

B Statistische Thermodynamik und Ensembletheorie

Wir haben bisher nur von der Zahl der Mikrozustände (für eine bestimmte Energie, Volumen, ...) gesprochen und unter der Annahme gearbeitet, daß jeder Mikrozustand gleich häufig auftritt.

Doch was bedeutet dies? Und wann ist diese Bedingung erfüllt?

Kurzdarstellung des Antwort:

Wir ordnen jedem Mikrozustand eine Wahrscheinlichkeit zu:

|| Mikrozustand $r \rightarrow$ Wahrscheinlichkeit p_r

Die Wahrscheinlichkeiten p_r definieren einen Makrozustand:

|| Wahrscheinlichkeiten $\{p_r\} \rightarrow$ Makrozustand

Makroskopische Größen, die durch den Makrozustand festgelegt sind, bezeichnen wir als Zustandsgrößen

|| Makrozustand $\rightarrow$ Zustandsgröße

Der Gleichgewichtszustand eines geschlossenen Systems mit Energie zwischen $E - \Delta E$ und E (und weiteren Erhaltungsgrößen) sowie weiteren externen Parametern λ ist

$$p_r = \text{konstant} \quad ||$$

Aus $\sum_r p_r = 1$ folgt dann $p_r = \frac{1}{\Omega_\lambda(E)} \quad ||$.

Zentrales Postulat der statistischen Thermodynamik

Für ein abgeschlossenes System mit Energie E sind (nach einer gewissen Zeit) alle Mikrozustände der Energie E gleich wahrscheinlich; das System nimmt einen Gleichgewichtszustand an, der durch $p_r = \frac{1}{\Omega_\lambda(E)}$ charakterisiert ist.

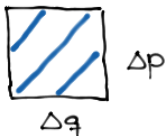
Physikalische Grundlage

(i) Ergodenhypothese: Bei genügend langer Beobachtungszeit werden alle $\Omega_\lambda(E)$ energetisch zugänglichen Mikrozustände durchlaufen.

(ii) Unkenntnis des genauen Anfangszustands und molekulares Chaos



Nach dem Liouville'schem Theorem ist das Phasenraumvolumen des Bildes der Anfangsbedingungen unter Zeitentwicklung konstant. Für große Zeiten durchzieht das Bild der Anfangsbedingungen aber jedes Volumenelement mit gleicher Dichte.



Wenn aber die Abstände der "Spaghetti" im Phasenraum experimentell nicht mehr aufgelöst werden können, bleibt uns nur eine statistische Beschreibung
 $\rightarrow p_r$ entspricht der "Spaghettidichte" einer Phasenraumzelle
 (dies kann in Einzelfällen bewiesen werden)

Zeitmittel und Ensemblemittel

Betrachten wir eine Observable $A(q)$, die über ein Zeitintervall $[0, T]$ beobachtet wird

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \underbrace{\frac{1}{T} \int_0^T dt A(q(t))}_{\text{Zeit-Mittel}} = \overset{\text{Gleichgewicht}}{=} \underbrace{\sum_q A(q) p_q}_{\text{Ensemble-Mittel}}$$

Wir ersetzen die deterministischen Werte $q(t_1), q(t_2), \dots$ durch zufällige Mikrozustände, die mit der Wahrscheinlichkeit p_q gewählt werden.

Wir nennen dies ein Ensemblemittel.

Beispiel: T Würfe eines Würfels.

Die mikroskopische Berechnung des Würfelzugs ist in der Praxis nicht möglich. Wenn wir nun trotzdem die mittlere Augenzahl berechnen wollen, so greifen wir hier auf das Ensemblemittel zurück

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_{t=1}^T A_t = \sum_r p_r \cdot A_r$$

↓
↓

Augenzahl im Wurf t
Wahrscheinlichkeit von Mikrozustand $r \in \{1, 2, \dots, 6\}$

Wahrscheinlichkeiten

Die Wahrscheinlichkeit p eines Ereignisses quantifiziert die Gewissheit, daß dieses Ereignis eintritt. Verschiedene Wahrscheinlichkeitsbegriffe:

- klassisch: Grundlegende Wahrscheinlichkeiten sind "a priori" durch Symmetrien festgelegt. Bsp: faire Münze $\rightarrow p_{\text{Kopf}} = p_{\text{Zahl}} = \frac{1}{2}$
- statistisch: Relative Häufigkeit eines Ereignisses bei (theoretisch) unendlich vielen Wiederholungen unter gleichen Bedingungen
- Bayes: Wahrscheinlichkeit quantifiziert den Grad persönlicher Überzeugung (degree of belief)

Die Wahrscheinlichkeit, daß Ereignis A eintritt, bezeichnen wir als

$$p(A)$$

$$\rightarrow p(\bar{A}) = 1 - p(A) \quad \text{Wahrscheinlichkeit, daß "nicht A" eintritt}$$

Sind A und B zwei unabhängige Ereignisse, dann gilt

$$p(A \text{ und } B) = p(A \cap B) = p(A) \cdot p(B)$$

Schließt Ereignis A das Ereignis B aus ("mutually exclusive")

$$p(A \text{ oder } B) = p(A \cup B) = p(A) + p(B)$$

$$\text{Allgemein: } p(A \cup B) = p(A) + p(B) - p(A \cap B)$$

Bedingte Wahrscheinlichkeit - Wahrscheinlichkeit, daß A eintritt gegeben daß B eintritt

$$p(A|B) = \frac{p(A \cap B)}{p(B)} \quad \text{aus } p(A \cap B) = p(A|B) \cdot p(B)$$

Die Funktion $p(A)$ gibt die Wahrscheinlichkeit eines Ereignisses A an; dabei kann es unterschiedliche Ereignisse geben. Normierung: $\sum_A p(A) = 1$.

Wenn sich die Ereignisse in Zahlen x ausdrücken lassen, können wir einen

Erwartungswert definieren

$$\langle x \rangle = \sum_x p(x) \cdot x \quad \text{analog } \langle x^2 \rangle = \sum_x p(x) \cdot x^2$$

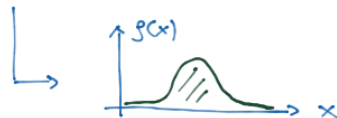
Vergleich zum arithmetischen Mittel: Gegeben n Werte $x_1, x_2, \dots, x_n$.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i = \sum_x \underset{\substack{| \\ \text{relative Häufigkeit}}}{f(x)} \cdot x$$

In der Physik sind die Ereignisse, mit denen wir zu tun haben, oft mit kontinuierlichen Zahlen verknüpft.

Bsp.: Wahrscheinlichkeit, daß die Position eines Teilchens zwischen x_1 und x_2 liegt

$$P(x_1 \leq x \leq x_2) = \int_{x_1}^{x_2} dx \cdot p(x) \approx p\left(\frac{x_1+x_2}{2}\right) \cdot (x_2-x_1) + O((x_2-x_1)^2)$$



Wir definieren daher eine Wahrscheinlichkeitsdichte $p(x)$, die wir auch als Wahrscheinlichkeitsverteilung bezeichnen.

Bsp.: Größe eines Menschen, Geschwindigkeit eines Moleküls, Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Quantenmechanik

Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist normiert

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \, p(x) = 1$$

Achtung:
 $p(x) > 1$ möglich!

Der Erwartungswert entspricht dann dem ersten Moment der Verteilung

$$\langle x \rangle = \int dx \, x \cdot p(x)$$

$$\text{analog 2. Moment } \langle x^2 \rangle = \int dx \, x^2 \cdot p(x)$$

Die Varianz ist dann

$$\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \int dx \, x^2 \cdot p(x) - \left[\int dx \, x \cdot p(x) \right]^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$$

und Standardabweichung (Schwankung)

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$$

$$= \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle}$$

$$= \langle x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \rangle$$

$$= \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle^2 + \langle x \rangle^2$$

$$= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

Für unabhängige Größen faktoriell die gemeinsame Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$p_{xy}(x, y) = p_x(x) \cdot p_y(y)$$

Dies gilt auch für die Momente

$$\langle x^n y^m \rangle = \int dx \int dy \, x^n y^m p_{xy}(x, y) = \int dx \, x^n p_x(x) \cdot \int dy \, y^m p_y(y) = \langle x^n \rangle \cdot \langle y^m \rangle$$

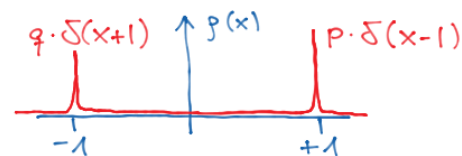
Binomialverteilung

Als ein Beispiel einer Wahrscheinlichkeitsverteilung haben wir in den Übungen bereits die Binomialverteilung kennengelernt.

$$p_N(n) = \binom{N}{n} \cdot p^n \cdot q^{N-n} \quad \text{mit } q = 1-p$$

Die Binomialverteilung beschreibt Systeme, deren Zustände sich durch N binäre Zufallsvariablen x_i mit $i=1,2,\dots,N$ beschreiben lassen, wobei gilt

$$x_i = \begin{cases} +1 & \text{Wahrscheinlichkeit } p \\ -1 & \text{---"---} \quad q = 1-p \end{cases}$$



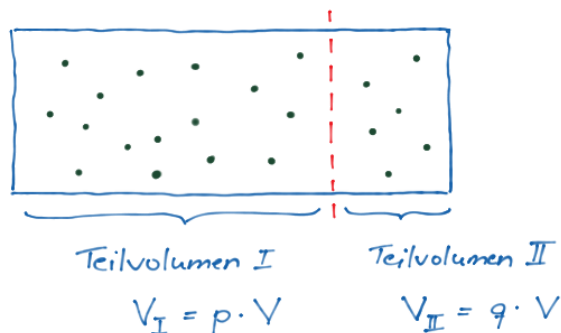
Beispiele: (i) Unabhängige Spins im Magnetfeld

$$x_i = \begin{cases} 1 & \text{Spin up} \\ -1 & \text{Spin down} \end{cases}$$

Bei Temperatur T gilt
$$P = \frac{e^{\mu_B B / k_B T}}{e^{\mu_B B / k_B T} + e^{-\mu_B B / k_B T}}$$

