp\left[-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}\right] d^3p$$
$$\int d\Omega \Rightarrow w(p) = \frac{4\pi p^2}{\tilde{Z}_k} \exp\left[-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}\right] dp$$

Definition 2.7.10.

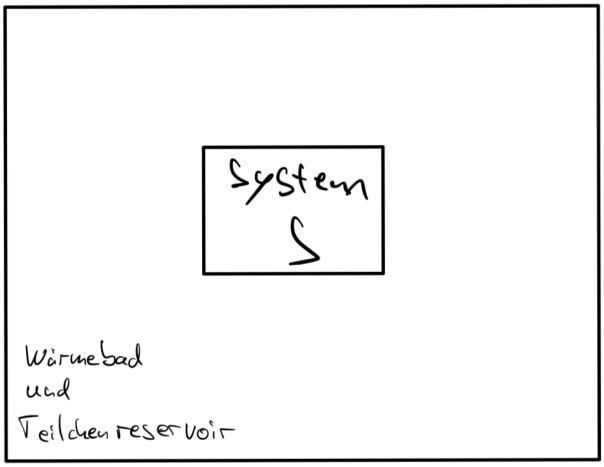
$$w(p) = \frac{4\pi p^2}{\tilde{Z}_k} \exp\left[-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}\right] dp \tag{2.50}$$

MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung, statistische Verteilung der $|\vec{v}|$ der Atome in einem idealen Gas.

2.8 Großkanonisches Ensemble

(a)

Ein Großkanonisches Ensemble ist ein System in Kontakt mit einem Wärme- und Teilchenreservoir.



Ziel 2.8.1. Formel für die Zustandssumme Z und w_n

(b) Herleitung über maximale Entropie

Maximale S unter Nebenbedingungen:

- $\sum_n w_n = 1$
- $\sum_n w_n E_n = U$
- $\sum_n w_n N_n = N$, mittlere Teilchenzahl

Verwende das Verfahren der LAGRANGE-Multiplikatoren, um die Entropie unter Beachtung der Nebenbedingungen zu maximieren.

$$\tilde{S} = -k\Sigma_n w_n \log(w_n) - \lambda(\Sigma_n w_n - 1) - \eta(\Sigma_n w_n E_n - U) - \rho(\Sigma_n w_n N_n - N)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \tilde{S}}{\partial w_m} = -k\left(\log\left(w_m\right) + 1\right) - \lambda - \eta E_m - \rho N_m \stackrel{!}{=} 0$$

$$\Rightarrow w_m = \exp\left[-\frac{\lambda}{k} - 1\right] \exp\left[-\frac{\eta E_m + \rho N_m}{k}\right]$$

mit $\frac{\eta}{k} = \beta$ und $\frac{\rho}{k} = -\beta\mu$

$$\Rightarrow w_m = \frac{1}{Z_G} \exp\left[-\beta(E_m - \mu N_m)\right]$$

Zusammenhang 2.8.2. Großkanonische Zustandssumme:

$$Z_G \text{ aus } \sum_n w_n = 1$$

$$Z_G = \sum_n \exp\left(-\beta(E_n - \mu N_n)\right) \tag{2.51}$$

(c) Verbindung mit der Thermodynamik

$$\begin{aligned}
U &= \frac{1}{Z_G}\sum_n E_n \exp\left[-\beta(E_n - \mu N_n)\right] \\
N &= \frac{1}{Z_G}\sum_n N_n \exp\left[-\beta(E_n - \mu N_n)\right] \\
\log(w_n) &= -\log(Z_G) - \beta(E_n - \mu N_n) \\
S &= -k\sum_n w_n \log(w_n) = k\log(Z_G) + k\beta(U - \mu N)
\end{aligned}$$

Zusammenhang 2.8.3.

$$\left.\begin{array}{ll} U & = U(\beta,\mu) \\ N & = N(\beta,\mu) \end{array}\right\} \Rightarrow \begin{array}{ll} \mu & = \mu(U,N) \\ \beta & = \beta(U,N) \end{array}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} &= k\frac{\partial \log(Z_G)}{\partial \beta}\frac{\partial \beta}{\partial U} + k\frac{\partial \log(Z_G)}{\partial \mu}\frac{\partial \mu}{\partial U} + k\beta + k\frac{\partial \beta}{\partial U}(U - \mu N) - k\beta N\frac{\partial \mu}{\partial U} \\
&\left|\begin{array}{ll} \frac{\partial \log(Z_G)}{\partial \beta} & = \frac{1}{Z_G}\frac{\partial Z_G}{\partial \beta} = -(U - \mu N) \\ \frac{\partial \log(Z_G)}{\partial \mu} & = \beta N \end{array}\right. \\
&= k\beta \overset{!}{=} \frac{1}{T} \Rightarrow \beta = \frac{1}{kT}
\end{aligned}$$

analog:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,U} &= k\frac{\partial \log(Z_G)}{\partial \beta}\frac{\partial \beta}{\partial N} + k\frac{\partial \log(Z_G)}{\partial \mu}\frac{\partial \mu}{\partial N} - k\beta\mu + k\frac{\partial \beta}{\partial N}(U - \mu N) - k\beta N\frac{\partial \mu}{\partial N} \\
&= -k\beta\mu \overset{!}{=} -\frac{\mu}{T}, \quad \mu: \ \textit{chemisches Potential}
\end{aligned}$$

LAGRANGE-Parameter μ ist in der Tat das chemische Potential der Thermodynamik.

Großkanonisches Potential

$$\begin{aligned}\Omega = \Omega(T, V, \mu) &= U - TS - \mu N \\ &= -kT \log(Z_G)\end{aligned}$$

Ω hier nicht Ω des kanonischen Ensembles (weirde Namensgebung, man kennt es).

2.9 Zusammenfassung

Angepasst nach statistische Physik-SCHWABL:

Ensemble	mikrokanon.	kanon.	Großkanon.
physik. Situation	isoliert	Energieaustausch	Energie- und Teilchenaustausch
Dichtematrix	$\frac{1}{\Omega}\delta(H-E)$	$\frac{1}{Z_k} \cdot e^{-\frac{H}{kT}}$	$\frac{1}{Z_G} \cdot e^{-(H-\mu N)/kT}$
Zustandssumme	$\Omega = Tr[\delta(H-E)]$	$Z_k = Tr[e^{-\frac{H}{kT}}]$	$Z_G = Tr[e^{-(H-\mu N)/kT}]$
unabh. Variablen	$E \equiv U, V, N$	T, V, N	T, V, μ
Thermodyn. Funktion	$S = k \log(\Omega)$	$F = -kT \log(Z_k)$	$\Omega = -kT \log(Z_G)$

3 Ideale Systeme

- Thermodynamische Eigenschaften aus Quantenstatistik
- keine Wechselwirkung

3.1 Spin Modell

(a) Modell

Annahme 3.1.1. N Spin-$\frac{1}{2}$-Teilchen, Masse m, Ladung $q = -e$, $g = 2$, (e^-) im Magnetfeld.

- keine WW untereinander (betrachte nur Spin-Freiheitsgrade)

$\rightarrow$ Modell für mag. Eigenschaften eines Kristalls mit ungepaarten e^- pro Atom; $l = 0$

- Magnetisches Moment:

$$\begin{aligned} \vec{\mu} &= -2\mu_B \vec{s} \\ \mu_B &= \frac{e\hbar}{2mc}, \quad \textit{Bohrsches Magneton} \\ \vec{B} &= B\vec{e}_z \end{aligned}$$

- Energie eines magnetischen Moments: $\quad s_z = \pm\frac{1}{2}$

$$\mathcal{E} = -\vec{\mu}\vec{B} = 2\mu_B B s_z = \pm\mu_B B$$

(b) kanonisches Ensemble

$$
\begin{aligned}
Z &= \sum_n \exp\left[-\beta E_n\right] \quad \textit{Summe über alle Konfigurationen } \{S_{Z_1}, S_{Z_2}, \dots S_{Z_\nu}\} \\
&\left| E_n = \sum_{\mu=1}^{N} 2\mu_B B s_{z,\nu} \right. \\
&= \sum \exp\left[-\beta \Sigma_{\nu=1}^{N} 2\mu_B B s_{z,\nu}\right] \\
&= \sum_{s_{Z,1}=\pm\frac{1}{2}} \cdots \sum_{s_{Z,N}=\pm\frac{1}{2}} \exp\left[-\beta 2\mu_B B s_{Z,1}\right] \dots \exp\left[-\beta 2\mu_B B s_{Z,N}\right] \\
&= (Z_1)^N = Z(T,B)
\end{aligned}
$$

mit

$$
Z_1 = \sum_{s_z=\pm\frac{1}{2}} \exp\left[-2\mu_B B s_z\right] = 2\cosh\left(\beta\mu_B B\right), \quad \beta = \frac{1}{kT}
$$

