institut für
theoretische physik

# STATISTISCHE PHYSIK


**Prof. Dr. G. Münster**

Westfälische Wilhelms-Universität Münster

Institut für Theoretische Physik


Zusammenfassung und Stichwort-Sammlung

April 2003

# Teil I

# Thermodynamik

## 1 Grundbegriffe

### 1.1 Thermodynamische Systeme

makroskopische Systeme mit sehr vielen Freiheitsgraden

Kontakte mit der Umgebung:

1. Wärmeaustauschkontakt = thermischer Kontakt
2. Arbeitsaustauschkontakt
3. Teilchenaustauschkontakt

| | |
|---|---|
| isolierte Systeme : | kein Kontakt |
| geschlossene Systeme : | kein Teilchenaustausch |
| offene Systeme : | beliebige Kontakte |

homogene-heterogene Systeme

Nebenbedingungen: kontrollierbare Einschränkungen des Systems

### 1.2 Zustände

Zustandsgrößen: messbare, makroskopische Größen

$$p,\ V,\ U,\ T,\ S,\ N,\ H,\ M,\ \ldots$$

Zustand: Satz von Werten für die Zustandsgrößen

thermodynamisches Gleichgewicht, Gleichgewichtszustände:

keine Änderung der Zustandsgrößen bei konstanten Nebenbedingungen

extensiv: mengenproportional $(V, n, U, \ldots)$

intensiv: mengenunabhängig $(p, T, \rho, \ldots)$

### 1.3 Temperatur

thermisches Gleichgewicht: Stabilität unter thermischen Kontakten

Nullter Hauptsatz:

Wenn zwei Systeme $A$ und $B$ mit einem dritten System $C$ jeweils im thermischen Gleichgewicht stehen, dann sind auch $A$ und $B$ untereinander im thermischen Gleichgewicht.

+ Anordnungsaxiom + Transitivitätsaxiom

$\rightarrow$ Temperatur $T$

vorläufige Festlegung der Skala durch „ideales Gas“: $pV = nRT$

## 1.4 Zustandsgleichungen

Relationen zwischen messbaren Zustandsgrößen

### 1.4.1 Gase

$$f(p, V, T) = 0 \ , \qquad \text{Fläche im Zustandsraum}$$

### 1.4.2 Ideales Gas

$$pV = nRT$$

### 1.4.3 van der Waals-Gleichung

$$\left(p + a\frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

### 1.4.4 Magnete

äußeres Magnetfeld $H$, Magnetisierung $M$, $m = M \cdot V$

a) Paramagnet

$$M = M_0 f\left(\frac{CH}{M_0 T}\right) \ , \qquad M_0 = \text{Sättigungsmagnetisierung}$$

z. B.

$$f(x) = \tanh x \ , \quad f(x) = \coth 3x - \frac{1}{3x} \ , \quad \text{Langevin} - \text{Funktion}$$

große $T$:

$$M \approx \frac{C}{T}H \ , \quad \text{Curie} - \text{Gesetz}$$

b) Ferromagnet

$$M = M_0 f\left(\frac{C}{M_0 T}(H+\lambda M)\right) \ , \qquad T_C = \lambda C$$

$T \geq T_C$: eine Lösung für $M$, stetig

$T < T$: spontane Magnetisierung bei $H = 0$

große $T$, kleine $H$

$$M \approx \frac{C}{T - T_c} H \ , \quad \text{Curie-Weiß-Gesetz}$$

$$\chi_m = \frac{\partial M}{\partial H} \quad \text{magnetische Suszeptibilität}$$

## 1.5 Rechenregeln für partielle Ableitungen

1.
$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$

2.
$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

3.
$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z$$

4.
$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w + \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_y \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z$$

## 1.6 Wärme

Postulat: physikalische Größe „Wärme“, die bei thermischem Kontakt ausgetauscht wird.

Wärmemenge $\Delta Q$

Wärme ist keine Zustandsgröße: $\delta Q$ (statt $dQ$)

Wärmekapazität

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V \ , \qquad C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p$$

spezifische Wärme

$$c_V = \frac{1}{M} C_V \ , \qquad c_p = \frac{1}{M} C_p$$

Molwärme

$$C_V^{\text{mol}} = \frac{1}{n} C_V \ , \qquad C_p^{\text{mol}} = \frac{1}{n} C_p$$

### 1.7 Thermodynamische Prozesse

Zustandsänderungen:

quasistatisch, reversibel, irreversibel, adiabatisch, isotherm

# 2 Der erste Hauptsatz

## 2.1 Arbeit

$\Delta A$: dem System zugeführte Arbeit

$$\begin{array}{ll} \text{reversible Arbeit}: & \delta A = \sum_i F_i dq_i \\ \text{Volumenarbeit}: & \delta A = -pdV \\ \text{Magnetisierungsarbeit}: & \delta A = \mu_0 H dm \\ \text{chemische Energie}: & \delta Z = \sum \mu_i dN_i \end{array}$$

## 2.2 Differenzialformen

$$\omega = \sum_i a_i(x) dx_i$$

$\omega$ exakt (bzw. „total“, „vollständig“) $\Leftrightarrow \omega = df$

Gleichwertig sind (auf einfach zusammenhängenden Mannigfaltigkeiten):

1. $\omega$ ist exakt
2. $\frac{\partial a_j}{\partial x_i} = \frac{\partial a_i}{\partial x_j}$
3. $\int_A^B \sum_i a_i dx_i$ ist wegunabhängig
4. $\oint \sum_i a_i dx_i = 0$

$\delta A$ ist i.a. nicht exakt.

Integrierender Faktor $h$: $h(x) \cdot \omega = df$

## 2.3 Erster Hauptsatz

1. Hauptsatz der Thermodynamik

Es existiert eine Zustandsfunktion „innere Energie“ $U$,

$$dU = \delta A + \delta Q + \delta Z$$

$U$ ist extensiv.

Folgerungen für Gas:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

## 2.4 Anwendung auf das ideale Gas

### 2.4.1 Versuch von Gay-Lussac

Experimentell:

$$U(T)\ , \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

### 2.4.2 Wärmekapazitäten

$$C_p - C_V = nR$$

experimentell: $C_V =$ const. für ideale Gase

$$\Rightarrow \qquad U(T) = C_V T + U_0$$

### 2.4.3 Adiabaten

$$\delta Q = 0\ , \quad dU = -pdV$$

$$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{const.}$$

$$p \cdot V^{\gamma} = \text{const.}$$

$$\gamma \equiv \frac{c_p}{c_v} > 1$$

## 2.5 Schwarzer Strahler

$$\frac{U}{V} = \varepsilon(T)\ , \quad p = \frac{1}{3}\varepsilon(T)$$

Adiabaten:

$$\varepsilon V^{\frac{4}{3}} = \text{const.}$$

# 3 Der zweite Hauptsatz

## 3.1 Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

Satz von Thomson

Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine, die nichts anderes bewirkt, als einem Wärmereservoir Wärme zu entziehen und vollständig in Arbeit umzuwandeln.

Satz von Clausius

Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine, die nichts anderes bewirkt, als einem kälteren Wärmereservoir Wärme zu entziehen und diese einem heißeren Wärmereservoir zuzuführen.

Die Sätze sind äquivalent.

## 3.2 Universalität des reversiblen Wirkungsgrades

Wärmekraftmaschine: Kreisprozess, arbeitet mit zwei Wärmereservoirs bei $T_1$ und $T_2$, Wärmeaustausch $\Delta Q_1, \Delta Q_2$, leistet Arbeit $-\Delta A = \Delta Q_1 + \Delta Q_2$.

Wirkungsgrad:

$$\eta = \frac{-\Delta A}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{(-\Delta Q_2)}{\Delta Q_1} \ , \quad 0 \leq \eta < 1$$

Carnotscher Satz

Der Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine kann nicht größer sein als derjenige einer reversibel arbeitenden Wärmekraftmaschine.

Korollar: Alle reversibel arbeitenden Wärmekraftmaschinen besitzen den gleichen universellen Wirkungsgrad $\eta_c$, der nur von $T_1, T_2$ abhängt.