$\mu_B = \text{magn. Moment}$

(ii) ideales Gas aus N Atomen



$$x_i = \begin{cases} 1 & \text{Atom in I} \\ -1 & \text{Atom in II} \end{cases}$$

(iii) DNA-Sequenz

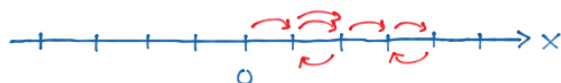
A = Adenin
C = Cytosin

G = Guenin
T = Thymin

A	C	C	G	T	A	A	C	T	T	G	C	A
T	G	G	C	A	T	T	G	A	A	C	G	T

$$x_i = \begin{cases} 1 & \text{A-T Paar} \\ -1 & \text{G-C Paar} \end{cases}$$

(iv) Eindimensionaler Irrpfad (random walk)



$$x_i = \begin{cases} 1 & \text{Schritt nach rechts} \\ -1 & \text{Schritt nach links} \end{cases}$$

Endpunkt nach N Schritten:

$$X = n_+ - n_- = \sum_{i=1}^N x_i$$

Schnitte nach rechts / links $N = n_+ + n_-$

Normierung: $\sum_{n=0}^N g_N(n) = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = (p+q)^N = 1$

binomischer Lehrsatz

Mittelwert: $\langle n \rangle = N \cdot p$ (siehe Übung)

Schwankung: $\Delta n = \sqrt{N \cdot p \cdot q}$ (siehe Übung)

Gesetz der großen Zahl

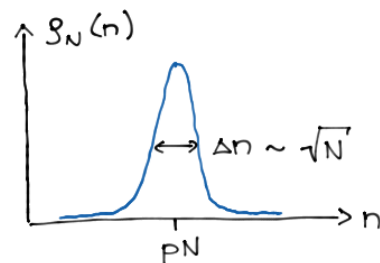
Die Verteilung von n wird mit zunehmendem N scharf, d.h. die relative Schwankung verschwindet:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{\Delta n}{\langle n \rangle} \right) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{q}{pN}} = 0$$

Präzises gilt für jedes $\varepsilon > 0$, daß

$$\lim_{N \rightarrow \infty} g\left(1 - \left| \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N x_i - \langle x_i \rangle \right| > \varepsilon\right) = 0.$$

Über die Schärfe der Verteilung hinaus haben wir in den Übungen gezeigt, daß sich für große N die Binomialverteilung einer Gauß-Verteilung im zentralen Bereich $\langle n \rangle - \Delta n \leq n \leq \langle n \rangle + \Delta n$ annähert:



$$\frac{n - \langle n \rangle}{\Delta n} \text{ wird für } N \rightarrow \infty \text{ normalverteilt (= Gauß-verteilt).}$$

Dies gilt universell für Summen unabhängiger Zufallsvariablen

$$X = \sum_{i=1}^N x_i \longrightarrow \frac{X - \langle X \rangle}{\Delta X} \text{ normalverteilt für } N \rightarrow \infty, \text{ mit } \langle X \rangle = N \cdot \langle x \rangle$$

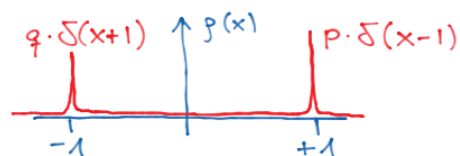
→ zentrale Grenzwertsatz

$$\Delta X = \sqrt{N} \cdot \Delta x$$

Zentraler Grenzwertsatz

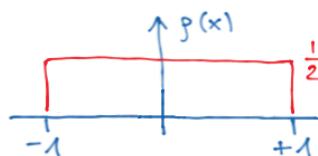
Wir betrachten einen Set Zufallsvariablen x_i , welche unabhängig voneinander aus einer beliebigen Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(x)$ gezogen werden. Letztere habe einen Mittelwert $\langle x \rangle$ und eine Varianz Δx^2 .

Beispiele: Binomialverteilung



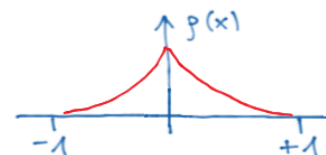
$$p(x) = p \cdot \delta(x-1) + q \cdot \delta(x+1)$$

Boxverteilung



$$p(x) = \begin{cases} \frac{1}{2} & |x| \leq 1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

exp. Verteilung



$$p(x) = \frac{1}{2} e^{-|x|}$$

Es sei $\boxed{X = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i}$ die Summe der Zufallszahlen x_i .

Wie sieht die Verteilung $g_x(X)$ für große N aus?

Der zentrale Grenzwertsatz macht dazu eine universelle Aussage:

Die Verteilung $g_x(X)$ von X geht für $N \rightarrow \infty$ gegen eine Gauß-Verteilung unabhängig von der Verteilung $p(x)$ der summierten Zufallszahlen.

Die Gauß-Verteilung hat

- Mittelwert $\langle x \rangle$

- Varianz $\frac{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}{N} = \frac{\Delta x^2}{N}$

- Standardabweichung relativ zum Mittelwert $\frac{\sqrt{\Delta x^2/N}}{\langle x \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0$

Für große $N \rightarrow \infty$ wird die Verteilung von X "scharf".

Bemerkungen:

- Von der ursprünglichen Verteilung der Zufallszahlen $g(x)$ überleben im Grenzfall $N \rightarrow \infty$ nur zwei Zahlen: $\langle X \rangle$ und $\Delta X \Rightarrow$ "Universalität"
- Der zentrale Grenzwertsatz gilt nicht, wenn
 - die x_i stark korreliert sind
 - $\langle x^2 \rangle$ nicht existiert (z.B. für die Cauchy-Verteilung)

Der zentrale Grenzwertsatz ist der mathematische Kern der statistischen Physik: Die Verteilung bestimmter Größen wird für $N \rightarrow \infty$ (thermodynamischer Limes) scharf.

Fragen wir, wo Teilchen #17 in einem Gas ist, ist die statistische Antwort $g(x) = \frac{1}{V}$. (statistische Gleichverteilung)

Fragen wir nach dem Wert von etwa $\frac{1}{N} \sum_i p_i$, $\frac{1}{N} \sum_i p_i^2$, $\frac{1}{N} \sum_i p_i^3$, ... so haben diese extensiven Größen (geteilt durch N) eine scharfe Verteilung - auch wenn diese Größen statistischen Schwankungen unterliegen, sind diese klein relativ zu den Größen selbst.

Beweis des zentralen Grenzwertsatzes

Mittelwert und Schwankung von X folgen (wie im Fall der Binomialverteilung)

$$\langle X \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle x_i \rangle = \langle x \rangle$$

$$\langle X^2 \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle x_i x_j \rangle = \frac{1}{N} \langle x^2 \rangle + \left(1 - \frac{1}{N}\right) \langle x \rangle^2 = \langle x \rangle^2 + \frac{1}{N} (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2)$$

$$\Delta X = \sqrt{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2} = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot \Delta x$$

Damit folgt insbesondere das Gesetz der großen Zahl:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{\Delta X}{\langle X \rangle} \right) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{\Delta x}{\sqrt{N} \langle x \rangle} \right) = 0.$$

Verteilung von $\bar{X}$:

$$p_{\bar{X}}(\bar{X}) = \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_N}_{\text{Summation über alle Konfigurationen}} \underbrace{\frac{1}{N!} p(x_i)}_{\text{Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Konfiguration } (x_1, x_2, \dots, x_N) \text{ — unabhängige(!) Variablen}} \cdot \overbrace{\delta\left(\bar{X} - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i\right)}^{\text{Nebenbedingung}}$$

Wir betrachten nun die Fourier-Transformierte dieser Verteilung

$$\phi_{\bar{X}}(k) = \int d\bar{X} e^{ik\bar{X}} p_{\bar{X}}(\bar{X}) \quad \text{"charakteristische Funktion"}$$

$$= \int d\bar{X} e^{ik\bar{X}} \int dx_1 p(x_1) \int dx_2 p(x_2) \dots \int dx_N p(x_N) \delta\left(\bar{X} - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i\right)$$

$$= \frac{1}{N!} \left(\int dx_i p(x_i) \right) \cdot e^{i k \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i} = \left[\int dx p(x) e^{i k \frac{1}{N} x} \right]^N$$

$$= \left[\phi_x\left(\frac{k}{N}\right) \right]^N$$

$$\text{mit } \phi_x(k) = \int dx p(x) e^{ikx}$$

$$\phi'_x(k) = \int dx (ix) p(x) e^{ikx}$$

$$\phi''_x(k) = \int dx (-x^2) p(x) e^{ikx}$$

Betrachten wir nun die Rücktransformation

$$p_{\bar{X}}(\bar{X}) = \frac{1}{2\pi} \int dk e^{-ik\bar{X}} \phi_{\bar{X}}(k)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int dk e^{-ik\bar{X} + N \cdot \ln \phi_x\left(\frac{k}{N}\right)}$$

Taylor-Entwicklung

$$+ O\left(\frac{1}{N^3}\right)$$

$$\phi_x\left(\frac{k}{N}\right) = \underbrace{\phi_x(0)}_1 + \underbrace{\frac{k}{N} \phi'_x(0)}_{i\langle x \rangle} + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{k^2}{N^2} \phi''_x(0)}_{-\langle x^2 \rangle}$$

$$\rightarrow \ln \phi_x\left(\frac{k}{N}\right) = \ln \left(1 + i \frac{k}{N} \langle x \rangle - \frac{1}{2} \frac{k^2}{N^2} \langle x^2 \rangle + \dots \right)$$

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$

$$= i \frac{k}{N} \langle x \rangle - \frac{1}{2} \frac{k^2}{N^2} \langle x^2 \rangle - \frac{i^2}{2} \frac{k^2}{N^2} \langle x \rangle^2 + \dots$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int dk e^{\underbrace{-ik\bar{X} + ik\langle x \rangle}_{-ik(\bar{X} - \langle x \rangle)} - \frac{1}{2} \frac{k^2}{N} \Delta x^2} = i \frac{k}{N} \langle x \rangle - \frac{1}{2} \frac{k^2}{N^2} \left(\underbrace{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}_{\Delta x^2} \right) + \dots$$

Gauß-Integral
(quadr. Ergänzung)

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi \Delta x^2 / N}} \cdot e^{-\frac{(\bar{X} - \langle x \rangle)^2}{2 \Delta x^2 / N}}$$

Gauß-Verteilung!