Wahrscheinlichkeit für parallele (+) oder antiparallele (-) Einstellung des Magnetischen Moments relativ zum Magnetfeld:

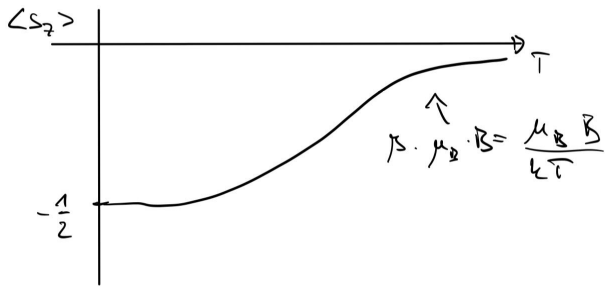
(+) $\vec{\mu}$ in $(+)_z-$Richtung $\rightarrow s_z = -\frac{1}{2}$

(−) $\vec{\mu}$ in $(-)_z-$Richtung $\rightarrow s_z = +\frac{1}{2}$

$$
W_\pm = \frac{\exp\left(\pm\beta\mu_B B\right)}{2\cosh\left(\beta\mu_B B\right)}, \quad W_+ + W_- = 1 \tag{3.1}
$$

$W_+ \geq \frac{1}{2}$ da Spin in $(-)_z-$Richtung $\rightarrow$ Energie wird abgelenkt.
Mittlerer Spin:

$$
\langle s_z \rangle = \frac{1}{2} W_- + (-\frac{1}{2}) W_+ = -\frac{1}{2}\frac{\sinh\left(\beta\mu_B B\right)}{\cosh\left(\beta\mu_B B\right)} = -\frac{1}{2}\tanh\left(\beta\mu_B B\right) \tag{3.2}
$$



(c) Thermodynamik

- Freie Energie:

$$F(T,B,N) = -kT\log(Z) = -kTN\log(2\cosh(\beta\mu_B B))$$

- Entropie:

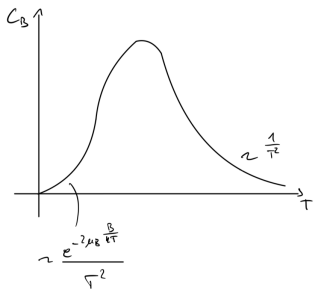
$$\begin{aligned} S = -\frac{\partial F}{\partial T} &= Nk\log(2\cosh(\beta\mu_B B)) + NkT\tanh(\beta\mu_B B)\left(-\frac{\mu_B B}{T^2 k}\right) \\ &= Nk\left[\log(2\cosh(\beta\mu_B B)) - \frac{\mu_B B}{kT}\tanh(\beta\mu_B B)\right] \end{aligned}$$

- Wärmekapazität

$$\begin{aligned} C &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) = \left(\frac{\partial(F+TS)}{\partial T}\right) = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) \\ C_B &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)\Big|_{B=const.} \\ &= TNk\left[\tanh(\beta\mu_B B)\frac{\mu_B B}{(-T^2)k} + \frac{\mu_B B}{T^2 k}\tanh(\dots) - \beta\mu_B B\frac{1}{\cosh^2(\beta\mu_B B)}\frac{\mu_B B}{-T^2 k}\right] \\ &= \frac{Nk(\beta\mu_B B)^2}{\cosh^2(\beta\mu_B B)} \end{aligned}$$

$$= \begin{cases} \frac{N\mu_B^2 B^2}{kT^2} e^{-2\beta\mu_B B} & \to 0, T\to 0 \\ \frac{N\mu_B^2 B^2}{kT^2} & \to 0, T\to\infty \end{cases}$$

$\to$ Es muss ein Maximum in $C_B(T)$ geben, bekannt als Schottky-Anomalie.



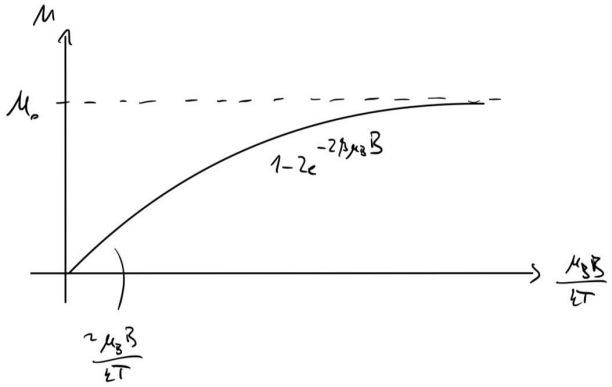
System hat Energielücke $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_\uparrow + \mathcal{E}_\downarrow$

$\to$ für kleine Temperaturen $kT << \Delta\mathcal{E}$
nur wenige Anregungen möglich

$kT >> \Delta\mathcal{E}$
Spins können keine weitere Energie aufnehmen

- Magnetisierung

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B} = N\mu_B \tanh(\beta\mu_B B) \quad M \textit{ (intensive Größe)}$$
$$= -N\mu_B \langle s_z \rangle \quad B \textit{ (extensive Größe)}$$



- Magnetische Suszeptibilität

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} = N\beta\mu_B^2 \frac{1}{\cosh^2(\beta\mu_B B)} \overset{B\to 0}{\to} \frac{N\mu_B^2}{kT} \sim \frac{1}{T}$$

χ ist unabhängig von B (CURIE-Gesetz); anstatt $B \to 0$ geht auch $T \to \infty$

3.2 Ideales Quantengas und großkanonische Zustandssumme

(a) Voraussetzungen/Annahmen

Annahme 3.2.1. N Teilchen, keine Wechselwirkung, nicht relativistische Teilchen

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^2}{2m}$$

Würfel mit Kantenlänge L, $V = L^3$ (period. Randbedingung)

$$\phi_{\vec{p}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{x}} \quad \vec{p} = \frac{2\pi\hbar}{L}(n_x, n_y, n_z) \quad n_j = 0, \pm 1, \ldots$$
$$= \langle x|\vec{p}\rangle$$

1-Teilchen Energie:

$$\mathcal{E}_{\vec{p}} = \frac{\vec{p}^2}{2m}$$

Spin m_s nimmt $2s+1$ Werte an:

$$|p\rangle = |\vec{p}\rangle|m_s\rangle$$

Hierbei ist $|p\rangle$ der abzählbare Zustand (Wellenfunktion) und $|\vec{p}\rangle|m_s\rangle$ die genauen Werte des Zustandes.
n_p Besetzungszahl: Wie viele N-Teilchen sind im Zustand $|p\rangle$?
Unterschiede:

$$\textbf{Bosonen: } n_p = 0, 1, 2, \ldots$$
$$\textbf{Fermionen: } n_p = 0, 1 \quad \textit{Pauli Prinzip}$$

Für einen N-Teilchenzustand ist:

$$N = \sum_p n_p$$
$$E(\{n_p\}) = \sum_p n_p \mathcal{E}_p \quad \textit{mittlere Energie}$$
$$\{n_p\} = \{n_1, n_2, \ldots, N_N\}$$

$\{n_p\}$: Menge der n_p, d.h. die Menge der Besetzungszahlen im p-ten Zustand.

(b) Großkanonische Zustandssumme

Achtung: N nicht konstant!

$$
\begin{aligned}
Z_G &= \sum_{\{n_p\}} \exp\left[-\beta(E(\{n_p\}) - \mu N)\right] = \sum_{\{n_p\}} \exp\left[-\beta \Sigma_p (\mathcal{E}_p - \mu) n_p\right] \\
&= \sum_{\{n_p\}} \prod_p \exp\left[-\beta(\mathcal{E}_p - \mu) n_p\right] = \prod_p \sum_{n_p=0}^{n_p^{max}} \exp\left[-\beta(\mathcal{E}_p - \mu) n_p\right] \\
n_p^{max} &= \begin{cases} \infty & \textbf{Bosonen} \\ 1 & \textbf{Fermionen} \end{cases} \\
&= \begin{cases} \prod_p \frac{1}{1-\exp\left[-\beta(\mathcal{E}_p - \mu)\right]} & , \textbf{ Bosonen} \\ \\ \prod_p 1 + \exp\left[-\beta(\mathcal{E}_p - \mu)\right] & , \textbf{ Fermionen} \end{cases}
\end{aligned}
$$

(c) Großkanonisches Potential

$$
\begin{aligned}
\Omega &= -kT \log\left(Z_G\right) \\
&= \pm \sum_p kT \log\left(1 \mp \exp\left[-\beta(\mathcal{E}_p - \mu)\right]\right)
\end{aligned}
$$

Oberes Vorzeichen gilt für Bosonen, unteres für Fermionen.