## 3.3 Carnot-Prozess

Kreisprozess mit idealem Gas als Arbeitssubstanz, reversibel:

isotherme Entspannung, adiabatische Entspannung,

isotherme Kompression, adiabatische Kompression

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

## 3.4 Thermodynamische Temperaturskala

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \Rightarrow \quad \text{Definition von} \quad \frac{T_2}{T_1}$$

absolute Skala: Tripelpunkt von Wasser bei 273,16 K

→ absolute thermodynamische Temperatur

(0° C = 273,15 K)

## 3.5 Entropie

Carnot-Prozess:

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0$$

Clausiussche Ungleichung:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad \text{für beliebige Kreisprozesse}$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \text{für reversible Kreisprozesse}$$

Folgerung: Für reversible Prozesse ist $\frac{\delta Q}{T}$ exakt.

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

Entropie:

$$S(x) = \int_{x_0}^{x} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

1. $S$ ist extensiv.

2. $\int_x^y \frac{\delta Q}{T} \leq S(y) - S(x)$

3. thermisch isolierte Systeme: $S$ kann niemals abnehmen.

Der zweite Hauptsatz zeichnet eine Zeitrichtung aus.

## 3.6 Die Grundrelation der Thermodynamik

$$\begin{array}{ll} \text{allgemein :} & TdS \geq dU - \delta A - \delta Z \\ \text{reversibel :} & TdS = dU - \delta A - \delta Z \\ p - V - \text{Systeme :} & TdS = dU + pdV - \mu dN \end{array}$$

geschlossene $p - V$-Systeme: $TdS = dU + pdV$

Konsequenzen:

1. Energiegleichung

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

$\Rightarrow U(T,V)$ berechenbar durch Integration von

$$dU = C_V dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] dV$$

wenn $C_V(T,V)$ und die Zustandsgleichung gegeben sind.

2. $TdS$-Gleichungen

$$TdS = C_V dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

$\Rightarrow$ Aus $C_V(T,V)$ und der Zustandsgleichung ist $S(T,V)$ berechenbar.

$$TdS = C_p dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

## 3.7 Ideales Gas

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad \text{folgt aus dem 2. Hauptsatz .}$$

$$\begin{aligned} U(T) &= \int_{T_0}^{T} C_V(T')dT' + U(T_0) \\ S(T,V) &= \int_{T_0}^{T} \frac{C_V(T')}{T'}dT' + nR\ln\frac{V}{V_0} + S(T_0,V_0,n) \end{aligned}$$

Falls $C_V = \text{const.}$, („klassisches ideales Gas“)

$$\begin{aligned} U &= C_V T \\ S &= C_V \ln\frac{T}{T_0} + nR\ln\left(\frac{V}{nV_0}\right) + ns_0(T_0,V_0) \end{aligned}$$

## 3.8 Mischentropie

$$S_{\text{misch}} = kN_1\ln\frac{V}{V_1} + kN_2\ln\frac{V}{V_2} > 0$$

bei verschiedenartigen Gasen

# 4 Thermodynamische Potentiale

## 4.1 Thermodynamische Potentiale

Innere Energie: $U(S, V, N)$

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T\ , \quad \frac{\partial U}{\partial V} = -p\ , \quad \frac{\partial U}{\partial N} = \mu$$

natürliche Variablen: $S, V, N$

Freie Energie: $F(T, V, N) = U - TS$

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

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -S\ , \quad \frac{\partial F}{\partial V} = -p\ , \quad \frac{\partial F}{\partial N} = \mu$$

Enthalpie: $H(S, p, N) = U + pV$

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN$$

Freie Enthalpie: $G(T, p, N) = U - TS + pV$

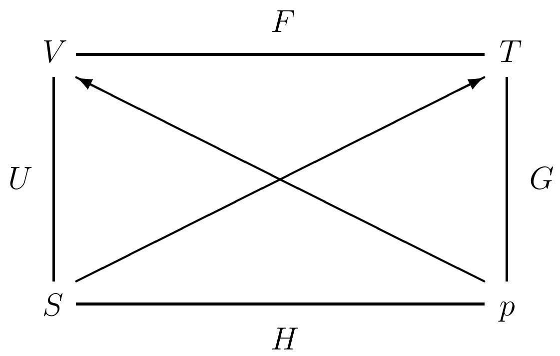
$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

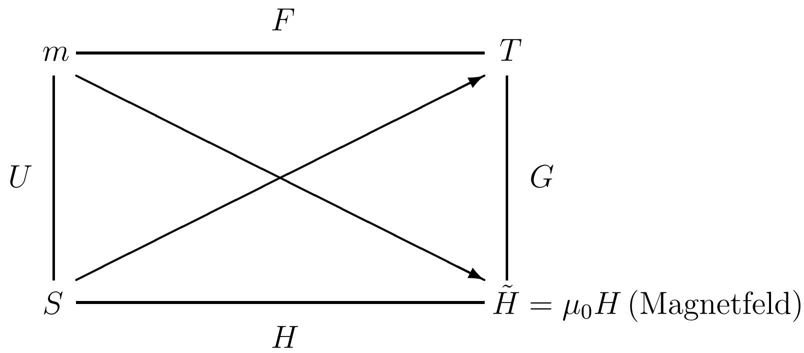
Großkanonisches Potential: $J(T, V, \mu) = U - TS - \mu N$

$$dJ = -SdT - pdV - Nd\mu$$

Entropie: $S(U, V, N)$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$




## 4.2 Physikalische Bedeutung

### 4.2.1 Freie Energie

$$-\Delta A \leq -\Delta F \ , \qquad \text{für} \qquad T, N = \text{const.}$$

$-\Delta F$ ist die maximale Arbeit, die das System bei isothermer Zustandsänderung abgeben kann.

Im Gleichgewicht nimmt $F(T, V, N)$ für $T, V, N = \text{const.}$ ein Minimum an.

## 4.3 Extremaleigenschaften

| | | | |
|---|---|---|---|
| $S(U, V, N)$ | maximal | für | thermisch abgeschlossenes System |
| $F(T, V, N)$ | minimal | für | $T, V, N = \text{const.}$ |
| $G(T, p, N)$ | minimal | für | $T, p, N = \text{const.}$ |
| $U(S, V, N)$ | minimal | für | $S, V, N = \text{const.}$ |
| $H(S, p, N)$ | minimal | für | $S, p, N = \text{const.}$ |
| $J(T, V, \mu)$ | minimal | für | $T, V, \mu = \text{const.}$ |

## 4.4 Gleichgewichtsbedingungen

Das System bestehe aus $K$ Teilsystemen, die Kontakt miteinander haben. Im Gleichgewicht ist

$$T_i = T \ , \quad p_i = p \ , \quad \mu_{ji} = \mu_j \ , \quad i = 1, \ldots, K$$

## 4.5 Gibbs-Duhem-Relation

$$G = \sum_j \mu_j N_j$$

$$\rightarrow \qquad J = \sum_i F_i q_i \ , \qquad \text{speziell :} \qquad J = -pV$$

## 4.6 Maxwell-Relationen

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N} \\
\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} \\
-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} \\
\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N} &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p,N}
\end{aligned}$$

Beziehungen zwischen Antwortkoeffizienten

$$\begin{aligned}
C_V &:= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \ , & C_p &:= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \\
\kappa_T &:= -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \ , & \kappa_S &:= -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \\
\alpha &:= \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \ , & \beta &:= \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V
\end{aligned}$$