Das mikrokanonische Ensemble

Wir betrachten die Mikrozustände mit Energie $E - \Delta E < H_\lambda(q) \leq E$.

Die statistische Verteilung

$$p_r = \begin{cases} \frac{1}{\Omega_\lambda(E)} & \text{für } E - \Delta E < H_\lambda(q) \leq E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \Rightarrow \text{Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Mikrozustands } r$$

ist die Gleichverteilung auf der "Energieschale" und beschreibt (nach dem zentralen Postulat) ein abgeschlossenes System im Gleichgewicht. Diese Verteilung kann als Ensemble (Gesamtheit, Schar) von N Systemen verstanden werden



Die Dynamik des Systems wird ersetzt durch zufällige Ziehungen aus dem Ensemble, mit Mittelwerten

$$\langle A_r \rangle_{\text{mikro-kanonisch}} = \sum_r p_r A_r = \frac{1}{\Omega_\lambda(E)} \sum_{E - \Delta E < H_\lambda(q) \leq E} A_r$$

Bei der Berechnung dieser Mittelwerte können wir (bei extensiven Größen) wieder von einer scharfen Verteilung ausgehen – die einzelnen A_r fluktuieren über die (Mikro-) Zustände des Ensembles, die Fluktuationen sind aber klein im Vergleich zum Mittelwert.

Beispiel: System 1 und System 2 mit Gesamtenergie E werden in thermischen Kontakt gebracht und erreichen ein neues Gleichgewicht.

Das Gesamtsystem ist abgeschlossen.

Wir können nun den Mittelwert der Energie des ersten Systems berechnen

$$\langle E_1 \rangle_{\text{mikro-kanonisch}} = \frac{1}{\Omega(E)} \sum_{\substack{r \\ E - \Delta E < E_r \leq E}} E_1(r) = \frac{1}{\Omega(E)} \sum_{E_1} \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E - E_1) \cdot E_1$$

$\downarrow$
 alle Mikrozustände

Wir können nun zeigen, daß sowohl der Nenner $\Omega(E)$ als auch der Zähler $\sum_{E_1} \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E-E_1) \cdot E_1$ dominiert sind durch Terme einer Energie $E_1 = E_1^*$.

Um dies zu zeigen, führen wir eine sogenannte Sattelpunktsnäherung aus:

$$\Omega(E) = \sum_{E_1} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E-E_1) = \sum_{E_1} e^{\beta_1(E_1) + \beta_2(E-E_1)}$$

$$\approx \int \frac{dE_1}{\Delta E_1} e^{\underbrace{\beta_1(E_1) + \beta_2(E-E_1)}_{\text{extensive Größen}}}$$

$$\beta_1(E_1) = N \cdot \tilde{\beta}_1(\tilde{E}_1) \quad \tilde{E}_1 = E_1/N$$

$$\beta_2(E_2) = N \cdot \tilde{\beta}_2(\tilde{E}_2) \quad \tilde{E}_2 = E_2/N$$

$$= \int \frac{dE_1}{\Delta E_1} \exp \left(N \cdot \underbrace{[\tilde{\beta}_1(\tilde{E}_1) + \tilde{\beta}_2(\tilde{E}-\tilde{E}_1)]}_{O(1)} \right)$$

Das Integral wird dominiert durch größten Wert im Exponenten

$$\hookrightarrow E_1^* = \operatorname{argmax}_{E_1} [\tilde{\beta}_1(\tilde{E}_1) + \tilde{\beta}_2(\tilde{E}-\tilde{E}_1)]$$

$$\stackrel{N \gg 1}{\approx} C \cdot \exp \left(N \cdot [\tilde{\beta}_1(\tilde{E}_1^*) + \tilde{\beta}_2(\tilde{E}-\tilde{E}_1^*)] \right)$$

$$\left| \text{Vorfaktor } \sqrt{\frac{-2\pi}{N \cdot \underbrace{f''(E_1^*)}_{< 0 \text{ am Maximum}}}} \right| \text{ mit } f(E_1) = \tilde{\beta}_1(\tilde{E}_1) + \tilde{\beta}_2(\tilde{E}-\tilde{E}_1)$$

Ähnlich können wir für den Zähler vorgehen

$$\sum_{E_1} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E-E_1) \cdot E_1 \stackrel{N \gg 1}{\approx} C \cdot \exp \left(N \cdot [\tilde{\beta}_1(\tilde{E}_1^*) + \tilde{\beta}_2(\tilde{E}-\tilde{E}_1^*)] \right) \cdot E_1$$

Damit ergibt sich insgesamt

$$\langle E_1 \rangle = \frac{\sum_{E_1} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E-E_1) E_1}{\Omega(E)} \approx E_1^*$$

Analog können auch Fluktuationen $\langle (E_1 - E_1^*)^2 \rangle$ um E_1^* berechnet werden. Es stellt sich auch hier eine scharfe Verteilung um E_1^* ein.

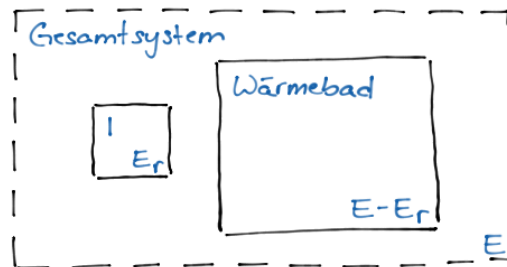
Das kanonische Ensemble

Eine Vielzahl von Systemen ist nicht abgeschlossen, sondern tauscht Energie mit seiner Umwelt aus (vielleicht auch Teilchen oder Volumen $\rightarrow$ später). Bei einem System von Gasatomen könnte dies durch Energieaustausch bei Stößen der Atome mit der Behälterwand geschehen. Dadurch ist die Energie des Systems (Gases) zeitlich nicht konstant, entsprechend kann p_r nicht der mikrokanonischen (Gleich-) Verteilung folgen.

Allerdings ist das Gesamtsystem

abgeschlossen.

System + großes Wärmebad
 (Gas (Behälter



Bad $\gg$ System 1

$\Rightarrow E_r \ll E$

Mit welcher Wahrscheinlichkeit p_r ist das System 1 im Mikrozustand r zu finden? Nach dem zentralen Postulat fordern wir, daß im Gleichgewicht alle Mikrozustände des (abgeschlossenen) Gesamtsystems (= System 1 + Bad) gleich wahrscheinlich sind

$$\Rightarrow p_r = \frac{1 \cdot \Omega_{\text{Bad}}(E - E_r)}{\Omega(E)} = \frac{\text{Anzahl der Mikrozustände mit } E_{\text{Bad}} = E - E_r}{\text{Anzahl aller Mikrozustände}}$$

Wegen $E_r \ll E$ können wir in E_r entwickeln

$$p_r \propto \Omega_{\text{Bad}}(E - E_r) = e^{\mathcal{Z}_{\text{Bad}}(E - E_r)} = \exp \left\{ \underbrace{\mathcal{Z}_{\text{Bad}}(E)}_{\sim N} - \underbrace{\frac{d\mathcal{Z}_{\text{Bad}}}{dE}}_1 \bigg|_E \cdot E_r + \frac{1}{2} \underbrace{\frac{d^2\mathcal{Z}_{\text{Bad}}}{dE^2}}_{1/N} \bigg|_E \cdot E_r^2 + \dots \right\}$$

Da $\mathcal{G}_{\text{Bad}}(E)$ und E extensiv sind, schreiben wir

$$\mathcal{G}_{\text{Bad}}(E) = N \cdot \tilde{\mathcal{G}}_{\text{Bad}}\left(\frac{E}{N}\right) \sim N$$

Größe des Bades

endlich im thermodynamischen
Limes $N \rightarrow \infty$

$$\rightarrow \frac{d\mathcal{G}_{\text{Bad}}(E)}{dE} = \frac{N}{N} \cdot \tilde{\mathcal{G}}'_{\text{Bad}}\left(\frac{E}{N}\right) \sim N^0 \sim 1$$

$$\rightarrow \frac{d^2\mathcal{G}_{\text{Bad}}(E)}{dE^2} \sim \frac{1}{N}$$

Wir brechen daher die obige Reihe nach der ersten Ordnung ab.

Nun gilt aber für genau den ersten Ordnungsterm

$$\frac{d\mathcal{G}_{\text{Bad}}}{dE} = \frac{1}{k_B T}$$

Wobei T die Temperatur des Wärmebads ist.

Damit haben wir

$$p_r = \underbrace{\frac{\Omega_{\text{Bad}}(E)}{\Omega(E)}}_{\text{Konstante}} \cdot e^{-\underbrace{E_r/k_B T}_{\beta}} \rightarrow \boxed{p_r \propto e^{-\beta E_r}}$$

Die Normierung von p_r legt die Proportionalitätskonstante fest

$$\boxed{p_r = \frac{1}{Z(\beta)} \cdot e^{-\beta E_r} \quad \text{mit} \quad Z(\beta) = \sum_r e^{-\beta E_r}} \quad \text{kanonisches Ensemble}$$

Boltzmann-Verteilung kanonische Zustandssumme

Die Boltzmann-Verteilung ist das zentrale konzeptionelle Ergebnis und Werkzeug der statistischen Physik. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein System im Gleichgewicht mit einem Wärmebad der Temperatur T im Mikrozustand r zu finden.