(d) Mittlere Besetzungszahl des Zustands $|q\rangle$

$$
\begin{aligned}
\langle n_q \rangle &= Tr[\rho_G \cdot n_q] \\
&\left| \rho_G = \frac{1}{Z_G} \exp\left[-\beta(H - \mu N)\right] \right. \\
&= \sum_{\{n_p\}} \langle \{n_p\} | \frac{1}{Z_G} \exp\left[-\beta(H - \mu N)\right] n_q | \{n_p\} \rangle \\
&= \frac{\sum_{\{n_p\}} n_q \exp\left[-\beta \Sigma_p (\mathcal{E}_p - \mu) n_p\right]}{\sum_{\{n_p\}} \exp\left[-\beta \Sigma_p (\mathcal{E}_p - \mu) n_p\right]} = \frac{\prod_p \sum_{n_p} n_q \exp(\dots)}{\prod_p \sum_{n_p} \exp(\dots)} \\
&= -\frac{\partial}{\partial x} \log\left(\Sigma_n e^{-xn}\right)\Big|_{x=\beta(\mathcal{E}_q - \mu)} = -\frac{\partial}{\partial x} \begin{cases} \log\left(\frac{1}{1-e^{-x}}\right) & \text{Bosonen} \\ \log\left(1 + e^{-x}\right) & \text{Fermionen} \end{cases} \\
&= \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{e^x - 1} = \frac{1}{e^{\beta(\mathcal{E}_q - \mu)} - 1} = n(\mathcal{E}_q) & \text{Bose-Einstein-} \\ \frac{1}{e^x + 1} = \frac{1}{e^{\beta(\mathcal{E}_q - \mu)} + 1} = n(\mathcal{E}_q) & \text{Fermi-Dirac-} \end{array} \right\} \textbf{Verteilungsfunktion}
\end{aligned}
$$

Bemerkung: Bosonen: Falls $\mu > 0 \rightarrow n(\mathcal{E}_q) < 0$ möglich $\not\Rightarrow \mu < 0$

(e) Mittlere Teilchenzahl und Energie

$$N = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_\beta = \sum_p n(\mathcal{E}_p)$$
$$E = U = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \beta}\right) = \sum_p \mathcal{E}_p n(\mathcal{E}_p)$$
$$U = \frac{1}{Z_G}\sum_n E_n \exp\left[-\beta(E_n - \mu N_n)\right] = \left(\frac{\partial \log(Z_G)}{\partial \beta}\right)_{\beta\mu}$$

Beachte: $\log(Z_G) = -\beta\Omega$

(f) Summation $\rightarrow$ Integration

Summation über Zustände p und somit über Spin und Impuls ($g = 2s + 1$ Summe an Spins):

$$\sum_p \ldots = g\sum_{\vec{p}} \cdots = g\left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 \sum_{\vec{p}} (\Delta p)^3 \ldots$$
$$\left| \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 \rightarrow \left(\frac{1}{\Delta p}\right)^3, \quad \sum_{\vec{p}} (\Delta p)^3 \rightarrow \int d^3p \right.$$

$$\Rightarrow N = \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3}\int d^3p\, n(\mathcal{E}_p)$$
$$\left| \mathcal{E} = \frac{p^2}{2m} \quad d\mathcal{E} = \frac{1}{m} p\, dp \right.$$
$$= \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi\sqrt{2} m^{3/2} \int_0^\infty d\mathcal{E} \frac{\sqrt{\mathcal{E}}}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)} \pm 1}$$

Hierbei ist das obere Vorzeichen für das Fermion und das untere für das Boson.

Definition 3.2.2.
Fugazität:

$$z = e^{\beta N} \tag{3.3}$$

thermische Wellenlänge:

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi m k T}} \tag{3.4}$$

$$\frac{N}{V} = \frac{2g}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\lambda^3} \int_0^\infty dx \, \frac{\sqrt{x}}{e^x \frac{1}{z} \pm 1} \quad |x = \beta\mathcal{E} \tag{3.5}$$

abh. von Temperatur numerisch lösbar

Für das großkanonische Potential

$$\Omega = \pm \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{\beta} \int d^3p \, \log\left(1 \mp \exp\left[-\beta(\mathcal{E} - \mu)\right]\right) = \pm \frac{gVm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3\beta} \int_0^\infty d\mathcal{E} \, \sqrt{\mathcal{E}} \log(1 \mp \exp(\dots))$$

$$\left| \xi := \frac{gVm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3\beta} \right.$$

$$\overset{P.I.}{=} \pm\xi \cdot \left(\frac{2}{3} \mathcal{E}^{3/2} \log(\dots) \right) \Big|_0^\infty \mp \xi \int_0^\infty d\mathcal{E} \, \frac{2}{3} \left(\frac{\mathcal{E}^{3/2} \exp(\dots)}{1 \mp \exp(\dots)} \right)$$

$$= \mp \frac{2g}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\lambda^3} \frac{1}{\beta} \frac{2}{3} \int_0^\infty dx \, \frac{x^{3/2}}{e^x \frac{1}{z} \mp 1}, \quad \lambda \sim \frac{1}{\sqrt{T}}$$

Hier wieder oberes Vorzeichen Boson, unteres Fermion.

Quantengas

$$E = \left(\frac{\partial \beta\Omega}{\partial \beta} \right)_{\beta\mu} = -\frac{3}{2}\Omega = \frac{3}{2}PV \tag{3.6}$$

ideales (klassisches) Gas:

$$E = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}PV$$

gleicher Zusammenhang zwischen Quantengas und klassisches ideales Gas.

Zusammenhang 3.2.3. Erinnerung Euler- und Gibbs-Duhen-Relation

$$\begin{aligned} \Omega &= U - TS - \mu N \\ ST &= U + PV - \mu N \\ \rightarrow \Omega &= -PV \end{aligned}$$

(g) Zustandssumme

Definition 3.2.4. Zustandsdichte $D(\mathcal{E})$

$$\frac{gV}{(2\pi\hbar)^3}\int d^3p \cdots = gV\int_0^\infty d\mathcal{E}\, D(\mathcal{E}) \tag{3.7}$$

mit

$$D(\mathcal{E}) = \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\sqrt{\mathcal{E}} \tag{3.8}$$

für $\mathcal{E} = \frac{p^2}{2m}$ in 3D

Allgemein:

$$D(\mathcal{E}) = \frac{1}{V}\sum_i \delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}_i) \tag{3.9}$$

d räumliche Dimensionen $d = 1, 2, 3$
$\mathcal{E}(p)$ Dispersionsrelation $\mathcal{E}(p) \sim p^2$ oder $\mathcal{E}(p) \sim p$:

Dimension	$\mathcal{E} = \frac{p^2}{2m}$	$\mathcal{E} = p \cdot c$
1	$\frac{\sqrt{m}}{\pi\hbar\sqrt{2\mathcal{E}}}$	$\frac{1}{\pi\hbar c}$
2	$\frac{m}{2\pi\hbar^2}$	$\frac{\mathcal{E}}{2\pi c^2\hbar^2}$
3	$\frac{m^{3/2}\sqrt{\mathcal{E}}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}$	$\frac{\mathcal{E}^2}{2\pi^2 c^3\hbar^3}$

Zusammenhang 3.2.5. E und N ausgedrückt durch $D(\mathcal{E})$:

$$E = \int_0^\infty d\mathcal{E}\, D(\mathcal{E}) \cdot \mathcal{E} \cdot n(\mathcal{E}) \tag{3.10}$$

$$N = \int_0^\infty d\mathcal{E}\, D(\mathcal{E}) \cdot n(\mathcal{E}) \tag{3.11}$$

3.3 Klassischer Grenzfall

$$\left.\begin{array}{l}\text{- große Temperaturen}\\ \text{- starke Verdünnung}\end{array}\right\} \Rightarrow z = e^{\frac{\mu}{kT}} << 1$$

Beispiel 3.3.1. starke Verdünnung:

$$\frac{\lambda^3 N}{V} << 1 \Rightarrow \int_0^\infty dx\, \frac{\sqrt{x}}{e^x \frac{1}{z} \pm 1} \Rightarrow z << 1, \quad \lambda \sim \frac{1}{\sqrt{T}}$$

mit Entwicklung für kleine z:

$$\int_0^\infty dx\, \frac{x^n}{e^x \frac{1}{z} \mp 1} = \int_0^\infty dx\, \frac{x^n e^{-x} z}{1 \mp z e^{-x}} = z \cdot \int_0^\infty dx\, x^n e^{-x} (1 \pm z e^{-x} \mp \dots)$$

Aus dem Ausdruck für N erhält man einen Ausdruck für $z, \rightarrow$ einfügen in Formel für Ω :

$$\lambda^3 \frac{N}{V} \overset{n=\frac{1}{2}}{=} \frac{2g}{\sqrt{\pi}} \left[z \int_0^\infty dx\, \sqrt{x} e^{-x} \pm z^2 \int_0^\infty dx\, \sqrt{x} e^{-2x} \mp \dots \right] = g \left[z \pm \frac{z^2}{(\sqrt{2})^3} + O(z^3) \right]$$

Auflösen nach $z : z << 1$

$$z = \frac{\lambda^3 N}{Vg} \mp \frac{1}{(\sqrt{2})^3} \left(\frac{\lambda^3 N}{Vg} \right)^2 + O(\lambda^9)$$

Entwicklung von Ω in z:

$$\begin{aligned} \Omega &= -g \frac{VkT}{\lambda^3} \left[z \pm \frac{z^2}{(\sqrt{2})^5} + O(z^3) \right] \\ &= -NkT \left[1 \mp \frac{1}{(\sqrt{2})^5} \lambda^3 \frac{N}{V} \frac{1}{g} + O(\lambda^6) \right] \\ &\overset{!}{=} -PV \quad \lambda \sim \hbar \quad \textit{Quantenkorrektur} \end{aligned}$$

chem. Potential:

$$\begin{aligned} z &= e^{\mu/kT} \\ \mu &= kT \log(z) = kT \log \left(\frac{\lambda^3 N}{Vg} \right) < 0 \end{aligned}$$

Bemerkung 3.3.2.