1. $$\frac{p\beta\kappa_T}{\alpha} = 1$$

2. $$C_p - C_V = TV\frac{\alpha^2}{\kappa_T}$$

3. $$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}$$

# 5 Phasengleichgewichte

## 5.1 Koexistenz von Phasen

Phasen: Zustandsformen einer Substanz

Phasenkoexistenz: inhomogener Gleichgewichtszustand aus mehreren Phasen

## 5.2 Gibbssche Phasenregel

$$f = 2 + \alpha - \pi \qquad \text{Freiheitsgrade}$$

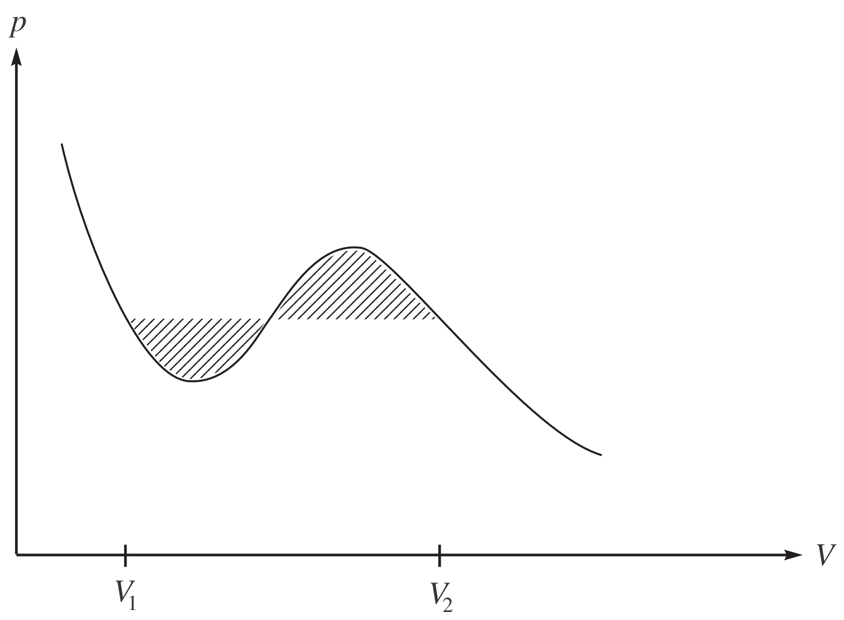
für

$$\pi = \text{Anzahl der Phasen}$$
$$\alpha = \text{Anzahl der Teilchensorten}$$

Beispiel: Wasser, $\alpha = 1, \quad f = 3 - \pi$

| | |
|---|---|
| reine Phasen: | $f = 2$ |
| Koexistenzkurven: | $f = 1$ |
| Tripelpunkt: | $f = 0$ |

## 5.3 Maxwell-Konstruktion bei der van der Waals-Gleichung




$$G_1(T,p) = G_2(T,p) \quad \Rightarrow \quad p(V_2 - V_1) = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV \qquad \Longleftrightarrow \qquad \text{gleiche Flächen}$$

## 5.4 Dampfdruck-Formel

Koexistenz von Gas und Flüssigkeit: $p(T)$

Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l}{T(v_2 - v_1)}$$

$$l = \text{latente Wärme}, \qquad v = \frac{V}{n} = \text{Molvolumen}$$

# 6 Der dritte Hauptsatz

Die Entropie eines Systems am absoluten Nullpunkt der Temperatur ist eine universelle Konstante, die zu Null gewählt werden kann.

(Nernst, 1906)

Konsequenzen:

$$C_V, C_p, \alpha, \beta \longrightarrow 0 \quad \text{für} \quad T \to 0$$

# Teil II

# Statistische Mechanik

## 1 Klassische Statistische Mechanik

### 1.1 Das Grundproblem der Statistischen Mechanik

Mikrozustand: $(q,p) \equiv (\vec{q}_1, \vec{p}_1, \ldots, \vec{q}_N, \vec{p}_N) \in \Gamma$

Phasenraum: $\Gamma = \{(q,p)\} \cong \mathbf{R}^{6N}$

Hamilton-Funktion: $\mathcal{H}(p,q)$

Mittelung über eine große Zahl von Mikrozuständen

$\rightarrow$ Makrozustand $\widehat{=}$ thermodynamischer Gleichgewichtszustand

Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(q,p)$

$$\langle A \rangle = \int_\Gamma \rho(q,p)\; A(q,p)\, d^{3N}q\, d^{3N}p$$

Statistische Gesamtheit $\equiv$ Ensemble $\widehat{=}$ Wahrscheinlichkeitsverteilung

Grundproblem: Wie ist $\rho(q,p)$ zu wählen?

Ziele:

- Berechnung thermodynamischer Potentiale
- Begründung der Hauptsätze

### 1.2 Informations-Entropie

#### 1.2.1 Ein Maß für fehlende Information

Diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilung: $p_i, \quad i = 1, \ldots, n$

Informations-Entropie (Shannon)

$$I = -k \sum_{i=1}^{n} p_i \ln p_i$$

### 1.2.2 Maximierung der Informations-Entropie

Problem: $\{p_i\}$ unbekannt,

$$\langle A_\nu \rangle \equiv \sum_{i=1}^{n} p_i A_{\nu i} = a_\nu \ , \qquad \nu = 1, \ldots, r < n \ , \quad \text{bekannt.}$$

Gesucht: Die Verteilung $\{p_i\}$, die am wenigsten zusätzliche Information enthält.

Prinzip: Maximiere $I(\{p_i\})$ unter den Nebenbedingungen

$$\sum p_i = 1 \ , \quad \langle A_\nu \rangle = a_\nu \ .$$

Lösung:

$$p_i = \frac{1}{Z} \exp\left(-\sum_\nu \lambda_\nu A_{\nu i}\right)$$

wobei

$$Z = \sum_i \exp\left(-\sum_\nu \lambda_\nu A_{\nu i}\right)$$

und die $\lambda_\nu$ sind festgelegt durch

$$a_\nu = -\frac{\partial}{\partial \lambda_\nu} \ln Z(\lambda_1, \ldots, \lambda_r) \ .$$

Es ist

$$I_{\max} = k \left( \sum_\nu \lambda_\nu a_\nu + \ln Z \right) \ .$$

### 1.2.3 Kontinuierliche Wahrscheinlichkeitsverteilungen

$$\rho(x) \geq 0 \ , \qquad \int \rho(x) dx = 1$$

$$I := -k \int dx \ \rho(x) \ln \frac{\rho(x)}{\mu(x)}$$

mit einer „a priori Verteilung $\mu(x)$“.

Maximierung:

$$\rho(x) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\sum_\nu \lambda_\nu A_\nu(x)\right)$$

$$Z = \int dx \ \exp\left(-\sum_\nu \lambda_\nu A_\nu(x)\right)$$

$$a_\nu = -\frac{\partial}{\partial \lambda_\nu} \ln Z$$

$$I_{\max} = k \left( \sum_\nu \lambda_\nu a_\nu + \ln Z \right)$$

## 1.3 Die Postulate der klassischen Statistischen Mechanik

1. Postulat: Gleichen Volumina des Phasenraumes wird gleiche „a priori Wahrscheinlichkeit“ zugeordnet.

2. Postulat: Die Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho$ über $\Gamma$ wird so gewählt, dass sie die verfügbare Information reproduziert und maximale Informations-Entropie besitzt.

Entropie: $S := \max(I)$

## 1.4 Klassische Gesamtheiten

### 1.4.1 Verfügbare Information

Eine Situation, in der nur Erhaltungsgrößen bekannt sind, heißt thermodynamisches Gleichgewicht.

$\rho(q,p)$ hängt von den verfügbaren Informationen ab.

Für das thermodynamische Gleichgewicht ist $\rho(q,p)$ zeitunabhängig.

Relevante Erhaltungsgrößen:

Hamilton-Funktion $\mathcal{H}$
Teilchenzahl $N$

### 1.4.2 Drei Gesamtheiten

Mikro-Nebenbedingungen: $A(p,q) = a$

Makro-Nebenbedingungen: $\langle A \rangle = a$

| Gesamtheit | Mikro-NB | Makro-NB | |
|---|---|---|---|
| mikrokanonisch | $\mathcal{H} = E, N$ | | isoliertes System, theoretische Fragen |
| kanonisch | $N$ | $\langle \mathcal{H} \rangle = U$ | im Wärmebad, praktische Rechnungen |
| großkanonisch | | $\langle \mathcal{H} \rangle = U,\ \langle N \rangle = \overline{N}$ | mit Teilchenaustausch, praktische Rechnungen |

Äquivalenz für $N \rightarrow \infty$

### 1.4.3 Zeitentwicklung

$$
\begin{aligned}
\frac{d\rho}{dt} &= \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i,k}\left(\frac{\partial\rho}{\partial q_{ki}}\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial p_{ki}} - \frac{\partial\rho}{\partial p_{ki}}\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial q_{ki}}\right) \\
&= \frac{\partial\rho}{\partial t} + \{\rho,\mathcal{H}\}
\end{aligned}
$$

Liouvillescher Satz: $\quad \frac{d\rho}{dt} = 0$

$\rho$ verhält sich wie die Dichte einer inkompressiblen Flüssigkeit.

Hängt $\rho$ nur von $\mathcal{H}(p,q)$ ab, so ist es zeitlich konstant:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = 0$$

$\Rightarrow$ Die Zeitunabhängigkeit von Gleichgewichts-Gesamtheiten ist verträglich mit der Dynamik.