$Z(\beta)$ wird als Zustandssumme bezeichnet. Wir sehen, daß bei der Temperatur T nur Zustände mit $E_r \lesssim k_B T$ zu $Z(\beta)$ beitragen.

Weitere Bemerkungen:

- Details des Wärmebads sind nicht relevant, es ist vollständig durch seine Temperatur beschrieben.
- Das System 1 muß nicht makroskopisch sein. Das kanonische Ensemble beschreibt auch ein einzelnes Teilchen in Kontakt mit einem Wärmebad.
- Jeder Mikrozustand r hat eine endliche Wahrscheinlichkeit.
Der Boltzmann-Faktor $e^{-\beta E_r}$ gibt die relativen Wahrscheinlichkeiten an.
- Der Mikrozustand mit der höchsten Wahrscheinlichkeit ist jener mit der niedrigsten Energie ($\rightarrow$ Grundzustand).
- Allerdings führen höhere Energien E_r auf eine höhere Entropie – es gibt mehr Mikrozustände. Dies führt zu einem "Wettbewerb" zwischen der Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustandes und der Zahl der Mikrozustände mit gegebener Energie (d.h. ein Wettbewerb zwischen Entropie des Systems und des Wärmebads)

$$Z(\beta) = \sum_r e^{-\beta E_r} = \sum_E \underbrace{\Omega(E)}_{\substack{\text{in Schritten} \\ \text{von } \Delta E}} e^{-\beta E} = \sum_E e^{+\beta(E) - \beta E} \\ \approx \int \frac{d\tilde{E}}{\Delta \tilde{E}} \exp \left\{ N \cdot (\tilde{Z}(\tilde{E}) - \beta \tilde{E}) \right\}$$

$\rightarrow$ Sattelpunktsnäherung, Exponent hat Maximum bei

$$\max_{\tilde{E}} (\tilde{Z}(\tilde{E}) - \beta \tilde{E}) \rightarrow \frac{d\tilde{Z}}{d\tilde{E}} - \beta = 0$$

$$\Rightarrow \text{typische Mikrozustände haben Energie } E^* \text{ mit } \left. \frac{d\tilde{Z}}{d\tilde{E}} \right|_{\tilde{E}^*} = \left. \frac{d\tilde{Z}}{dE} \right|_{E^*} = \beta = \frac{1}{k_B T}$$

Eine Expansion um E^* zeigt, daß das Maximum scharf ist für $N \rightarrow \infty$.

$$\begin{aligned} \bullet \langle E_r \rangle_{\text{kanonisch}} &= \sum_r p_r \cdot E_r = \frac{1}{Z(\beta)} \sum_r e^{-\beta E_r} E_r = \frac{1}{Z(\beta)} \left(-\frac{d}{d\beta} \sum_r e^{-\beta E_r} \right) \\ &= \frac{1}{Z(\beta)} \left(-\frac{d}{d\beta} Z(\beta) \right) = -\frac{d}{d\beta} \ln Z(\beta) \end{aligned}$$

Analog: $\frac{d^2}{d\beta^2} \ln Z(\beta) = \frac{d}{d\beta} \left(-\frac{1}{Z} \sum_r e^{-\beta E_r} \cdot E_r \right)$

$$= \underbrace{\frac{1}{Z} \cdot \sum_r e^{-\beta E_r} \cdot E_r^2}_{\text{Ableitung von } e^{-\beta E_r}} - \underbrace{\frac{1}{Z^2} \left(\sum_r e^{-\beta E_r} \cdot E_r \right)^2}_{\substack{\text{Ableitung von } \frac{1}{Z} \\ \text{(ohne Quadrat)}}}$$

$$= \langle E_r^2 \rangle - \langle E_r \rangle^2$$

Für Systeme mit extensiver Energie und Entropie ist $\ln Z$ extensiv

$$\rightarrow \frac{\sqrt{\langle E_r^2 \rangle - \langle E_r \rangle^2}}{\langle E_r \rangle} \propto \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow \text{scharfe Verteilung}$$

- Mikrozustände, die zu $Z(\beta)$ (und seinen Ableitungen) beitragen, liegen auf einer schmalen Energieschale um E_r^* . Wir erwarten also äquivalente Ergebnisse im mikrokanonischen und kanonischen Ensemble. Die beiden Ensemble sind verknüpft durch die Beziehung

$$\underbrace{\frac{1}{k_B T}}_{\text{Wärmebad}} = \underbrace{\frac{d\mathcal{S}}{dE}}_{\substack{\text{Entropie im} \\ \text{mikrokanonischen} \\ \text{Ensemble}}}$$

Die thermische Wellenlänge entspricht der Wellenlänge eines Teilchens mit Energie $E = \pi k_B T$. Sie charakterisiert die mittlere räumliche Ausdehnung eines Teilchens und erlaubt dadurch eine einfache Abschätzung der Quantennatur eines Systems. Quanteneffekte setzen dann ein, wenn die thermische Wellenlänge mit anderen charakteristischen Längenskalen des System vergleichbar wird – etwa der linearen Systemgröße oder der mittleren freien Weglänge. Generell wächst die thermische Wellenlänge mit sinkender Temperatur. Die mittlere freie Weglänge hingegen nimmt mit steigendem Druck ab. Zusammengefasst können wir schließen, daß sich ein Gas bei tiefen Temperaturen oder sehr hohen Drücken nicht mehr klassisch verhält. $\Rightarrow$ Quantengase (Thema späterer Vorlesungen)

Ausgedrückt in der Zustandssumme $Z_1(\beta) = V/\lambda^3$ sehen wir, daß der Quanteneffekt dann einsetzt, wenn $Z_1(\beta) \approx 1$ wird.

Betrachten wir nun den Mittelwert einer beliebigen Größe $A(\vec{p}_1)$, die nur vom Impuls (oder Ort) eines einzelnen, beliebig ausgewählten Teilchens "1" abhängt

$$\langle A(\vec{p}_1) \rangle = \frac{1}{Z_1} \cdot \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \left(\int \frac{d^3 q_i d^3 p_i}{(2\pi\hbar)^3} \right) A(\vec{p}_1) \cdot \exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \beta \sum_{i=1}^N U(\vec{q}_i) \right\}$$

$$= \frac{\frac{1}{N!} V^N \cdot \frac{1}{\lambda^{3(N-1)}} \int \frac{d^3 p_1}{(2\pi\hbar)^3} A(\vec{p}_1) \cdot e^{-\frac{\beta}{2m} \vec{p}_1^2}}{\frac{1}{N!} V^N \cdot \frac{1}{\lambda^{3N}}}$$

$$= \int d^3 p A(\vec{p}) \underbrace{\frac{\lambda^3}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{\beta}{2m} \vec{p}^2}}_{\text{Wahrscheinlichkeitsdichte } g(\vec{p})}$$

Wahrscheinlichkeitsdichte $g(\vec{p})$

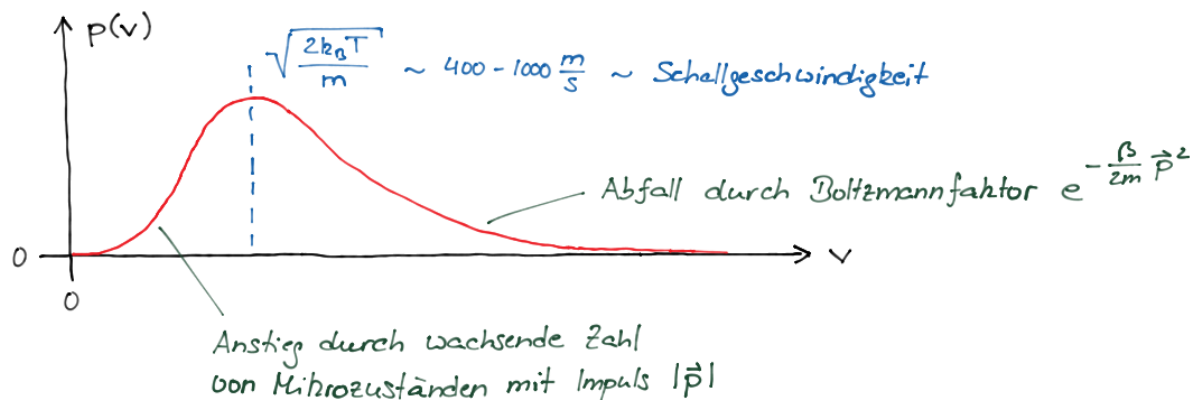
Wir interpretieren $g(\vec{p})$ als die Wahrscheinlichkeitsdichte für den Impuls eines Teilchens. Da die Wahrscheinlichkeitsdichte nur von $\vec{p}^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$ abhängt, können wir $d^3 p$ durch $4\pi p^2 dp$ (Kugelkoordinaten) ersetzen. Führen wir noch eine Variablentransformation zu $v = p/m$ durch, so erhalten wir



eine Wahrscheinlichkeitsdichte von

$$4\pi \underbrace{\frac{\lambda^3}{(2\pi h)^3}}_{(2\pi m k_B T)^{-3/2}} m^3 v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv = \underbrace{4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}}_{\text{Maxwell-Verteilung}} dv$$

Die Maxwell-Verteilung quantifiziert die Wahrscheinlichkeit, ein gegebenes Teilchen im Geschwindigkeitsintervall v bis $v+dv$ anzutreffen



Durch Kollisionen mit Teilchen des Wärmebads erhalten die Gasteilchen eine charakteristische Geschwindigkeitsverteilung, die sogenannte Maxwell-Verteilung. Greift man zu einem Zeitpunkt viele Teilchen heraus, erhält man diese Verteilung. Ebenso, wenn man die Geschwindigkeit eines Teilchens über lange Zeiten beobachtet.

Den ersten Fall kann man experimentell durch die Bedampfung eines sich schnell bewegenden Trommel realisieren:



Den zweiten Fall können wir etwa in numerischen Simulationen nachstellen (siehe Demo).