(i) Korrektur zur Zustandsgleichung von klassischen idealen Gas,
$\sim \lambda^3 \sim \hbar^3$

(ii) Bosonen: -Symmetrisierung $\rightarrow$ Druck verringert sich
Fermionen: antisymmetrisch $\rightarrow$ Druck steigt $\rightarrow$ Art Abstoßung

(iii) für Fermionen und Bosonen:

$$n(\mathcal{E}) \approx e^{-\beta \mathcal{E}_p} e^{\beta \mu} = e^{-\beta \mathcal{E}_p} \frac{\lambda^3 N}{V g} \tag{3.12}$$

MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung

3.4 Ideales Fermi-Gas

Ziel 3.4.1.

- Fermi-Gas bei tiefen Temperaturen
- Modell für bewegliche e^- im Metall
- Beitrag der e^- zur spezifischen Wärme

(a)

nicht-relativistisch, Spin-$\frac{1}{2}$, Masse m, Impuls $\vec{p}$, $s_z = \pm\frac{1}{2}$, Teilchen-Energie $\mathcal{E}_p = \frac{\vec{p}^2}{2m}$

$$n(\mathcal{E}_p) = \frac{1}{\exp\left(\beta(\mathcal{E}_p - \mu)\right) + 1} \tag{3.13}$$

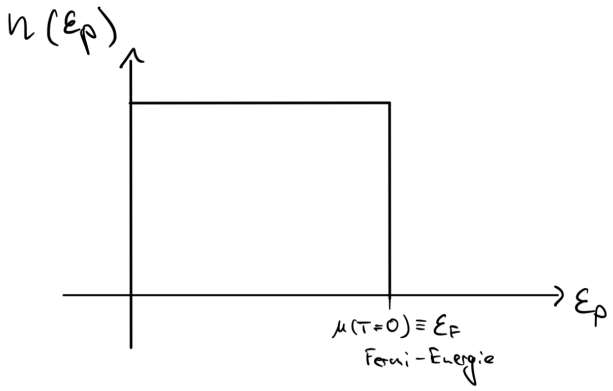
(b) $T = 0$: Fermi-Energie

$$n(\mathcal{E}_p) \xrightarrow{T\to 0} \Theta(\mu - \mathcal{E}_p) = \begin{cases} 1 & \text{für } \mathcal{E} < \mu(T=0) \\ 0 & \text{für } \mathcal{E} > \mu(T=0) \end{cases}$$

Beachte: $\mu = \mu(T)$

FERMI-See:

- alle Zustände unterhalb $\mathcal{E}_F$ sind besetzt
- alle Zustände oberhalb sind frei



Wegen Pauli-Prinzip ist jeder Zustand mit maximal 1 Teilchen besetzt. N ist also fest $\Rightarrow p_F$ Besetzungsgrenze zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen.

$$\begin{aligned} N = \sum_{s_z=\pm\frac{1}{2}} \sum_{|\vec{p}|\leq p_F} 1 &= \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \int_{|\vec{p}|\leq p_F} d^3p \quad \textit{Kugelvolumen mit } r = p_F \\ &= \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4}{3}\pi p_F^3 \\ \Rightarrow p_F &= (3\pi^2)^{1/3}\hbar \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \\ \Rightarrow \mathcal{E}_F &= \frac{p_F^2}{2m} \end{aligned}$$

Gesamtenergie:

$$E = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \, \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4\pi}{5} \frac{p_F^5}{2m} = \frac{3}{5} N \mathcal{E}_F$$

Druck:

$$PV = \frac{2}{3}E \Rightarrow p = \frac{2}{5}\frac{N}{V}\mathcal{E}_F$$

GIBBS-DUHEM-Relation:

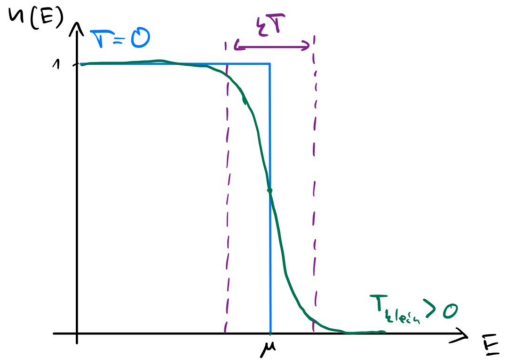
$$\mu = \frac{1}{N}(E + PV - TS)\Big|_{T=0} = \mathcal{E}_F$$

Definition 3.4.2. Ideales FERMI-Gas für $T = 0$ nennt man „entartetes FERMI-Gas“. *„entartet“ hat hier nichts mit quantenmechanischer Entartung zu tun. (entartet := degeneriert)*

(c) „Fermi-Verteilung“

$T > 0$, $kT << \mathcal{E}_F$, $\frac{\mu}{kT} << 1$

$$n(E) = \frac{1}{e^{(\mathcal{E}-\mu)/kT} + 1} \tag{3.14}$$



Führe $\mathcal{E}_F$ in Vorfaktor ein $\int dx \to \int d\mathcal{E}$ (*aus 3.2 (f)*):

$$1 = \frac{3}{2}\frac{1}{\mathcal{E}_F^{3/2}} \int d\mathcal{E}\, \sqrt{\mathcal{E}} n(\mathcal{E}) \tag{3.15}$$

$$\Omega = -N\frac{1}{\mathcal{E}_F^{3/2}} \int d\mathcal{E}\, \mathcal{E}^{3/2} n(\mathcal{E}) \tag{3.16}$$

Berechne Integral der Form:

$$I = \int_0^\infty d\mathcal{E}\, f(\mathcal{E}) n(\mathcal{E})$$

für tiefe Temperaturen [Sommerfeld-Entwicklung]

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\mu d\mathcal{E}\, f(\mathcal{E}) + \int_0^\infty d\mathcal{E}\, f(\mathcal{E})\,[n(\mathcal{E}) - \Theta(\mu - \mathcal{E})] \\ &\approx \int_0^\mu d\mathcal{E}\, f(\mathcal{E}) + \int_{-\infty}^\infty d\mathcal{E}\, f(\mathcal{E})\,[n(\mathcal{E}) - \Theta(\mu - \mathcal{E})] \\ &:= \int_0^\mu d\mathcal{E}\, f(\mathcal{E}) + \tilde{I} \end{aligned}$$

Hierbei ist die Thetafunktion $\Theta(x) = 1$ für $x < 0$.