Irreversibilität $\longleftrightarrow$ Verlust von Information über $\rho$.

## 1.5 Mikrokanonische Gesamtheit

### 1.5.1 Entropie und Temperatur

$$
\begin{aligned}
\mathcal{H}(p,q) &= E\ , \qquad N \quad \text{fest} \\
\rho(p,q) &= \frac{1}{\Omega(E)}\,\delta(\mathcal{H}(p,q) - E)
\end{aligned}
$$

mit

$$
\begin{aligned}
\Omega(E) &= \int \delta(\mathcal{H}(p,q) - E)\,dp\,dq \\
&= \text{Inhalt der Energieschale}
\end{aligned}
$$

$$\Omega(E) = \frac{d}{dE}\,\Phi(E)\,, \qquad \text{mit} \qquad \Phi(E) = \int\limits_{\mathcal{H}(p,q)\le E} dp\,dq$$

Physikalische Größen:

innere Energie $\quad U = \langle\mathcal{H}\rangle = E$

Entropie $\quad S = k\ln\Omega(E)$

Entropie ist extensiv.

Temperatur: $\quad \frac{1}{kT} \equiv \beta = \frac{\partial}{\partial E}\ln\Omega(E)$

### 1.5.2 Reversible Prozesse

Parameter $a$: $\mathcal{H}(p,q,a)$, z. B. $a = V$ für ein Gas.

Dann ist

$$\begin{aligned} d(\ln\Omega(E,a)) &= \frac{\partial \ln\Omega}{\partial E} dE + \frac{\partial \ln\Omega}{\partial a} da \\ &= \beta dU - \beta F_a da \end{aligned}$$

mit $F_a = \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial a} \right\rangle$

$\Rightarrow \quad TdS = dU - F_a da = dU - \delta A$

Dies ist die Grundrelation der Thermodynamik.

Wärme: $\delta Q := dU - \delta A$

## 1.6 Ideales Gas

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{N} \vec{p}_i^{\,2} + \mathcal{H}_{\text{Wand}}$$

$$S^* = k \ln \Omega^*(E) = Nk \left\{ \ln V + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m E}{3N} + \frac{3}{2} \right\}$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S^*}{\partial E} = Nk \frac{3}{2} E^{-1}$$

$\Rightarrow \quad U = \frac{3}{2} NkT$

Druck: $p = T \left( \frac{\partial S^*}{\partial V} \right) \quad \Rightarrow \quad pV = NkT$: Zustandsgleichung

$$k = \frac{R}{N_A} = k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \mathrm{JK}^{-1}\,, \qquad \text{Boltzmann-Konstante}$$

Gibbs-Korrektur:

$$\Omega(E,N) = \frac{1}{h^{3N}\, N!}\ \Omega^*(E,N)\ , \qquad h = \text{Planck-Konstante}$$

$$\begin{aligned} S(E,N) &= Nk \left\{ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m E}{3Nh^2} + \frac{5}{2} \right\} \\ &= Nk \left\{ \ln \frac{V}{N\,\lambda^3} + \frac{5}{2} \right\} \end{aligned}$$

mit $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$ .

## 1.7 Kanonische Gesamtheit

### 1.7.1 Kanonische Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\langle \mathcal{H} \rangle = U \ , \qquad N \quad \text{fest:} \qquad \text{System mit Energie-Fluktuationen}$$

$$\rho(p,q) = \frac{1}{Z(\beta)}\, \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}(p,q)}$$

mit $\quad Z(\beta) = \int \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}(p,q)} dp\, dq$ : kanonische Zustandssumme

Erwartungswerte: $\quad \langle A \rangle = \frac{1}{Z(\beta)} \int dp\, dq\, A(p,q)\, \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}(p,q)}$

innere Energie: $\quad U = \langle \mathcal{H} \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z(\beta)$

Entropie: $\quad S = -k\langle \ln \rho \rangle = k\beta U + k \ln Z$

### 1.7.2 Bezug zur Thermodynamik

$$dS = k\beta(dU - F_a da) = k\beta(dU - \delta A)$$

$$\rightarrow \quad \beta = \frac{1}{kT} \ ,$$

$$F = U - TS = -kT \ln Z$$

### 1.7.3 Äquivalenz der mikrokanonischen und kanonischen Gesamtheit

$$(\Delta E)^2 = kT^2 C_V \ , \qquad \frac{\Delta E}{U} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

$$F = F_{MK} + \mathcal{O}(\ln N)$$

### 1.7.5 Ideales Gas

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

$$Z(\beta) = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\lambda^3} \right)^N$$

$$U = \frac{3}{2} NkT \ , \qquad S = Nk \left\{ \ln \frac{V}{N\lambda^3} + \frac{5}{2} \right\}$$

### 1.7.6 Maxwell-Boltzmann-Verteilung

$$\mathcal{H}_1(\vec{p},\vec{q}) = \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} + \mathcal{V}(\vec{q})$$

$$\rho_1(\vec{p},\vec{q}) = \frac{1}{Z_1}\,\mathrm{e}^{-\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}}\;\mathrm{e}^{-\frac{\mathcal{V}(\vec{q})}{kT}}$$

$$f(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2\,\mathrm{e}^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

### 1.7.7 Gleichverteilungssatz

Für eine Variable $\hat{q}$, die quadratisch in $\mathcal{H}$ vorkommt:

$$\langle \mathcal{H}_{\hat{q}}\rangle = \frac{1}{2}kT$$

speziell: $$\left\langle \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}\right\rangle = \frac{3}{2}kT \qquad \text{für Gase}$$

### 1.7.8 van der Waals-Gleichung

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N}\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\mathcal{V}(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)$$

Approximation: mittleres Hart-Kern-Potential, Volumen $v_0$, Tiefe $-u$.

$$F = -kTN\left\{\ln\left(\frac{V}{N} - \frac{1}{2}v_0\right) - \beta u + \frac{3}{2}\ln\frac{2\pi mkT}{h^2} + 1\right\}$$

$$\rightarrow \qquad \left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT\,, \qquad \text{mit} \qquad a = -\frac{uNV}{n^2}\;, \quad b = \frac{1}{2}v_0 N_A$$

### 1.7.9 Ferromagnet in der Molekularfeld-Approximation

3-dimensionales Ising-Modell: $s(\vec{x}) = \pm 1$ , $\vec{x} \in$ Gitter

$$\mathcal{H} = -J\sum_{\vec{x}}\sum_{i=1}^{3} s(\vec{x})\,s(\vec{x}+\vec{e}_i) - \mu_0\sum_{\vec{x}} HM_0\,s(\vec{x})$$

$H$ = äußeres Magnetfeld

$$Z(\beta,H) = \sum_{\{s(\vec{x})\}}\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}}$$

$$M = M_0\,\frac{1}{N}\sum_{\vec{x}}\langle s(\vec{x})\rangle = \frac{1}{\beta N\mu_0}\frac{\partial}{\partial H}\ln Z(\beta,H)$$

MFA: $s(\vec{x})\cdot s(\vec{x}+\vec{e}_i) \quad\rightarrow\quad s(\vec{x})\cdot\overline{s} + \overline{s}\cdot s(\vec{x}+\vec{e}_i) - \overline{s}^2$

mit $\quad \overline{s} = \langle s(\vec{x}) \rangle$ .

$$\mathcal{H}_{MFA} = -(6J\,\overline{s} + \mu_0 M_0 H) \sum_{\vec{x}} s(\vec{x})$$

$Z$ faktorisiert jetzt:

$$Z = \sum_{\{s(\vec{x})\}} \mathrm{e}^{-\beta \mathcal{H}_{MFA}} = \{2\cosh[\beta(6J\overline{s} + \mu_0 M_0 H)]\}^N$$

Konsistenzbedingung: $\quad M_0\,\overline{s} = \dfrac{1}{\beta N \mu_0} \dfrac{\partial}{\partial H} \ln Z$

$$\Rightarrow \qquad M = M_0 \tanh\left(\frac{C}{M_0 T}(H + \lambda M)\right) \quad , \quad \text{Zustandsgleichung aus 1.4.2}$$

mit $\quad C = \dfrac{\mu_0 M_0^2}{k} \quad , \quad \lambda = \dfrac{6J}{\mu_0 M_0^2}$ .

kritische Temperatur: $\quad T_C = \lambda C = \dfrac{6J}{k}$

*Bemerkung*: Mit unserer Konvention $\quad \delta A = \mu_0 H dm \quad$ gilt

$$G(T, H) = -kT \ln Z(\beta, H)$$

für magnetische Systeme.