Klassischer Gleichverteilungssatz

Betrachte eine allgemeine Hamiltonfunktion $\mathcal{H}(q, p)$ eines Systems mit $2N$ Freiheitsgraden

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N) = \mathcal{H}(\underbrace{x_1, \dots, x_{2N}}_{2N \text{ Phasenraumkoordinaten}})$$

Wir betrachten nun den kanonischen Erwartungswert

$$\begin{aligned} \left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right\rangle_{\text{kanonisch}} &= \frac{1}{Z_1} \int \frac{d^{2N}x}{(2\pi\hbar)^{2N}} x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} e^{-\beta \mathcal{H}(x)} \\ &= \frac{1}{Z_1} \underbrace{(-k_B T)}_{1/\beta} \underbrace{\int \frac{d^{2N}x}{(2\pi\hbar)^{2N}} x_i \frac{\partial}{\partial x_j} \left(e^{-\beta \mathcal{H}(x)} \right)}_{\substack{\text{partielle} \\ \text{Integration}}} \end{aligned}$$

$$\begin{cases} 0 & i \neq j \\ - \int \frac{d^{2N}x}{(2\pi\hbar)^{2N}} e^{-\beta \mathcal{H}} = -Z_1 & i = j \end{cases}$$

$$\downarrow$$

$$= k_B T \cdot \delta_{ij}$$

sofern Randterme verschwinden, d.h. $e^{-\beta \mathcal{H}(q, p)}$ für große $|q|$ bzw. $|p|$ hinreichend schnell abnimmt

(Bei abgeschlossenen Systemen muß das Wandpotential berücksichtigt werden.)

Betrachten wir nun eine Hamiltonfunktion der Form

$$\mathcal{H}(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} p_i^2 + V(q_1, \dots, q_N)$$

so folgt

$$\left\langle q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} \right\rangle_{\text{kanonisch}} = \boxed{\left\langle q_i \frac{\partial V}{\partial q_j} \right\rangle_{\text{kanonisch}} = k_B T \delta_{ij}} \quad \text{Virialsatz}$$

$= -F_j$ Kraft auf den Freiheitsgrad j

$$\text{Virial: } -\frac{1}{2} \sum_i q_i F_i \quad (\text{Clausius})$$

Wir nehmen jetzt zusätzlich an, daß V quadratisch in den Koordinaten ist

$$V(q_1, \dots, q_N) = \sum_{i,j=1}^N v_{ij} q_i q_j$$

└ symmetrische Matrix $v_{ij} = v_{ji}$

Beispiel: harmonisch gebundene Teilchen

$$V = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 q_i^2 \quad \text{mit } v_{ij} = \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 \delta_{ij}$$

Dann gilt $\frac{\partial V}{\partial q_i} = \sum_{j=1}^N (v_{ij} + v_{ji}) q_j = 2 \sum_{j=1}^N v_{ij} q_j$

$$\rightarrow \sum_{i=1}^N q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} = 2 \sum_{i,j} v_{ij} q_i q_j = 2V$$

$$\rightarrow \langle V \rangle_{\text{kanonisch}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left\langle q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \right\rangle_{\text{kanonisch}} = \frac{1}{2} k_B T \cdot N$$

$$\rightarrow \text{potentielle Energie pro Freiheitsgrad ist } \frac{1}{2} k_B T$$

Speziell für die harmonisch gebundenen Teilchen gilt

$$\underbrace{\left\langle \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 q_i^2 \right\rangle}_{\substack{\text{potentielle Energie} \\ \text{des Teilchens } i}} = \frac{1}{2} k_B T$$

Entsprechend folgt für die kinetische Energie

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle_{\text{kanonisch}} = \left\langle \frac{1}{m_i} p_i^2 \right\rangle = k_B T$$

$$\rightarrow \underbrace{\left\langle \frac{1}{2m_i} p_i^2 \right\rangle}_{\substack{\text{kinetische Energie} \\ \text{des Teilchens } i}} = \frac{1}{2} k_B T$$

kinetische Energie
des Teilchens i

⇒ Klassischer Gleichverteilungssatz

|| Jeder Freiheitsgrad, der quadratisch in die Hamiltonfunktion eingeht, liefert einen Beitrag $\frac{1}{2} k_B T$ zur mittleren Energie.

Anwendungen:

(i) Einatomiges ideales Gas

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2m} p_i^2 \rightarrow 3N \text{ Freiheitsgrade}$$

$$\rightarrow \text{Energie } E = \langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T \quad (\text{kalorische Zustandsgleichung})$$

(ii) Zweiatomiges ideales Gas

$$H = \sum_{v=1}^N h_v \quad h_v = \text{Energie des Moleküls } v$$

Freiheitsgrade: $\left. \begin{array}{l} \text{Translation} \\ \text{Rotation} \\ \text{Vibration} \end{array} \right\}$



$$h_v = \underbrace{\frac{1}{2M} \vec{p}_v^2}_{\text{Translation}} + \underbrace{\frac{1}{2\Theta} \left(\frac{p_\phi^2}{\sin^2 \vartheta} + p_\vartheta^2 \right)}_{\text{Rotation}} + \underbrace{\left(\frac{p_\xi^2}{2m_r} + \frac{m_r \omega^2 \xi^2}{2} \right)}_{\text{Vibration}}$$

M = Gesamtmasse

m_r = reduzierte Masse

Θ = Trägheitsmoment

ϕ, ϑ = Drehwinkel

→ quadratische Freiheitsgrade: $p_x, p_y, p_z, \vartheta, \phi, \xi, p_\xi$

$$\rightarrow \underline{E = \frac{7}{2} N k_B T}$$

Einige dieser Freiheitsgrade sind bei niedrigen Temp. eingefroren
→ Quanteneffekte

(iii) Regel von Dulong-Petit (Festkörper)

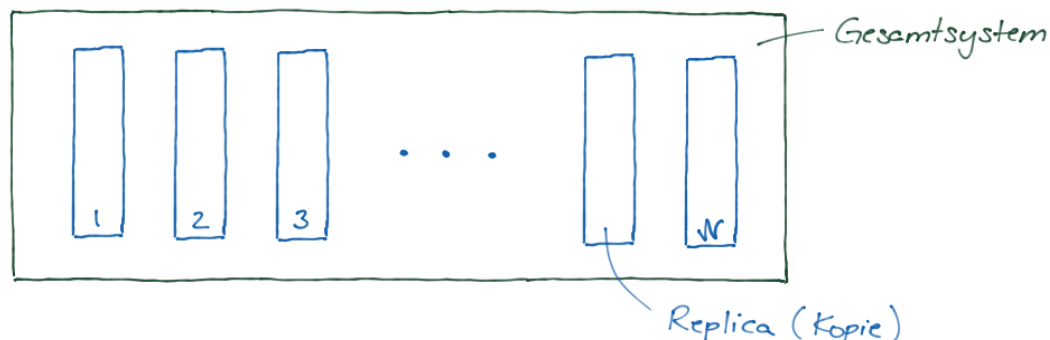
Klassisch gesehen ist ein Festkörper ein System von harmonisch an ihre Gleichgewichtslage gebundene Teilchen mit je 6 quadratischen Freiheitsgraden.



$$\rightarrow E = 3N k_B T$$

Die Gibbs Entropie

Wir betrachten ein Ensemble aus N Kopien (Replicas) eines Systems, die untereinander im Gleichgewicht sind; die Kopien tauschen untereinander Energie aus, als Ganzes bilden sie ein abgeschlossenes System.



$N-1$ Kopien bilden Wärmebad für einzelnes System.

Wir betrachten nun die Zahl n_r der Systeme im Mikrozustand r . Es gilt:

$$\sum_r n_r = N$$

sowie

$$\sum_r n_r \cdot E_r = E$$

Für sehr große N ist $p_r = \frac{n_r}{N}$ etwa die kanonische Verteilung.

Die Entropie des Gesamtsystems ist

$$\begin{aligned} \ln \Omega_N &= \ln \frac{N!}{\prod_r (N p_r)!} \approx N \ln N - \sum_r (p_r N) \ln (p_r N) \\ &= N \left(\ln N - \sum_r p_r \ln (p_r N) \right) \\ &= N \left(\cancel{\ln N} - \sum_r p_r \ln p_r - \underbrace{\sum_r p_r \ln N}_{=1} \right) \\ &= -N \sum_r p_r \ln p_r \end{aligned}$$

Für ein einzelnes System ist damit die Entropie

$$\mathcal{S} = - \sum_r p_r \ln p_r \quad \text{Gibbs - Entropie}$$

Die Gibbs-Entropie verallgemeinert die Boltzmann-Entropie

$$\mathcal{S}_{\text{Gibbs}} = - \sum_r \frac{1}{\Omega_\lambda(E)} \ln \frac{1}{\Omega_\lambda(E)} = \ln \Omega_\lambda(E) \quad \text{für } p_r = \frac{1}{\Omega_\lambda(E)} = \text{const.}$$

auf beliebige Makrozustände (mit variierenden p_r).

Die Gibbs-Entropie ist auch für Systeme außerhalb des Gleichgewichts wohldefiniert.

Die Gibbs - Entropie kann darüber hinaus als Maß interpretiert werden, welches angibt, über wieviele Ereignisse p_i "ausgebreitet" ist und spielt in diesem Zusammenhang eine zentrale Rolle in der Informationstheorie ($\rightarrow$ Shannon-Entropie).