Zusammenhang 3.4.3.
für $\mathcal{E} < 0$ und kleine T:

$$n(\mathcal{E}) \approx 1 + \exp\left(-(\mu - \mathcal{E})/kT\right) \approx 1 \tag{3.17}$$

Behauptung 3.4.4.

$$[n(\mathcal{E}) - \Theta(\mu - \mathcal{E})] \neq 0 \tag{3.18}$$

nur für $\mu \approx \mathcal{E}$

Denn falls

$$\begin{aligned} \mathcal{E} > \mu: &\quad \Theta(\mu - \mathcal{E}) = 0 \Rightarrow n(\mathcal{E}) \quad \textit{exponentiell unterdrückt} \\ \mathcal{E} < \mu: &\quad \Theta(\mu - \mathcal{E}) = 1 \Rightarrow n(\mathcal{E}) \approx 1 \end{aligned}$$

Entwickle $f(\mathcal{E})$ um μ:

$$f(\mathcal{E}) = f(\mu) + f'(\mu)(\mathcal{E} - \mu) + \frac{1}{2}f''(\mu)(\mathcal{E} - \mu)^2 + \frac{1}{3!}f'''(\mu)(\mathcal{E} - \mu)^3 + \dots$$

$$\tilde{I} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[\frac{1}{e^x + 1} - \Theta(x)\right] \left(f'(\mu)(kT)^2 x + \frac{1}{3!}f'''(\mu)(kT)^4 x^3 + \dots\right)$$

Da der erste Teil antisymmetrisch ist, fallen die geraden Potenzen aufgrund der Symmetrie weg.

$$= 2(kT)^2 f'(\mu) \int_0^{\infty} dx \, \frac{1}{e^x + 1} + 2\frac{(kT)^4}{6} f'''(\mu) \int_0^{\infty} dx \, \frac{x^3}{e^x + 1} + \dots$$

Der Faktor 2 ensteht aufgrund der Symmetrie des Integrals. Verwende nun:

$$\int_0^{\infty} dx \, \frac{x^{2k-1}}{e^x - 1} = \frac{2^{2k+1} - 1}{2k} \pi^{2k} B_k \quad \textit{Bernoulli-Zahlen: } B_1 = \frac{1}{6},\ B_2 = \frac{1}{30},\ B_3 = \frac{1}{42}$$

hier: $k = 1 \rightarrow \frac{1}{2}\frac{\pi^2}{6}$ und $k = 2 \rightarrow \frac{7}{4}\frac{\pi^4}{30}$

$$\Rightarrow I = \int_0^{\mu} d\mathcal{E} \, f(\mathcal{E}) + \frac{\pi^2}{6} f'(\mu)(kT)^2 + \frac{7}{360}\pi^4 (kT)^4 f'''(\mu)$$

Wende auf Gleichung 3.15 an:

$$\begin{aligned} f(\mathcal{E}) &= \sqrt{\mathcal{E}} \\ 1 &= \frac{3}{2}\frac{1}{\mathcal{E}_F^{3/2}} \left[\frac{2}{3}\mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 \frac{1}{2\sqrt{\mu}} + O(T^4)\right] \end{aligned}$$

Auflösen nach μ:

$$\mu^{3/2} = \mathcal{E}_F^{3/2}\left(1 - \frac{\pi^2}{8}\frac{(kT)^2}{\mathcal{E}_F^2} + \dots\right) \Rightarrow \mu(T, \frac{N}{V}) = \mathcal{E}_F\left(1 - \frac{\pi^2}{12}\frac{(kT)^2}{\mathcal{E}_F^2}\right)$$

Analog für Gleichung 3.16:

$$\Rightarrow \Omega = -\frac{2}{5}N\mathcal{E}_F\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mathcal{E}_F}\right)^2 + O(T^4)\right] \stackrel{!}{=} -PV$$
$$\Rightarrow E = \frac{3}{2}PV = \frac{3}{5}N\mathcal{E}_F\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mathcal{E}_F}\right)^2 + O(T^4)\right]$$

- **Wärmekapazität**

$$C_\nu = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{\pi^2}{2}Nk\frac{T}{T_F}, \quad T_F = \frac{\mathcal{E}_F}{k} \tag{3.19}$$

  Für tiefe Temperaturen ist der Elektronen-Beitrag zu $C_\nu \sim T$

- **Druck:**

$$p = \frac{2}{5}(3\pi^2)^{2/3}\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{N}{V}\right)^{5/3}\left[1 + 5\frac{\pi^2}{12}\frac{(kT)^2}{\mathcal{E}_F^2} + \dots\right]$$
$$p = \frac{2}{5}\mathcal{E}_F\frac{N}{V}\left[1 + 5\frac{\pi^2}{12}\frac{(kT)^2}{\mathcal{E}_F^2} + \dots\right] \tag{3.20}$$

  mit erhöhtem Druck für $T \to 0$.

- kl. ideales Gas:

$$p = \frac{kNT}{V} \to 0 \text{ für } T \to 0$$

- **Entropie**

$$S = \frac{1}{T}(E + PV - \mu N) \sim \frac{1}{T}T^2 \tag{3.21}$$

  Mit der Gibbs-Duhem-Raltion folgt:

$$= kN\frac{\pi^2}{2}\frac{T}{T_F} \tag{3.22}$$

(d) Anwendung ($1eV \hat{=} 10^4 K$)

Metall e^- im Leitungsband	$\mathcal{E}_F \approx 10\,eV$
(p, n) im Atomkern	$\mathcal{E}_F \approx 40\,MeV$
weiße Zwerge	$\mathcal{E}_F \approx 1\,GeV$?

3.5 Ideales Bose Gas

- Betrachte Bosonen, feste Teilchenzahl N
- Berechenbarer Phasenübergang → Bose-Einstein-Kondensation
- Statistik: Bose (1924)
- Einstein Vorhersehung BEK (1924)
- 1995 Experiment/ 2001 Nobelpreis

(a) Bekannte Relationen

Bosonen, Spin 0, Masse m, 1-Teilchen Energien $\epsilon_p = \frac{p^2}{2m}$, mittlere # Bosonen:

$$\langle n_p \rangle \equiv n\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\mathcal{E}_p - \mu)} - 1} \tag{3.23}$$

Energie und Teilchenzahl:

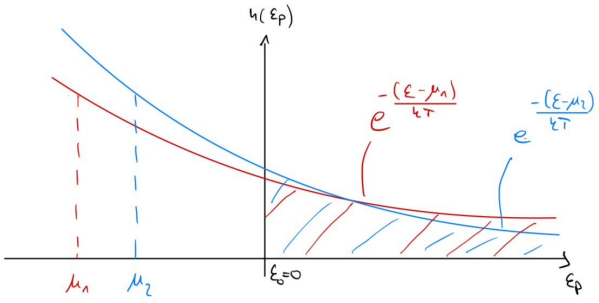
$$E = \sum_p \mathcal{E}_p n(\mathcal{E}_p) \tag{3.24}$$

$$N = \sum_p n(\mathcal{E}_p) \tag{3.25}$$

Ziel 3.5.1. Berechne N und E, Diskussion für $T \to \infty, T \to 0$

(b)

Erinnerung: $\mu < 0$ (sonst $n(\mathcal{E}_p) < 0$ ↯), Grundzustand $\mathcal{E}_0 = 0$



- Flächen müssen gleich sein, da N fest; $T_2 < T_1$

$\Rightarrow$ Es muss einen Schnittpunkt geben

$\Rightarrow$ $\mu_2 > \mu_1, \quad |\mu_2| < |\mu_1|$

(c) berechne N

$$\begin{aligned} N &= \sum_p n(\mathcal{E}_p) \\ &= \sum_p \left(\frac{\exp\left[-\beta(\mathcal{E}_p - \mu)\right]}{1 - \exp\left[-\beta(\mathcal{E}_p - \mu)\right]} \right) \\ &= \sum_p \sum_{j=1}^{\infty} \left(\exp\left[-\beta(\mathcal{E}_p - \mu)\right]\right)^j \\ &= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \sum_{j=1}^{\infty} e^{\mu\beta j} \int d^3p \exp\left[-\beta \frac{p^2}{2m} j\right] \end{aligned}$$

mit:

$$q = p\sqrt{j}; \quad q^2 = p^2 j$$

$$= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{e^{\mu\beta j}}{j^{3/2}} \int d^3q \exp\left[-\beta \frac{q^2}{2m}\right]$$

lässt sich das Integral bestimmen mit:

$$\int d^3q \exp\left[-\beta \frac{q^2}{2m}\right] = (2\pi mkT)^{3/2}$$

$$\Rightarrow N = \frac{V}{\lambda^3} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{z^j}{j^{3/2}} = \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z) \propto T^{3/2} g_{3/2}(z)$$

Definition 3.5.2.

$$z = e^{\beta\mu} \tag{3.26}$$

verallgemeinerte Riemannsche Zetafunktion (auch Dirichletreihe):

$$g_\nu(z) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{z^j}{j^\nu} \tag{3.27}$$

Definition 3.5.3. Thermische Wellenlänge

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi mkT}} \tag{3.28}$$

(c)

Diskussion von

$$N = \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z) \quad ; \text{wobei: N = const.} \tag{3.29}$$

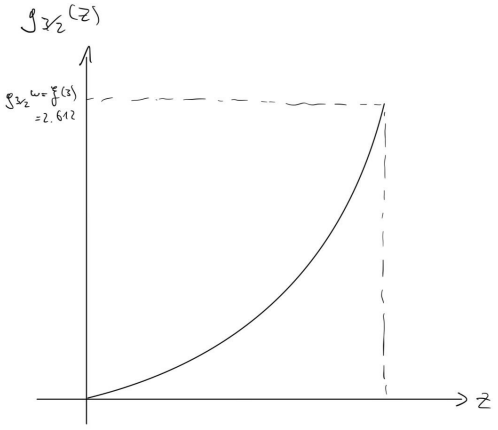
$T \to \infty$:

$$\frac{V}{\lambda^3} \to \infty$$

$g_{3/2}(z)$ muss $\to 0$ gehen

$\Rightarrow z = e^{\mu/kT} \to 0$

$\Rightarrow \mu \to -\infty$



$T \to 0$:

$$\frac{V}{\lambda^3} \to 0$$

$g_{3/2}(z)$ muss wachsen

$g_{3/2}(z)$ ist monotone Funktion, hat Maximum bei $z = 1; (\mu = 0)$

$\Rightarrow$ Es gibt eine Temperatur $T = T_c$; Für $T < T_c$ kann $g_{3/2}(z)$ das Abnehmen von $\frac{1}{\lambda^3}$ nicht mehr kompensieren kann.