## 1.8 Großkanonische Gesamtheit

vorgegeben: $\quad \langle \mathcal{H} \rangle = U \; , \quad \langle N \rangle = \overline{N}$

Wahrscheinlichkeitsdichten

$$\rho_N(p, q) = \frac{1}{\Xi} \mathrm{e}^{-\beta(\mathcal{H}(p,q,N) - \mu N)}$$

für $N = 0, 1, 2, 3, \ldots$

$$\begin{aligned}\Xi(\beta, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \mathrm{e}^{\beta \mu N} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N}p \; d^{3N}q \; \mathrm{e}^{-\beta \mathcal{H}(p,q,N)} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(\beta, N)\end{aligned}$$

mit der Fugazität $\quad z = \mathrm{e}^{\beta\mu}$ .

Teilchenzahl: $\quad \overline{N} = \dfrac{1}{\beta} \dfrac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi(\beta, \mu)$

großkanonisches Potential: $\quad J = U - TS - \mu \overline{N} = -kT \ln \Xi$

für Gase: $J(T,V,\mu) = -pV$

Schwankungen der Teilchenzahl:

$$(\Delta N)^2 = \overline{N} kT \frac{\overline{N}}{V} \kappa_T \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta N}{\overline{N}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Für große $\overline{N}$ ist die großkanonische Gesamtheit äquivalent zur kanonischen Gesamtheit.

*Ideales Gas*:

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\lambda^3} \right)^N \quad \Rightarrow \quad \Xi = \exp \left\{ \mathrm{e}^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda^3} \right\}$$

$$J = -kT \, \mathrm{e}^{\frac{\mu}{kT}} \frac{V}{\lambda^3} \, , \quad \overline{N} = \mathrm{e}^{\frac{\mu}{kT}} \frac{V}{\lambda^3} \, , \quad pV = \overline{N} kT$$

$$\mu = kT \ln \left( \lambda^3 \frac{\overline{N}}{V} \right)$$

# 2 Quanten-statistische Mechanik

## 2.1 Statistischer Operator

Wiederholung Quantenmechanik

statistischer Operator $\rho = \sum_j |\psi_j\rangle p_j \langle\psi_j|$

$$\langle A \rangle = \mathrm{Sp}\,(\rho A)$$

## 2.2 Grundlagen der Quanten-statistischen Mechanik

Statistische Gesamtheit $\widehat{=}$ Statistischer Operator $\rho$

Informations-Entropie: $I(\rho) = -k\langle \ln \rho \rangle = -k \, \mathrm{Sp}\,(\rho \ln \rho)$

1. Postulat: Allen Zuständen einer Orthonormal-Basis wird gleiche „a priori Wahrscheinlichkeit“ zugeordnet.

2. Postulat: Der Statistische Operator $\rho$ wird so gewählt, dass er die verfügbare Information reproduziert und maximale Informations-Entropie besitzt.

### 2.2.1 Kanonische Gesamtheit

$$\rho = \frac{1}{Z} \, \mathrm{e}^{-\beta H} \, , \quad Z = \mathrm{Sp}\,(\mathrm{e}^{-\beta H}) = \sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_n}$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta) \, , \quad F = -kT \ln Z$$

### 2.2.2 Großkanonische Gesamtheit

Teilchenzahl-Operator $\hat{N}$

$$\rho = \frac{1}{\Xi}\ \mathrm{e}^{-\beta(H-\mu\hat{N})}$$

$$\Xi = \mathrm{Sp}\,(\mathrm{e}^{-\beta(H-\mu\hat{N})}) = \sum_{N=0}^{\infty} \mathrm{e}^{\beta\mu N} Z(\beta, N)$$

$$J = -kT \ln \Xi$$

## 2.3 Quantenstatistik

Betrachte identische Teilchen ohne Wechselwirkung.

Bosonen: $|\psi\rangle$ ist symmetrisch unter Vertauschung der Teilchen.

Fermionen: $|\psi\rangle$ ist antisymmetrisch.

Besetzungszahlen: $n_r$ , $\sum_r n_r = N$

$$E = \sum_r n_r \epsilon_r$$

Bosonen: $n_r \in \{0, 1, 2, \dots\}$ , Fermionen: $n_r \in \{0, 1\}$

### 2.3.1 Bose-Einstein-Verteilung

$$\begin{aligned}
\Xi(\beta, \mu) &= \sum_{\{n_r\}} \exp\Big\{-\beta \sum_r n_r(\epsilon_r - \mu)\Big\} \\
&= \prod_r [1 - \exp\{-\beta(\epsilon_r - \mu)\}]^{-1} \\
\ln \Xi(\beta, \mu) &= -\sum_r \ln(1 - \exp\{-\beta(\epsilon_r - \mu)\}
\end{aligned}$$

mittlere Besetzungszahl:

$$\langle n_k \rangle\ = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \epsilon_k} \ln \Xi\ .$$

Bose-Einstein-Verteilung:

$$\langle n_k \rangle\ = \frac{1}{\exp\{\beta(\epsilon_k - \mu)\} - 1}$$

### 2.3.2 Fermi-Dirac-Verteilung

$$\ln \Xi(\beta,\mu) = \sum_r \ln(1+\exp\{-\beta(\epsilon_r-\mu)\})$$

$$\langle n_k\rangle = \frac{1}{\exp\{\beta(\epsilon_k-\mu)\}+1}$$

Schwankungen: $(\Delta n_k)^2 = \langle n_k\rangle\,(1 \pm \langle n_k\rangle)$ , $+/-$ für Bose/Fermi

### 2.3.3 Klassischer Grenzfall

$$\langle n_r\rangle \ll 1 \quad \text{für alle } r \ .$$

a) $T$ fest, $N$ genügend klein (verdünntes Gas)

b) $N$ fest, $T$ genügend groß

$\rightarrow$ $Z(\beta,N) = \frac{1}{N!}Z(\beta,1)^N$ für nichtwechselwirkende Teilchen.

Dies ist die korrigierte Boltzmann-Zählung.

## 2.4 Dritter Hauptsatz

$S \longrightarrow k\ln g_0$ für $T\to 0$ , $g_0 =$ Entartung des Grundzustandes

## 2.5 Ideales Bose-Gas

### 2.5.1 Nichtrelativistische Teilchen

Hamilton-Operator für 1 Teilchen: $h_j = \frac{1}{2m}\vec{P}_j^2 + V_{\text{Wand}}$

Volumen: Kubus mit Inhalt $V = L^3$ , $\psi(\text{Wand}) = 0$ .

Impuls-Eigenwerte: $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ , $\vec{k} = \frac{\pi}{L}\,\vec{\nu}$ , mit $\vec{\nu} = (\nu_1,\nu_2,\nu_3)$ , $\nu_k \in \mathbf{N}$ .

Energie-Eigenwerte: $\epsilon_{\vec{\nu}} = \frac{\hbar^2}{2m}\,\frac{\pi^2}{L^2}\,\vec{\nu}^2 = \frac{\hbar^2}{2m}\,k^2$ .

$$\ln\Xi = -\sum_{\vec{\nu}} \ln\left(1-\exp\left\{-\beta(\epsilon_{\vec{\nu}}-\mu)\right\}\right)$$

Für große $V$: $\sum_{\vec{\nu}} \ \rightarrow\ \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int d^3k \ \rightarrow\ \frac{V}{2\pi^2}\int_0^\infty dk\ k^2$

$$\ln\Xi = -\frac{V}{\lambda^3}\,\frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty dx\,x^2\,\ln\left(1-z\,\mathrm{e}^{-x^2}\right)$$

mit $\quad z = \mathrm{e}^{\beta\mu}$ , $\quad x^2 = \beta \dfrac{\hbar^2}{2m} k^2$ , $\quad \lambda = h\sqrt{\dfrac{\beta}{2\pi m}}$ .