Die quantenmechanische Verallgemeinerung der Gibbs-Entropie ist die von Neumann-Entropie

$$\mathcal{G} = -\text{Tr}(\rho \ln \rho)$$

Dichtematrix

Für die Boltzmann-Verteilung $p_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r}$ erhalten wir

$$\begin{aligned} \beta_{\text{Gibbs}} &= - \sum_r p_r \ln p_r = \frac{1}{Z_1} \sum_r e^{-\beta E_r} (\beta E_r + \ln Z) = \beta \langle E \rangle + \ln Z \\ &= \beta^2 \left(-\frac{1}{\beta} \partial_\beta \ln Z + \frac{1}{\beta^2} \ln Z \right) = \beta^2 \partial_\beta \left(-\frac{1}{\beta} \ln Z \right) \end{aligned}$$

Die Gibbs-Entropie stimmt mit der Boltzmann-Entropie am Sattelpunkt E^* überein

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} = \sum_E e^{\beta(E) - \beta E} = \int \frac{d\tilde{E}}{\Delta\tilde{E}} \exp\{N(\tilde{Z}(E) - \beta\tilde{E})\} \leftarrow \text{Maximum bei } \left. \frac{d\tilde{Z}}{d\tilde{E}} \right|_{\tilde{E}^*} = \beta$$

$$\approx \exp\{N(\tilde{Z}(E^*) - \beta\tilde{E}^*)\}$$

$$\rightarrow e_n \bar{z} = z(E^*) - \rho E^* \quad \rightarrow \quad z(E^*) = \rho E^* + e_n \bar{z} = z_{\text{Gibbs}}$$

Boltzmann-Entropie

Die Verteilung mit maximaler Gibbs Entropie ist die Boltzmann-Verteilung.

Um dies zu sehen, maximieren wir $\ln \Omega_N$ unter den Randbedingungen

$$\sum_r n_r = N \quad \text{und} \quad \sum_r n_r E_r = E$$

$$\rightarrow \frac{\partial}{\partial n_r} \left\{ \ln \frac{N!}{\prod_{r'} n_{r'}!} - \underbrace{\alpha \left(\sum_{r'} n_{r'} - N \right) - \beta \left(\sum_{r'} n_r E_r - E \right)}_{\text{Lagrange-Multiplikatoren}} \right\} = 0$$

$$\rightarrow \underbrace{\frac{\partial}{\partial n_r} \ln \frac{1}{n_r!}} - \alpha - \beta E_r = 0$$

$$= - \frac{\partial}{\partial n_r} \ln n_r! = - \frac{\partial}{\partial n_r} (n_r \ln n_r) = - \ln n_r - 1$$

$$\rightarrow - \ln n_r + 1 - \alpha - \beta E_r = 0$$

$$\rightarrow n_r = e^{1-\alpha-\beta E_r} \propto \underline{\underline{e^{-\beta E_r}}}$$

Das großkanonische Ensemble

Wir betrachten nunmehr ein System, das mit einem Reservoir nicht nur Energie sondern auch Teilchen austauschen kann. Bisher hatten wir Systeme mit einer festen Zahl N von Teilchen betrachtet und daher N als Parameter unterdrückt

$$\underline{\Omega_N(E) = \Omega(E, N)}$$

Zahl der Mikrozustände mit
Energie zwischen $E - \Delta E$ und E
und N Teilchen

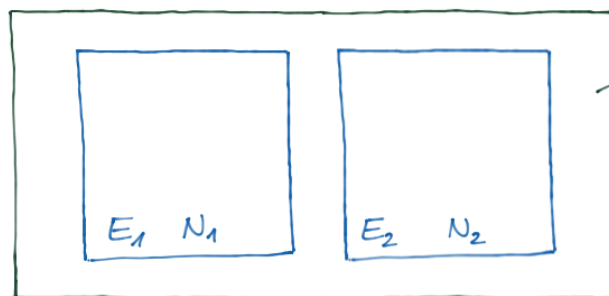
(Neben der Teilchenzahl haben
wir auch das Volumen als expliziten
Parameter unterdrückt.)

In vielen Systemen ist die Teilchenzahl aber keine Erhaltungsgröße, sondern eine fluktuierende Größe. Man denke etwa an die Diffusion von Teilchen über eine (semi)permeable Membran oder den Austausch von Teilchen mit der Atmosphäre.

Um diese Situation einer fluktuierenden Teilchenzahl zu erfassen, benötigen wir keinen neuen konzeptionellen Zugang, sondern können vielmehr die vorhandenen anwenden.

Austausch von Energie und Teilchen

Wir betrachten zwei Systeme mit Energien E_1, E_2 und Teilchenzahl N_1, N_2 .



Gesamtsystem (abgeschlossen)

$$\left. \begin{array}{l} E = E_1 + E_2 \\ N = N_1 + N_2 \end{array} \right\} \text{Erhaltungsgrößen}$$

Zunächst seien die beiden Systeme isoliert, dann können sie über eine Membran Energie und Teilchen austauschen.

Für die Zahl der Mikrozustände des Gesamtsystems gilt

$$\Omega(E_1, E, N_1, N) = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \Omega_1(E_1, N_1) \cdot \Omega_2(E-E_1, N-N_1)$$

Bei welcher Teilchenzahl N_1 wird die Entropie maximiert?

$$0 = \frac{\partial \Omega}{\partial N_1} = \frac{\partial}{\partial N_1} \left(\frac{\Omega_1}{N_1!} \right) \frac{N!}{N_2!} \Omega_2 - \frac{N!}{N_1!} \Omega_1 \frac{\partial}{\partial N_2} \left(\frac{\Omega_2}{N_2!} \right) \quad \left| \times \frac{1}{\Omega_1 \Omega_2} \frac{N_1! N_2!}{N!} \right.$$

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow 0 &= \frac{N_1!}{\Omega_1} \frac{\partial}{\partial N_1} \left(\frac{\Omega_1}{N_1!} \right) - \frac{N_2!}{\Omega_2} \frac{\partial}{\partial N_2} \left(\frac{\Omega_2}{N_2!} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial N_1} \ln \frac{\Omega_1}{N_1!} - \frac{\partial}{\partial N_2} \ln \frac{\Omega_2}{N_2!} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial N_1} \beta_1 - \frac{\partial}{\partial N_2} \beta_2}_{-\frac{\mu_1}{k_B T_1}} = -\frac{\mu_1}{k_B T_1} + \frac{\mu_2}{k_B T_2} \end{aligned}$$

Hierbei haben wir eine neue Größe, das chemische Potential μ , eingeführt.

Das chemische Potential beschreibt, wie sich die Entropie mit der Teilchenzahl ändert.

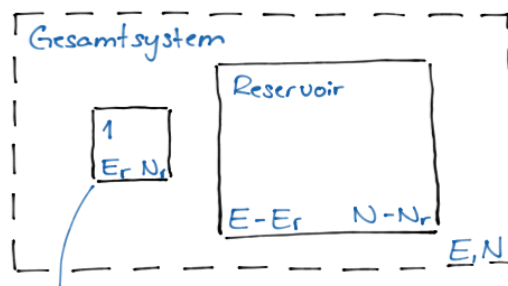
Der zusätzliche Faktor $\left(\frac{1}{T}\right)$ in dieser Definition ist eine Konvention, die dem chemischen Potential die Einheit einer Energie gibt.

Teilchen fließen von einem System mit hohem chemischen Potential zu einem System mit niedrigem chemischen Potential (vgl. Energiefluß durch Temperaturunterschied). Im Gleichgewicht gilt

$$\frac{\partial \beta_1}{\partial N_1} = \frac{\partial \beta_2}{\partial N_2} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2}$$

Kopplung an ein (Energie + Teilchen) - Reservoir

Wir betrachten ein System 1, das mit einem Reservoir Energie und Teilchen austauschen kann. Für diese Situation wollen wir ein statistisches Ensemble definieren, in dem nicht nur die Energie E_1 sondern auch die Teilchenzahl N_1 fluktuieren.



abgeschlossenes Gesamtsystem

$\rightarrow E, N$ konstant

$E_r \ll E$ und $N_r \ll N$

System im Mikrozustand r mit Energie E_r und N_r Teilchen

Wie bei der Herleitung des kanonischen Ensembles betrachten wir die Wahrscheinlichkeit, daß System 1 sich im Mikrozustand r befindet, wenn alle Mikrozustände des Gesamtsystems mit Energie E und Teilchenzahl N gleichwahrscheinlich sind (Gleichgewicht des abgeschlossenen Gesamtsystems)

$$\Rightarrow p_r = \frac{1 \cdot \Omega_{\text{Reservoir}}(E - E_r, N - N_r)}{\Omega(E, N)} \quad (\text{vgl. kanonisches Ensemble, S. 36})$$

Nun gilt:

$$\ln \Omega_R(E - E_r, N - N_r) \stackrel{\text{Taylor}}{\approx} \ln \Omega_R(E, N) - \underbrace{\left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E} \right)}_{\frac{1}{k_B T}} E_r - \underbrace{\left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial N} \right)}_{-\frac{\mu}{k_B T}} N_r$$

Damit haben wir

$$p_r \propto e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}$$

Die Normierung legt die Proportionalitätskonstante fest

$$p_r = \frac{1}{\gamma(\beta, \mu)} e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} \quad \text{mit} \quad \gamma(\beta, \mu) = \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}$$

großkanonisches Ensemble

großkanonische Zustandssumme

Die Summe über Mikrozustände r summiert jetzt über Mikrozustände mit unterschiedlichen Teilchenzahlen

$$\gamma(\beta, \mu) = \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} = \sum_N \underbrace{\sum_{r: N} e^{-\beta E_r + \mu \beta N}}_{\substack{\text{Zustände mit} \\ \text{fixer Teilchenzahl } N}} = \sum_N \underbrace{z(\beta)}_{\substack{\text{kanonische} \\ \text{Zustandssumme}} \cdot \underbrace{(e^{\mu \beta})^N}_{\substack{\text{Fugazität } z = e^{\mu \beta}}}$$

Erwartungswerte von E_r und N_r lassen sich aus Ableitungen von $\ln \gamma(\beta, \mu)$ nach der inversen Temperatur β bzw. des chemischen Potentials μ berechnen

$$\langle N_r \rangle_{\text{großkanonisch}} = \frac{\sum_r N_r \cdot e^{-\beta E_r} \cdot z^{N_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r} z^{N_r}} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \gamma(\beta, \mu) = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \gamma(\beta, \mu)$$

$$\langle E_r \rangle_{\text{großkanonisch}} = \frac{\sum_r E_r \cdot e^{-\beta E_r} \cdot z^{N_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r} \cdot z^{N_r}} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \gamma(\beta, \mu) + \mu \langle N_r \rangle$$

Die Fluktuationen um diese Mittelwerte sind wieder klein $\rightarrow$ scharfe Verteilung.
(analog zum kanonischen Ensemble)

Beispiel: Ideales Gas im großkanonischen Ensemble (klassisch)

$$\begin{aligned} \gamma(\beta, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \underbrace{z(\beta, N)}_{\text{kanonische Zustandssumme}} e^{\beta \mu N} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} [z_1(\beta)]^N \cdot \underbrace{z^N}_{e^{\beta \mu N}} \\ &= \exp \left\{ z \cdot z_1(\beta) \right\} = \exp \left\{ \frac{V \cdot e^{\beta \mu}}{\lambda^3} \right\}. \end{aligned}$$

Wir werden später explizit zeigen, daß dieses Ensemble dieselben Observablen $E(T), \dots$ liefert wie das kanonische oder mikrokanonische Ensemble.