T_c aus

$$N = \frac{V}{(\lambda(T_c))^3} g_{3/2}(1) \tag{3.30}$$

$$kT_c = \frac{\hbar^2}{m} \frac{N}{V}^{3/2} \frac{2\pi}{(g_{3/2}(1))^{2/3}} \tag{3.31}$$

Definition 3.5.4. T_c kritische Temperatur

(d) BOSE-EINSTEIN-Kondensation

Frage 3.5.5. Was passiert für $T < T_c$?

$$N = \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z) \tag{3.32}$$

hat keine Lösung! Aber:

$$N = \sum_p \langle n_p \rangle$$

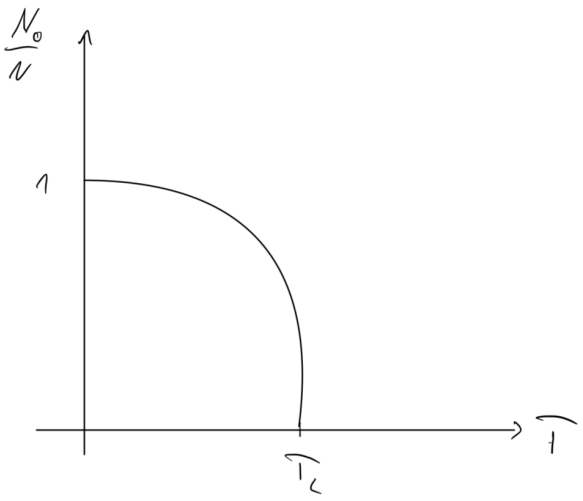
muss eine Lösung haben!

$\Rightarrow$ Gleichung 3.32 ist falsch.

$$\langle n_0 \rangle = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} = \frac{z}{1 - z} \to \infty \text{ für } T \to 0 \tag{3.33}$$

Dieser Beitrag ging verloren beim Übergang von

$$\sum_p \to \int d^3p$$



$$\mu = 0, p \approx 0$$
$$\langle n_p \rangle = \frac{1}{e^{\beta \mathcal{E}_p} - 1} \propto \frac{1}{p^2}$$
$$\Rightarrow N = \int d^3\vec{p} \cdot \langle n_p \rangle \propto 4\pi \int p^2 \, dp \frac{1}{p^2} = 4\pi \int dp$$

verschwindend kleiner Beitrag für $p \approx 0$

$\rightarrow$ Grundzustand ist in Gleichung 3.32 nicht enthalten

$\rightarrow$ muss separat betrachtet werden.

Modifikation von Gleichung 3.32

$$N = N_0(T) + \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z)$$
$$\lambda_c \equiv \lambda(T_c)$$
$$N \left(\frac{\lambda_c}{\lambda}\right)^3 \frac{g_{3/2}(z)}{g_{3/2}(1)} = N \cdot \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{3/2}(1)}$$

$T > T_c : N_0 = O(1) \rightarrow$ kann vernachlässigt werden.

$T < T_c : \mu = 0 \rightarrow \frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$

- Grundzustand ist makroskopisch besetzt

- "Kondensation"BOSE-EINSTEIN-Kondensation
- $T = 0; N_0 = N$
- Phasenübergang bei $T = T_c$ qualitativ anderes Verhalten des Systems

(e) Energie und spezifische Wärme

$$E = \sum_p \mathcal{E}_p \langle n_p \rangle = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \sum_{j=1}^{\infty} e^{\beta\mu j} \int d^3p \, \frac{p^2}{2m} \exp\left[-\frac{p^2 j}{2\pi kT}\right]$$

$$\sum \to \int \text{ ok, da } \mathcal{E}_0 \langle n_0 \rangle = 0$$

$$= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \sum_{j=1}^{\infty} (-kT \frac{\partial}{\partial j}) \int d^3p \, \exp\left[-\frac{p^2 j}{2\pi kT}\right]$$

$$\int d^3p \, \exp\left[-\frac{p^2 j}{2\pi kT}\right] = (2\pi mkT)^{3/2} \frac{1}{j^{3/2}}$$

$$= \frac{V}{\lambda^3} \frac{3}{2} kT \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(e^{\beta\mu})^j}{j^{5/2}}$$

$$= \frac{V}{\lambda^3} \frac{3}{2} kT g_{5/2}(z)$$

gilt auch für $T < T_c$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{3}{2}\frac{5}{2} k \frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(z) + \frac{3}{2} kT \frac{V}{\lambda^3} g'_{5/2}(z) \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{3.34}$$

(i) $T < T_c, z = 1$;

$$C_V = \frac{15}{4} k \frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(1) = \frac{15}{4} kN \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)}$$

$$N = \frac{V}{\lambda_c^3} g_{3/2}(1)$$

(ii) $T > T_c$ $\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_{V,N}$ aus

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{V}{N}\frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z)\right) = 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_{V,N} = -\frac{3}{2T} \frac{g_{3/2}(z)}{g'_{3/2}(z)}$$

$$\Rightarrow C_V = \frac{15}{4} Nk \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} Nk \frac{g'_{5/2}(z)}{g'_{3/2}(z)}$$

mit:

$$\frac{V}{\lambda^3} = \frac{N}{g_{3/2}(z)}$$

Zusammenhang 3.5.6.

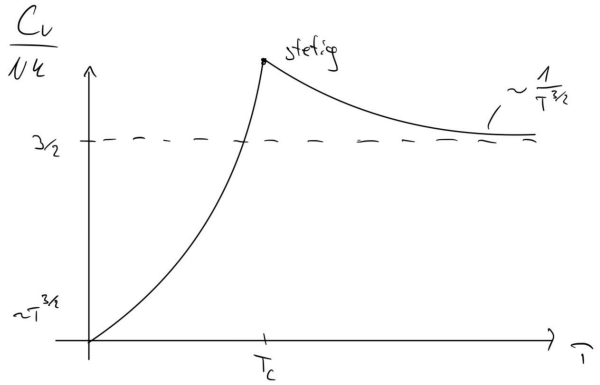
$$g_\nu(Z) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{z^j}{j^\nu}$$
$$g'_\nu(z) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{z^{j-1}}{j^{\nu-1}} \frac{z}{z} = \frac{1}{z} g_{\nu-1}(z)$$

Hohe Temperatur $T >> T_c$

$$\begin{aligned} z &\approx \frac{\lambda^3 N}{V} \to 0 \\ \Rightarrow \frac{C_V}{Nk} &= \frac{3}{2}\left(1 + \frac{z}{2^{7/2}} + O(z^2)\right) \\ &\approx \frac{3}{2}\left(1 + \frac{\lambda^3 N}{V 2^{7/2}} + O(z^2)\right) \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} \frac{V}{\lambda_c^3} &= \frac{N}{g_{3/2}(1)} \\ &= \frac{3}{2}\left(1 + \left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2} \frac{g_{3/2}(1)}{2^{7/2}}\right) \end{aligned}$$



(f) Zustandsgleichung

$$P = \frac{2}{3}\frac{E}{V}$$
$$T < T_c, \mu = 0$$
$$P = \frac{kT}{\lambda^3} g_{5/2}(1)$$

unabhängig vom Volumen

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$$

$\rightarrow$ kein Widerstand vom System bei Verkleinerung von V

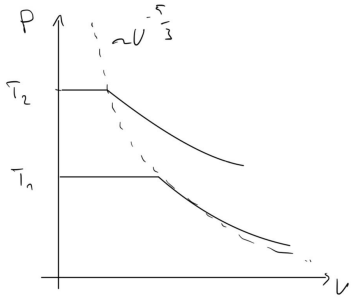
- Teilchen im Grundzustand haben $\vec{p} = 0$

Zusammenhang 3.5.7.