Betrachte verdünnte Gase mit $\quad z \ll 1$ :

$$\ln \Xi = \frac{V}{\lambda^3}\Big(z + \frac{z^2}{4\sqrt{2}} + \dots\Big)$$

$$\overline{N} = \frac{V}{\lambda^3}\Big(z + \frac{z^2}{2\sqrt{2}} + \dots\Big) , \qquad U = \frac{3}{2}\, kT \ln \Xi$$

Zustandsgleichung: $\quad pV = \overline{N}kT\Big\{1 - \dfrac{1}{4\sqrt{2}}\,\dfrac{\overline{N}}{V}\,\lambda^3 + \dots\Big\}$

Entropie: $\quad S = \overline{N}k\Big\{\ln \dfrac{V}{\overline{N}\lambda^3} + \dfrac{5}{2} - \dfrac{1}{8\sqrt{2}}\,\dfrac{\overline{N}}{V}\,\lambda^3 + \dots\Big\}$

klassische Ergebnisse + Quantenkorrekturen

*Bose-Kondensation*:

Für zunehmende Dichte, $\quad z \;\to\; 1$ ,

$$\overline{N} \;\to\; \frac{V}{\lambda^3}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^{3/2}} = \frac{V}{\lambda^3}\,\zeta\Big(\frac{3}{2}\Big) = 2{,}612\,\frac{V}{\lambda^3}$$

$$\langle n_0 \rangle \;=\; \frac{1}{\mathrm{e}^{-\beta\mu} - 1} \;=\; \frac{1}{z^{-1} - 1} \quad \text{wird groß} .$$

Phasenübergang bei $\quad \dfrac{\overline{N}}{V} = 2{,}612\,\dfrac{(2\pi\, m\, kT)^{3/2}}{h^3}$ .

### 2.5.2 Photonen

$$\vec{p} = \hbar\vec{k} \;, \quad \epsilon = c|\vec{p}| = \hbar c|\vec{k}| \;, \quad 2\,\text{Polarisationen}$$
$$\mu = 0$$

$$\ln \Xi = -\frac{V}{2\pi^2}\cdot 2\int_0^{\infty} dk\, k^2 \ln\left(1 - \mathrm{e}^{-\beta\hbar c k}\right)$$
$$= \frac{\pi^2}{45\, c^3\, \hbar^3}\,\frac{V}{\beta^3}$$

$$pV = kT\ \ln\ \Xi \quad \Rightarrow \quad p = \frac{\pi^2}{45\, c^3\, \hbar^3}\,(kT)^4$$

$$U = 3pV \;, \quad \text{Energiedichte} \quad u = \frac{U}{V} = aT^4 \quad \text{mit} \quad a = \frac{\pi^2 k^4}{15\, c^3\, \hbar^3} \;.$$

Dies ist das Stefan-Boltzmann-Gesetz.

Spektralverteilung: $\langle n_i \rangle = \dfrac{1}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1}$

mit $\quad \epsilon = \hbar\omega \ , \quad \omega = ck \ .$

Plancksches Strahlungsgesetz: $\quad u(\omega) = \dfrac{\hbar}{\pi^2 c^3} \dfrac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \ .$

Entropie: $\quad S = \dfrac{4}{3} \dfrac{U}{T}$

### 2.5.3 Phononen

Schwingungen eines Kristallgitters, Eigenfrequenzen $\omega_s = c\, k_s \ , \quad s = 1, \ldots, 3N \ ,$ $c =$ Schallgeschwindigkeit.

Energie: $\quad \epsilon_n(\omega_s) = \hbar\omega_s \Big(n + \dfrac{1}{2}\Big) \ , \quad n = 0, 1, 2, \ldots$

$$Z = \sum_{\{n_s\}} e^{-\beta\hbar \sum\limits_s \omega_s (n_s + \frac{1}{2})}$$

$$\ln Z = -\beta\hbar \frac{1}{2} \sum_s \omega_s - \sum_s \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_s}\right)$$

$$U = \sum_s \hbar\omega_s \Big\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s} - 1} \Big\}$$

Einstein-Modell: nur eine Frequenz $\omega_E$ , $3N$-fach entartet.

Debye-Modell: $\quad g_D(\omega) = \dfrac{3V}{2\pi^2 c^3}\, \omega^2 \quad$ für $\quad \omega \le \omega_D = \Big(6\pi^2 c^3 \dfrac{N}{V}\Big)^{1/3} \ .$

$$C_V = 3Nk \, \frac{3T^3}{\Theta_D} \int\limits_0^{\Theta_D/T} dx \, \frac{x^4\, e^x}{(e^x - 1)^2} \ , \qquad \text{mit} \quad \Theta_D = k\hbar\omega_D \ .$$

a) $\quad T \gg \Theta_D$

$$C_V = 3Nk \Big\{ 1 - \frac{1}{20} \Big(\frac{\Theta_D}{T}\Big)^2 + \ldots \Big\}$$

Gesetz von Dulong-Petit plus Quantenkorrekturen.

b) $\quad T \ll \Theta_D$

$$C_V \approx \frac{12}{5}\, \pi^4 N k \, \frac{T^3}{\Theta_D^3}$$

## 2.6 Ideales Fermi-Gas

Beispiel: Elektronen in Metallen.

Energie-Eigenwerte: $\epsilon_{\vec{\nu}} = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{L^2}\vec{\nu}^2 = \frac{\hbar^2}{2m}k^2$

2 Spin-Orientierungen

Dichte der Zustände: $2 \cdot \frac{V}{2\pi^2}k^2 dk = g(\epsilon)\,d\epsilon$

$$g(\epsilon) = 2\,\frac{V(2m)^{3/2}}{4\pi^2\hbar^3}\sqrt{\epsilon}$$

$$\ln \Xi = \int_0^\infty d\epsilon\; g(\epsilon)\ln(1 + \mathrm{e}^{-\beta(\epsilon-\mu)})$$

$$\overline{N} = \int_0^\infty d\epsilon\; g(\epsilon)\,\frac{1}{\exp\{\beta(\epsilon-\mu)\}+1}$$

$$U = \int_0^\infty d\epsilon\; g(\epsilon)\,\frac{\epsilon}{\exp\{\beta(\epsilon-\mu)\}+1}$$

Für $T = 0$: $[\exp\{\beta(\epsilon-\mu)\}+1]^{-1} = \begin{cases} 1, & \text{für} \quad \epsilon < \mu \\ 0, & \text{für} \quad \epsilon > \mu \end{cases}$

Fermi-Kante: $\epsilon_F = \mu = \frac{\hbar^2}{2m}\Big(3\pi^2\,\frac{\overline{N}}{V}\Big)^{2/3}$

$$U_0 = \frac{3}{5}N_0\;\epsilon_F$$

Für tiefe Temperaturen $T \ll T_F := \frac{\epsilon_F}{k}$ :

$$U = U_0 + \frac{\pi^2}{6}\,g(\epsilon_F)\;(kT)^2 + \ldots$$

elektronische Wärmekapazität: $C_V^{(e)} \approx \gamma T$

mit der Sommerfeld-Konstanten

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3}\,g(\epsilon_F)\;k^2 = \overline{N}\,k\,\frac{\pi^2}{2}\,\frac{k}{\epsilon_F}$$

gesamte Wärmekapazität: $C_V = C_V^{(\mathrm{Phonon})} + C_V^{(e)}$

# A Mathematische Ergänzungen

## A.1 Wahrscheinlichkeitsverteilungen

Sei $x$ reelle Zufallsvariable mit Wahrscheinlichkeitsverteilung $u(x)$.

1. $u(x) \geq 0$
2. $\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} dx\, u(x) = 1$
3. $\displaystyle\langle f(x)\rangle \doteq \int_{-\infty}^{\infty} dx\, f(x)\, u(x)$
4. $\overline{x} \doteq \langle x\rangle, \quad \sigma_x^2 \doteq \langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2 \ .$

Die Fouriertransformierte

$$\tilde{u}(k) = \int_{-\infty}^{\infty} dx\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx}\, u(x) \ , \qquad u(x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dk\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\, \tilde{u}(k) \ ,$$

erfüllt

$$\tilde{u}(0) = 1 \ , \quad \tilde{u}^{'}(0) = -i\overline{x} \ , \quad \tilde{u}^{''}(0) = -\langle x^2\rangle \ .$$

Für

$$\tilde{u}(k) = \mathrm{e}^{-\frac{\sigma^2 k^2}{2}}$$

ist

$$u(x) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2}\, \mathrm{e}^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}$$

die Gauß-Verteilung mit $\sigma_x^2 = \sigma^2$.