Zusammenfassung – statistische Ensemble

Ensemble	Statistik
mikrokanonisch	$\Omega(E, V, N) = \sum_r 1$
kanonisch	$Z(T, V, N) = \sum_r e^{-\beta E_r} = \sum_E \Omega(E, V, N) e^{-\beta E}$
großkanonisch	$\gamma(T, V, \mu) = \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} = \sum_N Z(T, V, N) e^{\beta \mu N}$

Laplace-Transformation $f(x) \rightarrow \int_0^\infty dx e^{-px} f(x) = g(p)$

Ideale Quantengase

Wir haben in unseren Betrachtungen zum idealen Gas an verschiedenen Stellen schon bemerkt, daß wir Quanteneffekte nur teilweise (etwa bei der Einführung des $1/N!$ Vorfaktors) oder unzureichend (etwa bei großen thermischen Wellenlängen $\lambda^3 \sim V$) in unseren Rechnungen berücksichtigt haben. Dies wollen wir an dieser Stelle korrigieren und ideale (= nicht - wechselwirkende) Quantengase von Bosonen und Fermionen vollumfassend beschreiben.

Bosonen und Fermionen

Symmetrie der Wellenfunktion unter Permutationen

In der Quantenmechanik hat die Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen physikalische Konsequenzen, die weit über den Korrekturfaktor $1/N!$ in der klassischen Zustandssumme hinausgehen.

Ein quantenmechanisches N-Teilchen-System wird beschrieben durch die Wellenfunktion

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t)$$

Vertauschung zweier Teilchen durch den Permutationsoperator

$$P_{mn} \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_m, \dots, \vec{r}_n, \dots, \vec{r}_N, t) = \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \dots, \vec{r}_m, \dots, \vec{r}_N, t)$$

Wegen Ununterscheidbarkeit: $|P_{mn} \psi|^2 = |\psi|^2$

$$\rightarrow P_{mn} \psi = e^{i\alpha} \psi$$

Phase

$$\left. \begin{array}{l} \alpha = 0 \text{ oder } \pi \\ e^{i\alpha} = \pm 1 \end{array} \right\}$$

Außerdem gilt: $(P_{mn})^2 = \mathbb{1}$ (Einheitsoperator)

$\alpha = 0$: Wellenfunktion ist symmetrisch } S.N. Bose 1924
Teilchen sind Bosonen } P.A.M. Dirac 1926

$\alpha = \pi$: Wellenfunktion ist antisymmetrisch } E. Fermi 1926
Teilchen sind Fermionen

allgemeines α : "Anyonen" existieren als Anregungen in 2D Elektronengas } R.B. Laughlin
 $\rightarrow$ fraktioneller Quanten-Hall-Effekt } 1983

Wir betrachten nun speziell ein System von nicht-wechselwirkenden, identischen Teilchen ("ideales Gas" im allgemeinen Sinne) mit Hamilton-Operator

$$H = \sum_{v=1}^N h_v$$

└ Einteilchen-Operator

Die Eigenfunktionen des Einteilchen-Operators h seien

$$h \varphi_{\mu}(\vec{r}) = \varepsilon_{\mu} \varphi_{\mu}(\vec{r})$$

└ Einteilchen-Energie

Dann ist jede Linearkombination von Produktzuständen ein Eigenzustand des N -Teilchen-Hamiltonians H

$$\psi = \varphi_{\mu_1}(\vec{r}_1) \underbrace{\varphi_{\mu_2}(\vec{r}_2) \dots \varphi_{\mu_N}(\vec{r}_N)}_{\text{Teilchen \#2 in Zustand } \mu_2 \text{ etc.}}$$

$$\rightarrow H\psi = \sum_{v=1}^N h_v \prod_{v=1}^N \varphi_{\mu_v}(\vec{r}_v) = \sum_{v=1}^N \varepsilon_{\mu_v} \cdot \psi$$

└ h_v wirkt nur auf Teilchen v bei $\vec{r}_v$

Eine allgemeine Linearkombination von Produktzuständen ist aber weder symmetrisch noch antisymmetrisch.

symmetrisierter Produktzustand

Sei $\pi(1), \pi(2), \dots, \pi(N)$ eine Permutation der Zahlen $1, \dots, N$. Es gibt $N!$ derartige Permutationen.

Dann ist der symmetrisierte Produktzustand aus Einteilchenzuständen $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N$ gegeben durch

$$\psi_s(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\pi} \varphi_{\mu_{\pi(1)}}(\vec{r}_1) \dots \varphi_{\mu_{\pi(N)}}(\vec{r}_N)$$

└ Normierungsfaktor └ Summe über alle Permutationen

Falls alle μ_i verschieden sind, ist $\mathcal{N} = \sqrt{N!}$.

ψ_s ist ein möglicher Zustand für N Bosonen.

Antisymmetrisierter Produktzustand

Jede Permutation π lässt sich aus elementaren Vertauschungen zusammensetzen. Das Vorzeichen einer Permutation ist

$$\text{sgn}(\pi) = \begin{cases} +1 & \text{Permutation aus gerader Zahl von Vertauschungen} \\ -1 & \text{---||--- ungerader ---||---} \end{cases}$$

Der antisymmetrisierte Produktzustand ist dann

$$\begin{aligned} \Psi_A(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= \frac{1}{N!} \sum_{\pi} \text{sgn}(\pi) \varphi_{\mu_{\pi(1)}}(\vec{r}_1) \dots \varphi_{\mu_{\pi(N)}}(\vec{r}_N) \\ &= \frac{1}{N!} \det \begin{pmatrix} \varphi_{\mu_1}(\vec{r}_1) & \dots & \varphi_{\mu_N}(\vec{r}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_{\mu_1}(\vec{r}_N) & \dots & \varphi_{\mu_N}(\vec{r}_N) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Slater - Determinante
 $N! = \sqrt{N!}$

Daraus folgt unmittelbar das Pauli-Prinzip

$$\left. \begin{array}{l} \vec{r}_i = \vec{r}_j \\ \text{oder } \mu_i = \mu_j \end{array} \right\} \text{ für } i \neq j \rightarrow \Psi_A = 0$$

Zwei Fermionen können nicht den gleichen Zustand besetzen.

Beispiel: $N = 2$

$$\Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) + \varphi_1(\vec{r}_2) \varphi_2(\vec{r}_1) \right)$$

$$\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) - \varphi_1(\vec{r}_2) \varphi_2(\vec{r}_1) \right)$$

Insbesondere gilt für die Wahrscheinlichkeit, beide Teilchen am selben Ort anzutreffen

$$|\Psi_A(\vec{r}, \vec{r})|^2 = 0 \quad \text{statistische Abstoßung}$$

$$|\Psi_S(\vec{r}, \vec{r})|^2 = 2 \cdot \underbrace{|\varphi_1(\vec{r})|^2 |\varphi_2(\vec{r})|^2}_{\text{Wahrscheinlichkeit für unterscheidbare Teilchen}}$$

statistische Anziehung!

Spin - Statistik - Theorem (Lüders + Zumino 1958)

- || Teilchen mit ganzzahligem Spin sind Bosonen.
 || Teilchen mit halbzahligem Spin sind Fermionen.

Plausibilitätsargument (Feynman)

(i) Eigenfunktion der z-Komponente des Drehimpulses

$$Y_{\ell m} \sim e^{im\varphi} \quad m = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell$$

└ Kugelflächenfunktion

Drehung um 2π : $\varphi \rightarrow \varphi + 2\pi$

$$e^{im\varphi} \rightarrow e^{im(\varphi+2\pi)} = e^{im\varphi}$$

falls m, ℓ ganzzahlig

Benutzt man dieselben Eigenfunktionen für halbzahligen Drehimpuls (= Spin)
 so gilt $e^{im(\varphi+2\pi)} = -e^{im\varphi}$

→ Wellenfunktion ändert bei Drehung um 2π ihr Vorzeichen

(ii) Vertauschung zweier Teilchen entspricht einer Drehung von 2π .

Fermi-Dirac und Bose-Einstein-Verteilungen

Wir wollen nun ein Gas aus Fermionen mit Spin $\frac{1}{2}$ oder Bosonen mit ganzzahligem Spin betrachten. Unser erster Schritt in diese Richtung ist eine effektive Beschreibung eines Mikrozustands. Hierzu führen wir die sogenannte Besetzungszahldarstellung ein.

Besetzungszahldarstellung

Die Zustände ψ_S und ψ_A sind eindeutig festgelegt durch die Angabe, welche Einteilchen-Zustände μ mit wieviel Teilchen besetzt sind:

$$\psi_S, \psi_A \rightarrow |\{n_\mu\}\rangle = |n_1, n_2, \dots\rangle$$

n_μ = Anzahl der Teilchen im Zustand μ

$n_\mu = 0$ oder 1 für Fermionen (Pauli-Prinzip)

$n_\mu = 0, 1, 2, \dots, N$ für Bosonen

$$\sum_{\mu} n_{\mu} = N \quad (i)$$

Die Energie des Zustands ist dann $\mathcal{H} |n_1, n_2, \dots\rangle = \sum_{\mu} \epsilon_{\mu} n_{\mu} \quad (ii)$

Auf der Basis von (i) und (ii) kann die Thermodynamik großkanonisch entwickelt werden.