$$kT_c = \frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \frac{2\pi}{\left(g_{3/2}(1)\right)^{2/3}} \tag{3.35}$$

führt zu

$$P_c = P(T_c)$$
$$\sim V^{-5/3}$$



$$
\begin{aligned}
& T > T_c \\
& P = \frac{kT}{\lambda^3} g_{5/2}(z) \\
& N = \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z) \\
\Rightarrow & P = \frac{NkT}{V} \frac{g_{5/2(z)}}{g_{3/2}(z)} \overset{z \to 0}{\to} \frac{NkT}{V}
\end{aligned}
$$

(g) Bemerkungen

(i) Bose Einstein Kondenstation

$$N \sim \int_0^\infty \frac{\sqrt{\mathcal{E}} d\mathcal{E}}{\exp[\beta(\mathcal{E} - \mu)] - 1}$$

konvergiert für $\mu = 0$ und geht gegen 0 für $T \to 0$
Zustandsdichte:

$$dim = 3;\ \mathcal{E} = \frac{p^2}{2m}; \qquad D(\mathcal{E}) \sim \sqrt{\mathcal{E}}$$

$$dim = \left\{ \begin{array}{c} 2 \\ 1 \end{array} \right\}; \qquad D(\mathcal{E}) = \left\{ \begin{array}{c} const \\ \frac{1}{\sqrt{\mathcal{E}}} \end{array} \right\} \to \textbf{keine BEK}$$

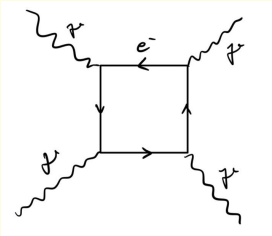
(ii) **BEK:** makroskopische Anzahl von identischen Bosonen im Grundzustand → BEK wird durch makroskopische Wellenfunktion beschrieben

3.6 Photonengas

(a) Thermische Eigenschaften und Strahlungsfeld

Ziel 3.6.1. Thermische Eigenschaften und Strahlungsfeld

- Dispersion: $\mathcal{E}_p = c\,|\vec{p}| = \hbar c k$
  Spin: $s = \frac{1}{2}$; $g = 2$; ultrarelativistisch $\rightarrow$ Spin hat nur 2 Einstellungsmöglichkeiten (parallel bzw. antiparallel zu $\vec{p}$)
- Selbst-Wechselwirkung vernachlässigbar (Photonen) $\leftarrow \sigma$ sehr klein *(berechenbar)*



- Einstellung des Gleichgewichts durch Absorption und Emission von Photonen $\Rightarrow$ N ist nicht erhalten $N \neq const.$
- Es können Photonen mit beliebig kleiner Energie erzeugt werden
  $\Rightarrow \mu = 0$

(b) (Groß-) kanonisches Potential

aus 3.2 (f):

$$\begin{aligned}\Omega &= \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3}\frac{1}{\beta}\int d^3p\,\log\left[1-\exp(-\beta(\mathcal{E}_p-\mu))\right]\\ &= \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3}\frac{4\pi}{\beta}\int_0^\infty p^2\,dp\,\log\left[1-e^{-\frac{cp}{kT}}\right] \quad \frac{cp}{kT}\equiv x\\ &= \frac{\pi V}{\pi^3\hbar^3}\frac{(kT)^4}{c^3}\int_0^\infty x^2\,dx\log(1-e^{-x})\end{aligned}$$

Durch partielle Integration und geometrischer Summe erhält man:

$$\Omega = F = -V\frac{(kT)^4}{(\hbar c)^3}\frac{\pi^2}{45} = -\frac{4}{3c}\sigma V\cdot T^4$$

σ die Stefan-Boltzmann Konstante:

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60\hbar^3 c^3}$$

(c) Thermodynamische Größen

- **Freie Energie:**

$$F = E - TS = \Omega,\ dF = -SdT - pdV \tag{3.36}$$

- **Entropie:**

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{16}{3c}\sigma V T^3 \tag{3.37}$$

- **Innere Energie:**

$$E = F + TS = \frac{4}{c}\sigma V T^4 \tag{3.38}$$

  experimentell sehr gut bestätigt (Stefan-Boltzmann-Gesetz)

Bemerkung 3.6.2. Falls $m_\gamma \neq 0 \Rightarrow g = 3$
$\Rightarrow$ Vorfaktor vom Stefan-Boltzmann-Gesetz würde sich ändern ↯, aber Stefan-Boltzmann-Gesetz gut bestätigt $\Rightarrow m_\gamma = 0$ oder longitudinale Photonen koppeln nicht an Materie:

- **Druck:**

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{4}{3c}\sigma T^4 \tag{3.39}$$

  thermische Zustandsgleichung

- **Wärmekapazität:**

$$C_\nu = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{16}{c}\sigma V T^3 \tag{3.40}$$

Zusammenhang 3.6.3. Gibbs-Duhem-Relation

$$\mu = \frac{1}{N}\left[E - TS - PV\right] = 0 \tag{3.41}$$

$\Rightarrow E = PV$ (rel.); $E = \frac{3}{2}PV$ (nicht rel.)

(d) Planck'sches Strahlungsgesetz

- mittlere Besetzungszahl:

$$n(\mathcal{E}_p) = \frac{1}{e^{\mathcal{E}_p/kT} - 1} \tag{3.42}$$

- Anzahl # besetzte Zustände:

$$(\Delta p)^3 = \left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^3$$

$$2\sum_{\vec{p}\in(\Delta p)^3} n(\mathcal{E}_p) \xrightarrow{\sum\to\int} 2\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} n(\mathcal{E}_p) d^3p$$

$$= 2\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} n(\mathcal{E}_p) 4\pi p^2\, dp$$

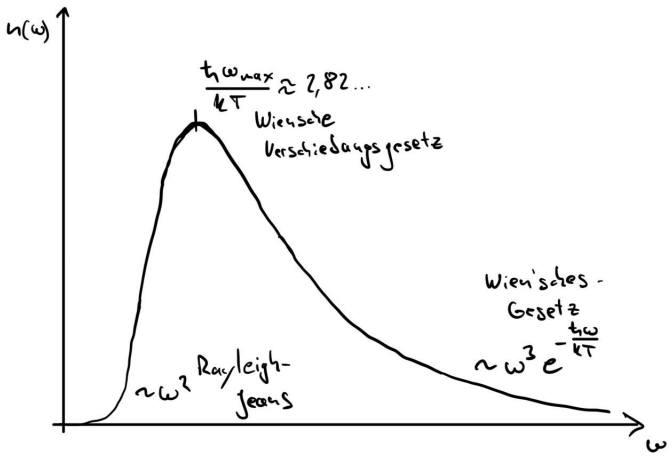
hier fehlt kein Integral

- $\mathcal{E}_p = cp = \hbar\omega$
  # besetzte Zustände in $[\omega, \omega + d\omega]$

$$2\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} n(\mathcal{E}_p) 4\pi \left(\frac{\hbar}{c}\right)^3 \omega^2\, d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2\, d\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}$$

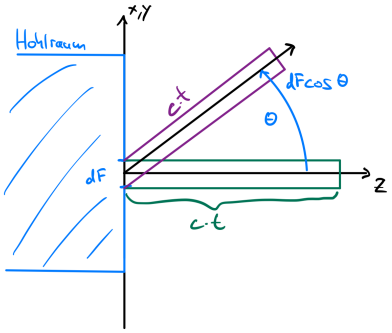
Definition 3.6.4.
spektrale Energiedichte: $u(\omega)$= Energie pro Volumen- und Frequenz-Einheit
$\Rightarrow u(\omega) = \hbar\omega \cdot$(# besetzte Zustände in $[\omega, \omega + d\omega]$) $\cdot \frac{1}{V d\omega}$
Planck'sches Strahlungsgesetz:

$$u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} \tag{3.43}$$



(e) Hohlraumstrahlung („Schwarzer Strahler“)

- Hohlraum hat Temperatur T
- Atome emittieren / absorbieren γ
- Im thermodynamischen Gleichgewicht hat das Strahlungsfeld diese Temperatur T
- im Halbraum $z > 0$
- im Frequenzintervall $[\omega, \omega + d\omega]$
- Raumwinkel $d\Omega$



Abgestrahlte Leistung

I bezeichnet die abgestrahlte Leistung.

$$dI = u(\omega)d\omega\, dF \cos\theta c \frac{d\Omega}{4\pi}$$

$u(\omega)d\omega$: Energie pro Volumen

$dF\cos\theta c$: Volumen pro Zeit

$$\frac{I}{F} = c\int_0^1 \int_0^{2\pi} \frac{d\Omega}{4\pi}\cos\theta \int_0^\infty d\omega\, u(\omega) = \sigma T^4$$

Wobei das Integral über den Raumwinkel $\frac{c}{4}$ ergibt und das Integral über die spektrale Energiedichte $\sigma\frac{4}{c}T^4$ ergibt.