## A.2 Der zentrale Grenzwertsatz

Sei $u_n(x_n)$, $n = 1, 2, 3, \ldots$ eine Folge von Wahrscheinlichkeitsverteilungen für unabhängige Zufallsvariablen $x_n$, und sei

$$1. \quad \sigma_n^2 \doteq \sigma_{x_n}^2 > b > 0 \qquad \text{für alle } n,$$

$$2. \quad |\tilde{u}_n(k)| \leq a\, \mathrm{e}^{-c|k|} \ , \quad a \leq 1 \ , \quad c > 0 \ , \qquad \text{für } k \in \mathbf{R} \ .$$

Die zweite Bedingung bedeutet, dass $u_n(x)$ hinreichend glatt ist bei $x = 0$.
Sei $y_N = \sum\limits_{n=1}^{N} x_n$ die summierte Zufallsvariable mit der Verteilung

$$U_N(y_N) = \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \ldots dx_N \left(\prod_{n=1}^{N} u_n(x_n)\right) \delta\Big(y_N - \sum_{n=1}^{N} x_n\Big) \ .$$

Dann gilt

$$U_N(y) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2}\,\exp\left\{-\frac{(y-\overline{y}_N)^2}{2\sigma^2}\right\}(1+R_N)$$

mit

$$\overline{y}_N = \sum_{n=1}^{N}\overline{x}_n\ , \qquad \sigma^2 = \sum_{n=1}^{N}\sigma_n^2 > Nb$$

und

$$\lim_{N\to\infty} N^{\frac{1}{2}-\epsilon}R_N = 0 \qquad \text{für alle } \epsilon > 0\ .$$

*Beweisprinzip:*
o. E. d. A. $\quad \overline{x}_n = 0$

$$U_N(y) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} dx_1\ldots dx_N \left(\prod_{n=1}^{\infty} u_n(x_n)\right)\frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty} dk\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}k(y-\sum x_n)}$$

$$= \frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty} dk\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}ky}\prod_{n=1}^{N}\tilde{u}_n(k)$$

$$\tilde{u}_n(k) = 1 - \frac{1}{2}\sigma_n^2k^2 + O(k^3)$$

$$\tilde{U}_N(k) = \prod_{n=1}^{N}\tilde{u}_n(k) = 1 - \frac{1}{2}\sigma^2k^2 + O(Nk^3)$$

$$= \exp\left\{-\frac{\sigma^2k^2}{2}\right\}(1+O(Nk^3))$$

+ sorgfältige Abschätzung der Restterme.

Literatur:
A.J. Chintschin, Mathematische Grundlagen der Statistischen Mechanik, BI, Mannheim,
(Der Beweis bei Chintschin kommt mit schwächeren Annahmen aus.)
W. Feller, An Introduction to Probability Theory and its Applications, Vol. 1, John Wiley & Sons, New York, 1968

## A.3 Strukturfunktion

Ein Gesamtsystem sei aus vielen Teilsystemen zusammengesetzt. Die Wechselwirkungsenergie sei vernachlässigbar:

$$\mathcal{H}(p,q) = \sum_{i=1}^{N}\mathcal{H}_i(p_i,q_i)\ .$$

Strukturfunktionen:

$$\Omega_i(E_i) = \int dp_i\,dq_i\,\delta(\mathcal{H}_i(p_i,q_i) - E_i)$$

$$\Omega(E) = \int dp\, dq\, \delta(\mathcal{H}(p,q) - E)$$
$$= \int dE_1 \dots dE_N\, dp\, dq \Big( \prod_{i=1}^{N} \delta(\mathcal{H}_i - E_i) \Big) \delta\Big( \sum_i E_i - E \Big)$$
$$= \int dE_1 \dots dE_N \Big( \prod_{i=1}^{N} \Omega_i(E_i) \Big) \delta\Big( E - \sum_i E_i \Big)$$

Wir setzen voraus, dass die Energie der Teilsysteme nach unten beschränkt ist, und dass die Zustandssummen

$$Z_i(\beta) = \int dE_i\ \Omega_i(E_i)\, \mathrm{e}^{-\beta E_i}$$

für alle $\beta > 0$ existieren, wie es für realistische Systeme zutrifft. Es ist

$$Z(\beta) = \int dE\ \Omega(E)\, \mathrm{e}^{-\beta E} = \prod_{i=1}^{N} Z_i(\beta)\ .$$

Für beliebiges $\alpha > 0$ definieren wir die Wahrscheinlichkeitsverteilungen

$$U_i(E,\alpha) = \frac{1}{Z_i(\alpha)}\, \Omega_i(E)\, \mathrm{e}^{-\alpha E}$$

$$U(E,\alpha) = \frac{1}{Z(\alpha)}\, \Omega(E)\, \mathrm{e}^{-\alpha E}\ .$$

Dann gilt offenbar

$$U(E,\alpha) = \int dE_1 \dots dE_N \Big( \prod_{i=1}^{N} U_i(E_i,\alpha) \Big) \delta\Big( E - \sum_i E_i \Big)\ .$$

Nach dem zentralen Grenzwertsatz verhält sich $U$ folgendermaßen

$$U(E,\alpha) = (2\pi\sigma^2(\alpha))^{-1/2}\ \exp\left\{ -\frac{(E - \overline{E}(\alpha))^2}{2\sigma^2(\alpha)} \right\} + O(N^{-1+\epsilon}) \tag{1}$$

mit

$$\overline{E}(\alpha) \doteq \sum_{i=1}^{N} \overline{E}_i(\alpha)\ , \qquad \overline{E}_i(\alpha) = \int dE\, E\, U_i(E,\alpha)$$

$$\sigma^2(\alpha) \doteq \sum_{i=1}^{N} \sigma_i^2(\alpha)\ , \qquad \sigma_i^2(\alpha) = \int dE\, (E - \overline{E}_i(\alpha))^2\, U_i(E,\alpha)\ .$$

Daraus folgt für die Strukturfunktion

$$\Omega(E) = Z(\alpha)\, \mathrm{e}^{\alpha E} (2\pi\sigma^2(\alpha))^{-1/2} \exp\left\{ -\frac{(E - \overline{E}(\alpha))^2}{2\sigma^2(\alpha)} \right\} + O(N^{-1+\epsilon}) \tag{2}$$

für beliebige $\alpha > 0$, wobei $\sigma^2(\alpha) = O(N)$.

Für realistische Systeme steigen $\Omega_i(E), \Omega(E)$ gegen Unendlich mit wachsendem $E \to \infty$, und $\overline{E}_i(\alpha), \overline{E}(\alpha)$ fallen gegen Null mit wachsendem $\alpha \to \infty$.

Die inverse Temperatur $\beta$ ist gemäß (2) für große $N$

$$\beta(E) = \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(E) = \alpha - \frac{1}{\sigma^2(\alpha)}(E - \overline{E}(\alpha))$$

und für die Wahl $\alpha = \beta(E)$ folgt daraus $E = \overline{E}(\beta)$ und

$$Z(\beta) = \Omega(E)\, \mathrm{e}^{-\beta E} (2\pi\sigma^2(\beta))^{1/2} + O(N^{-1+\epsilon}) \ .$$

Wegen $\sigma^2(\beta) = O(N)$ ist dann

$$\ln Z(\beta) = \ln \Omega(E) - \beta E + O(\ln N) \ .$$

## A.4 Thermischer Kontakt

Für zwei makroskopische Systeme mit thermischem Kontakt ist die Strukturfunktion des Gesamtsystems

$$\Omega_S(E) = \int dE_1\, \Omega_1(E_1)\, \Omega_2(E - E_1)\, .$$

Für $\Omega_1$ und $\Omega_2$ verwenden wir (2), wobei $\alpha$ so gewählt wird, dass $\overline{E}_1(\alpha) + \overline{E}_2(\alpha) = E$:

$$\Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1) \tag{3}$$

$$= Z_1(\alpha) Z_2(\alpha)\, \mathrm{e}^{\alpha E} (2\pi\sigma_1(\alpha)\sigma_2(\alpha))^{-1} \exp\left\{ -\frac{(E_1 - \overline{E}_1(\alpha))^2}{2\sigma_S^2(\alpha)} \right\} + O(N^{-1+\epsilon}) \ ,$$

wobei

$$\frac{1}{\sigma_S^2(\alpha)} = \frac{1}{\sigma_1^2(\alpha)} + \frac{1}{\sigma_2^2(\alpha)} \ .$$

Wegen $\sigma_S^2(\alpha) \sim \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}$ ist der Integrand für große $N_1, N_2$ eine sehr schmale Gauß-Verteilung, und es ist

$$\Omega_S(E) = \Omega_1(\overline{E}_1(\alpha))\ \Omega_2(E - \overline{E}_1(\alpha))\ (2\pi\sigma_S^2(\alpha))^{1/2}$$

$$\ln \Omega_S(E) = \ln \Omega_1(\overline{E}_1(\alpha)) + \ln \Omega_2(E - \overline{E}_1(\alpha)) + O(\ln N) \ .$$

Für die inversen Temperaturen gilt

$$\beta_1(\overline{E}_1(\alpha)) = \beta_2(E - \overline{E}_1(\alpha)) = \beta_S(E) = \alpha$$

bis auf Terme $O(N^{-1})$.