Die großkanonische Zustandssumme

Wir summieren über Mikrozustände mit beliebiger Teilchenzahl N , d.h. über alle von der Teilchen-Statistik (Bosonen vs. Fermionen) erlaubten Kombinationen der Besetzungszahlen $\{n_j\}$

$$\begin{aligned} \gamma(\beta, \mu) &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \dots \underbrace{e^{-\beta(\sum_j n_j \epsilon_j - \mu \sum_j n_j)}}_{\prod_j \exp\{-\beta n_j (\epsilon_j - \mu)\}} \\ &= \prod_j \underbrace{\sum_{n_j} (e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)})^{n_j}}_{\text{Zustandssumme } \chi_j \text{ des Zustandes } j} = \prod_j \chi_j \end{aligned}$$

Mit dieser Zustandssumme γ_j für einen Zustand j

$$\gamma_j = \sum_{n_j} \left(e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)} \right)^{n_j}$$

können wir nun weiterarbeiten. Unabhängig von der Teilchen-Statistik können wir damit etwa die mittlere Besetzungszahl des Zustandes j berechnen

$$\langle n_j \rangle = k_B T \cdot \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \gamma_j \quad \rightarrow \text{Gesamtteilchenzahl } N = \sum_j \langle n_j \rangle$$

Abhängig von der Teilchen-Statistik können wir γ_j weiter auswerten:

(i) Fermionen $n_j = 0, 1$

$$\rightarrow \gamma_j = 1 + e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)}$$

$$\rightarrow \langle n_j \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left(1 + e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)} \right) = \frac{e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)}}$$

$$= \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} + \underline{1}}$$

Fermi-Dirac
Verteilung

(ii) Bosonen $n_j = 0, 1, 2, \dots$

$$\rightarrow \gamma_j = \sum_{n_j=0}^{\infty} \left(e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)} \right)^{n_j} \quad \text{geometrische Reihe}$$

$$= \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)}}$$

$$\rightarrow \langle n_j \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left(1 - e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)} \right) = \frac{e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)}}$$

$$= \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} - \underline{1}}$$

Bose-Einstein
Verteilung

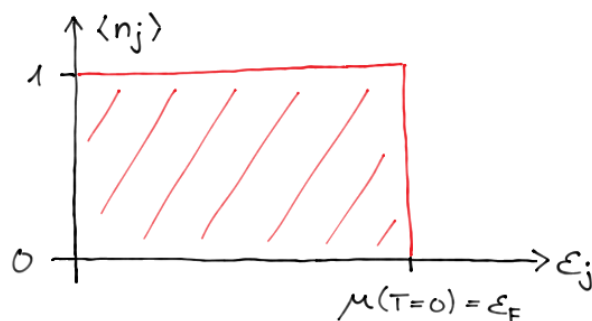
Das ideale Fermi-Gas

Wir wollen den speziellen Fall nicht-wechselwirkender Fermionen, das ideale Fermi-Gas, genauer betrachten.

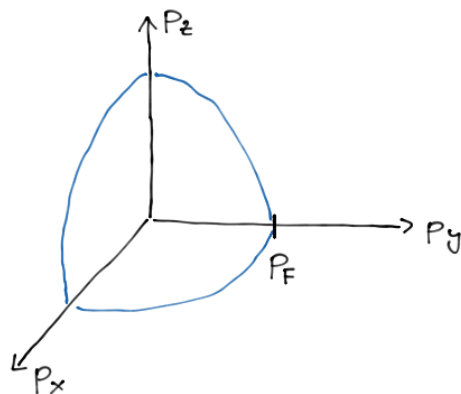
Grundzustand ($T=0$)

Für $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$) wird die mittlere Besetzungszahl zur Stufenfunktion

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} + 1} \rightarrow \begin{cases} +1 & \epsilon_j < \mu \\ 0 & \epsilon_j > \mu \end{cases}$$



Alle Zustände bis zur Fermi-Energie ϵ_F ("Fermi-Kante") sind besetzt. Diese Zustände bilden die "Fermi-Kugel" im Impulsraum



$$\epsilon_F = \frac{1}{2m} p_F^2 \quad \text{Fermi-Energie}$$

$$p_F = \hbar \cdot k_F \quad \text{Fermi-Impuls}$$

Jedes Teilchen besetzt einen Zustand (Pauli-Prinzip)

$$\rightarrow N = \underbrace{(2S+1)}_{\text{Spin-Entartung}} \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_{|\vec{p}| \leq p_F} d^3\vec{p} = (2S+1) \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \underbrace{\frac{4\pi}{3} p_F^3}_{\text{Kugelvolumen}}$$

Damit ergibt sich für den Fermi-Impuls p_F

$$\rightarrow p_F = \left(\frac{6\pi^2}{2S+1} \right)^{1/3} \hbar \rho^{1/3} \quad \text{mit Teilchendichte } \rho = \frac{N}{V}$$

$$\rightarrow \boxed{\epsilon_F = \left(\frac{6\pi^2}{2S+1} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \rho^{2/3}}$$

Beispiel: Leitungselektronen in Na

$$\rho \simeq 2,5 \cdot 10^{28} \frac{1}{m^3}$$

$$\rightarrow \text{Fermigeschwindigkeit } v_F = \frac{1}{m} p_F = 1,1 \cdot 10^6 \frac{m}{s} \quad (\text{nicht-relativistisch})$$

$$\text{Fermi-Temperatur } T_F = \epsilon_F / k_B \simeq 36000 \text{ K}$$

$$\epsilon_F = 3,1 \text{ eV}$$

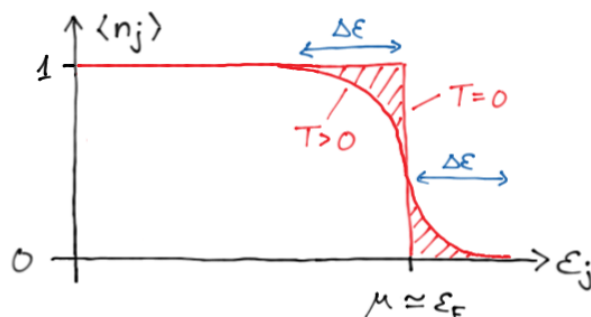
Gesamtenergie im Grundzustand

$$\begin{aligned} E &= \sum_{|\vec{p}| \leq p_F} \frac{\vec{p}^2}{2m} = (2S+1) \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_{|\vec{p}| \leq p_F} d^3\vec{p} \frac{\vec{p}^2}{2m} = (2S+1) \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \frac{1}{2m} \underbrace{\int_0^{p_F} dp p^4}_{\frac{p_F^5}{5}} \\ &= \frac{(2S+1)V}{20\pi^2 m \hbar^3} p_F^5 = \underline{\underline{\frac{3}{5} \epsilon_F \cdot N}} \end{aligned}$$

$$\rightarrow E(T=0, V, N) = \frac{3}{5} \left(\frac{6\pi^2}{2S+1} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{N^{5/3}}{V^{2/3}} \quad \text{kalorische Zustandsgleichung bei } T=0$$

Tiefe Temperaturen ($T > 0$)

Qualitatives Bild: „Fermi-Kante schmilzt ab.“



Thermische Anregungen bringen Teilchen aus dem Energiebereich $\epsilon_F - \Delta\epsilon \leq \epsilon_j \leq \epsilon_F$ in den Bereich $\epsilon_F \leq \epsilon_j \leq \epsilon_F + \Delta\epsilon \rightarrow \underline{\Delta\epsilon = k_B T}$

Der Bruchteil der angeregten Teilchen ist

$$\frac{\Delta N}{N} \approx \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_F} \approx \frac{k_B T}{\epsilon_F} \rightarrow \Delta N \approx \frac{k_B T}{\epsilon_F} \cdot N$$

Die Energieerhöhung pro Teilchen $\Delta\epsilon \approx k_B T$

$$\begin{aligned} \rightarrow \text{Erhöhung der Gesamtenergie } E(T) - E(T=0) &= E - \frac{3}{5} \epsilon_F N \approx k_B T \cdot \Delta N \\ &\approx \frac{(k_B T)^2}{\epsilon_F} \cdot N \end{aligned}$$

Fermi-Gase haben eine vergleichsweise niedrige Wärmekapazität - nur Teilchen nahe der Fermi-Kante können bei Erhöhung der Temperatur in ein höheres Energieniveau wechseln (weit unter der Fermi-Kante sind alle Energieniveaus besetzt, weit darüber gibt es keine besetzten Zustände).

Wärmekapazität $C_V = \frac{\partial E}{\partial T} \approx \frac{k_B^2 T}{\epsilon_F} \cdot N \rightarrow$ verschwindet linear in T .

Zusammenfassung Verteilungen

Fermionen

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} + 1}$$

Fermi-Dirac

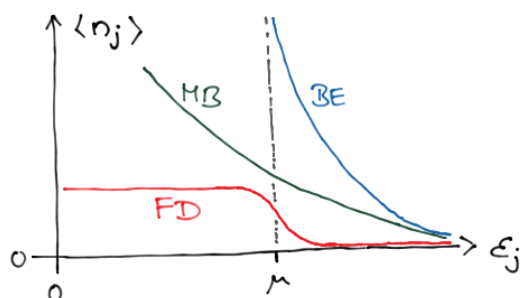
$$\langle n_j \rangle \approx \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)}}$$

Maxwell-Boltzmann

Bosonen

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} - 1}$$

Bose-Einstein



Für sehr kleine Teilchendichten $\langle n_j \rangle \ll 1$ "spüren" die Teilchen nicht, ob es sich um Bosonen oder Fermionen handelt, da meist kein, selten eins und sehr selten zwei Teilchen in einem Energieniveau sind.

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{\underbrace{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} \pm 1}_{\gg 1}} \approx e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)}$$