(f) Schwarze Strahler in der Natur

- kosmische Hintergrundstrahlung $T = 2,7\,K \leftarrow$ ziemlich gut
- Sonne $T \approx 6000\,K \leftarrow$ approximiert

3.7 Phononen

Definition 3.7.1.
Phononen = Gitterschwingungen im Festkörper

(a) Klassische Mechanik

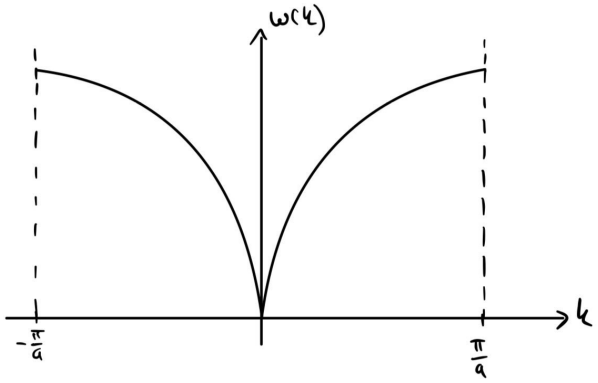
Lineare Kette:

Hamilton-Funktion:

$$H = W_0 + \sum_n \frac{m}{2}\dot{u}_n^2 + \frac{f}{2}(u_n - u_{n-1})^2$$
$$u_n = x_n - x_n^0 \quad a = x_{n-1}^0 - x_n^0$$

W_0: Potentielle Energie der Kette in der Gleichgewichtslage;
x_n: Position; x_n^0: Gleichgewichtslage; a: Gitterkonstante

- Bewegungsgleichung - Ansatz für $u_n, \cdots \rightarrow$ Dispersionsrelation
- In einem 3-dimensionalen Kristall mit 1 Atom pro Einheitszelle $\rightarrow$ 3 Gitterschwingungen für jedes k



$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{f}{m}} \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \tag{3.44}$$

Lineare Kette mit N Teilchen $\rightarrow$ N mögliche k-Werte $\rightarrow$ N mögliche Eigenfrequenzen:

- In einem 3-dimensionalen Kristall mit 1 Atom pro Einheitszelle gibt es für jedes k 3 Gitterschwingungen (*2x transversal, 1x longitudinal*)
- s Atome pro Einheitszelle
  $\rightarrow 3s$ Gitterschwingungen
  $\rightarrow$ 3 „akustische“ ($\omega = 0$ für $k = 0$); $3(s-1)$ „optische“ ($w \neq 0$ für $k = 0$)
- Hier 1 Atom pro Einheitszelle. Schreibe HAMILTON-Operator als Summe über Eigenfrequenzen ω_k Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren.

Zusammenhang 3.7.2.

$$a^\dagger_{\vec{k},\lambda}, \quad a_{\vec{k},\lambda}, \quad k := \vec{k}, \lambda$$
$$H = W_0(V) + \sum_k \hbar\omega_k (a^\dagger_k a_k + \frac{1}{2})$$

mit

$$a^\dagger_k a_k \rightarrow n_k = 0, 1, 2 \ldots$$

$W_0(V)$ ist die potentielle Energie in der Ruhelage (hängt von a ab, N - fest $\Rightarrow$ Abhängigkeit von V)

(b) kanonische Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z = Tr\left[e^{-\beta H}\right] &= \prod_k \sum_{n_k}^{\infty} \exp\left[-\beta(W_0 + \hbar\omega_k\left(n_k + \frac{1}{2}\right)\right] \\ &= e^{-\beta W_o} \prod_k e^{-\beta\hbar\omega_k/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega_k \cdot n} \\ &= e^{-\beta W_0} \prod_k \frac{e^{-\beta\hbar\omega_k/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_k}} \end{aligned}$$

- **Freie Energie:**

$$F = -kT\log(Z) = W_0 + \sum_k \frac{\hbar\omega_k}{2} + kT\log\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_k}\right) \tag{3.45}$$

- **Innere Energie:**

$$E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial \beta}\left(F \cdot \beta\right) = W_0 + \sum_k \frac{\hbar\omega_k}{2} + \sum_k \frac{\hbar\omega_k e^{-\beta\hbar\omega_k}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_k}} \tag{3.46}$$

Des weieteren wird E_0 eingeführt mit $E_0 = \sum_k \frac{\hbar\omega_k}{2}$

Definition 3.7.3.
Führe Zustandsdichte ein $\left[\sum_k \to \int d\omega\right]$

$$g(\omega) = \frac{1}{3N} \sum_k \delta(\omega - \omega_k) \tag{3.47}$$

mit

$$\int_0^\infty g(\omega)\, d\omega = 1 \tag{3.48}$$

Im 3D Gitter gibt mit N Atomen gibst es 3N Eigenfrequenzen.

$$\Rightarrow E = W_0(V) + E_0 + 3N \int_0^\infty d\omega\, g(\omega)\, \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \tag{3.49}$$

(c) Tiefe Temperaturen

Nur niederfrequente Phononen sind angeregt. ⇒ kleine Wellenzahlen

Definition 3.7.4.

$\omega_{\vec{k},l} = c_l \cdot k$

$\omega_{\vec{k},t} = c_t \cdot k$

$c_{t,l}$ *transversale/longitudinale Schallgeschwindigkeit*

$$g(\omega) = \frac{1}{3N} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k\, \delta(\omega - c_l k) + 2\delta(\omega - C_t k)$$

Der Faktor 2 entsteht aufgrund der zwei möglichen transversalen Polarisationen.

Durch Einsetzen folgender Relationen bekommen wir einen Term für die Zustandsdichte bei tiefen Temperaturen:

$$\begin{aligned}
\Delta k &= \frac{2\pi}{L} \\
\int d^3k &= 4\pi \int dk\, k^2 \\
\delta(ax) &= \frac{1}{|a|}\delta(x) \\
g(\omega) &= \frac{V}{N}\frac{\omega^2}{6\pi^2}\left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}\right)
\end{aligned}$$

als $g(\omega) \sim \omega^2$ wie bei Photonen. Damit ergibt sich für die Energie:

$$\begin{aligned}
E &= W_0 + E_0 + \frac{V\pi^2 k^4}{30\hbar^3}\left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}\right) T^4 \\
&\Rightarrow c_\nu \sim T^3 \quad (\text{für } T \to 0) \quad \textbf{DEBYE'sches Gesetz}
\end{aligned}$$

(d) Hohe Temperaturen

Entwicklung der Exponentialfunktion bis zur linearen Ordnung ergibt:

$$\begin{aligned}
e^{\hbar\omega/kT} - 1 &\to \frac{\hbar\omega}{kT} \\
\Rightarrow E &\approx W_0 + E_0 3NkT \int_0^\infty d\omega\, g(\omega) = W_0 + E_0 3NkT \\
\Rightarrow C_\nu &= 3Nk \quad \textbf{DULONG-PETIT-Gesetz} \\
&= (\#\ \text{Freiheitsgrade}) \cdot k
\end{aligned}$$

(e) Allgemeiner Fall

Ziel 3.7.5. $g(\omega)$ wird benötigt!

Zusammenhang 3.7.6. Mögliche Interpolationsformel:
DEBYE-Näherung:

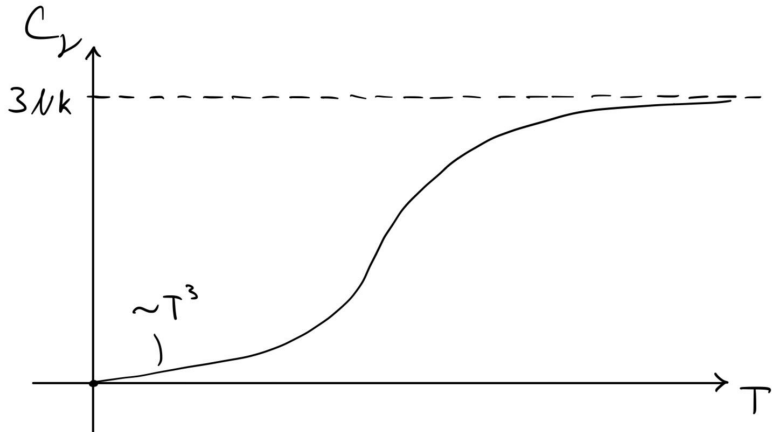
$$g_D(\omega) = \frac{3\omega^2}{\omega_D^3}\theta(\omega_D - \omega) \tag{3.50}$$

DEBYE-Frequenz:

$$\frac{1}{\omega_D^3} = \frac{1}{18\pi^2}\frac{V}{N}\left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}\right) \tag{3.51}$$

Innere Energie:

$$E = W_0 + E_0 + 3NkTD\left(\frac{\hbar\omega_D}{kT}\right) \tag{3.52}$$

mit

$$D(x) = \frac{3}{x^3}\int_0^x \frac{dy\, y^3}{e^y - 1} \tag{3.53}$$