## A.5 Systeme im Wärmebad

Gesamtsystem = System 1 + Wärmebad; das Wärmebad bestehe aus $N$ Teilsystemen von der Größe des Systems 1.

$$\mathcal{H}(p,q) = \mathcal{H}_1(p_1,q_1) + \mathcal{H}_w(p_w,q_w) \ .$$

Das Gesamtsystem sei isoliert und habe Energie $E$. Dann ist gemäß Vorlesung

$$\rho_1(p_1,q_1) = \frac{1}{\Omega(E)}\,\Omega_w(E - \mathcal{H}_1(p_1,q_1)) \ .$$

Mit $\alpha = \beta(E) \equiv \beta$ ist

$$\Omega(E) = Z(\beta)\,\mathrm{e}^{\beta E}(2\pi\sigma^2)^{-1/2}\,,$$

$$\Omega_w(E - E_1) = Z_w(\beta)\,\mathrm{e}^{\beta(E-E_1)}(2\pi\sigma_w^2)^{-1/2}\exp\left\{-\frac{(E - E_1 - \overline{E}_w(\beta))^2}{2\sigma_w^2}\right\} \ ,$$

wobei

$$Z(\beta) = Z_1(\beta)Z_w(\beta) \ ,$$

$$\sigma^2 = \sigma_1^2 + \sigma_w^2 \ , \qquad E = \overline{E}(\beta) = \overline{E}_w(\beta) + \overline{E}_1(\beta) \ ,$$

und folglich

$$\frac{\Omega_w(E - E_1)}{\Omega(E)} = \frac{1}{Z_1(\beta)}\,\mathrm{e}^{-\beta E_1}\left(1 + \frac{\sigma_1^2}{\sigma_w^2}\right)^{1/2}\exp\left\{-\frac{(E_1 - \overline{E}_1(\beta))^2}{2\sigma_w^2}\right\} \ ,$$

wobei Terme $O(N^{-1})$ vernachlässigt wurden. Es ist $\sigma_w^2 \sim N$, während $\sigma_1^2, \overline{E}_1(\beta), E_1$ nicht von $N$ abhängen, so dass

$$\frac{\Omega_w(E - E_1)}{\Omega(E)} = \frac{1}{Z_1(\beta)}\,\mathrm{e}^{-\beta E_1}\,(1 + O(N^{-1})) \tag{4}$$

und somit für große $N$

$$\rho_1(p_1,q_1) = \frac{1}{Z_1(\beta)}\,\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}_1(p_1,q_1)} \ .$$

## A.6 Schärfe der kanonischen Verteilung

Gemäß Vorlesung ist die kanonische Verteilung der Energie

$$U(E,\beta) = \frac{1}{Z(\beta)}\,\Omega(E)\,\mathrm{e}^{-\beta E}\,.$$

Für $\alpha = \beta$ folgt aus (1) für große $N$, dass $U(E,\beta)$ eine Gauß-Verteilung in $E$ mit Breite

$$\sigma(\beta) \sim N^{1/2}$$

ist, so dass für $\Delta E = \sigma(\beta)$

$$\frac{\Delta E}{E} \sim N^{-1/2}$$

gilt.

# Thermodynamik

$\boxed{1.\,\text{HS}}$ $dU = \delta A + \delta Q$

irreversible Prozesse

$\boxed{2.\,\text{HS}}$ $TdS \geq \delta Q \longrightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \rightarrow$ Wirkungsgrad $\eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$

$\Downarrow$

$dU = TdS - pdV + \mu dN$

$\boxed{S, U, F, H, G, J}$ $\longrightarrow$ Extremaleigenschaften

$G = \mu N, J = -pV$

$$\begin{array}{lll} S = \max & \text{für} & \delta Q = 0 \\ F = \min & \text{für} & T = \text{const.},\ V = \text{const.} \\ G = \min & \text{für} & T = \text{const.},\ p = \text{const.} \end{array}$$

$\downarrow$

partielle Ableitungen

$\downarrow$ $\qquad\qquad$ $\downarrow$

$$\begin{array}{ccc} V & F & T \\ U & \times & G \\ S & H & p \end{array}$$

1. Abl.
||
messbare Größen

Gleichgewichtsbedingungen

$T_i = T$, $p_i = p$, $\mu_{ji} = \mu_j$

$\downarrow$

2. Abl. = Antwortkoeffizienten

Maxwell-Relationen,

z. B. $\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial p}{\partial T}$

$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}$

$\downarrow$

$\boxed{3.\text{HS}}$ $\longrightarrow$ Verhalten der Antwortkoeffizienten bei $T = 0$

$\vdots$

$\downarrow$

Materialeigenschaften
idealesGas, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$
$\vdots$

$\longrightarrow$ Anwendungen

# Statistische Mechanik

Gesamtheit, Ensemble $\widehat{=}$ Wahrscheinlichkeitsverteilung der Zustände

klassisch: $\rho(q,p)$, quantenmechanisch: statistischer Operator $\rho$

mikrokanonisch: $\mathcal{H} = E$ fest, $N$ fest

kanonisch: $\langle\mathcal{H}\rangle = U$, $N$ fest

großkanonisch: $\langle\mathcal{H}\rangle = U$, $\langle N\rangle = \overline{N}$

kanonische Gesamtheit: $\rho = \frac{1}{Z}\,\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}}$ bzw. $\rho = \frac{1}{Z}\,\mathrm{e}^{-\beta H}$ mit $\beta = \frac{1}{kT}$

$$Z(\beta) = \int \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}}\, d^{3N}p\, d^{3N}q\,, \quad \text{bzw.} \quad Z(\beta) = \mathrm{Sp}\,(\mathrm{e}^{-\beta H}) = \sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_n}$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z(\beta)$$

$$F = U - TS = -kT\ln Z\,, \quad S = -k\langle\ln\rho\rangle$$

großkanonische Gesamtheit: $\rho_N = \frac{1}{\Xi}\,\mathrm{e}^{-\beta(\mathcal{H}-\mu N)}$ bzw. $\rho = \frac{1}{\Xi}\,\mathrm{e}^{-\beta(H-\mu\hat{N})}$

$$\Xi(\beta,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty}\mathrm{e}^{\beta\mu N} Z(\beta, N)$$

$$\overline{N} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\Xi\,, \quad J = U - TS - \mu\overline{N} = -kT\ln\Xi$$

klassisches ideales Gas: $Z_N = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N$, $\ln\Xi = \mathrm{e}^{\beta\mu}\,\frac{V}{\lambda^3}$, $pV = \overline{N}kT$

Quantenstatistik: Besetzungszahlen $n_r$, $\sum_r n_r = N$, $E = \sum_r n_r\epsilon_r$

Bosonen: $n_r \in \{0,1,2,\dots\}$, Fermionen: $n_r \in \{0,1\}$

Bose-Einstein-Verteilung: $\ln\Xi = -\sum_r \ln(1 - \exp\{-\beta(\epsilon_r - \mu)\})$

$$\langle n_k\rangle = [\exp\{\beta(\epsilon_k - \mu)\} - 1]^{-1}$$

Fermi-Dirac-Verteilung: $\ln\Xi = \sum_r \ln(1 + \exp\{-\beta(\epsilon_r - \mu)\})$

$$\langle n_k\rangle = [\exp\{\beta(\epsilon_k - \mu)\} + 1]^{-1}$$

Photonen: $\mu = 0$, $u = \frac{U}{V} = aT^4$, $p = \frac{1}{3}u$, $S = \frac{4}{3}\frac{U}{T}$

$$u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\,\frac{\omega^3}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$