Statistische Physik

Vorlesungsskript zum Modul P21

Prof. Dr. Jan Plefka

Quantenfeld- und Stringtheorie Institut für Physik



Version 14. Februar 2018

Inhaltsverzeichnis

Ι	Grun	dlagen
	I.1	Vorbemerkungen
	I.2	Wahrscheinlichkeiten
	I.3	Klassische statistische Mechanik
	I.4	Liouville Gleichung
	I.5	Quantenstatistik
Π	Gleic	ngewichtsensembles
	II.1	Mikrokanonisches Ensemble
	II.2	Klassisches ideales Gas
	II.3	Quantenmechanische ungekoppelte Oszillatoren
	II.4	Entropie
	11.5	Entropie im mikrokanonischen Ensemble
	IL.6	Definition der Temperatur 18
	II 7	Äußere Parameter und Druck 20
	11.8	Zustandsgleichungen des idealen Gases 22
	11.0	Kalorische Zustandsgleichung von ungekonnelten guantenmechanischen harmoni-
	11.5	schen Oszillatoren 23
	II 10	Das kanonische Ensemble 24
	II.10 II 11	Canaralisierte kanonische statistische Operatoren 27
	II.II II 19	Klassischer Virialsatz und Äquipartitionstheorom
	II.12 II 13	Äquivalang von mikrokanonischer und kanonischer Gesamtheit für makroskonische
	11.10	Systeme
ш	Angel	blues an die Thermodynamik
111	III 1	Die assozijerten thermodynamischen Funktionen 37
	111.1 111.9	Logendro Transformationen 30
	111.2 111.2	Thermodynamische Potentiele und Legendre Transformationen 30
		Cibbs Dubon Polation in homogenen Systemen
	111.4 TTT F	Gibbs-Dullelli Relation III nonlogenell Systement 40 Abbitton non the one objective relation on the objective relation of the objective relation o
T 77	111.0 I.l1	Ableitungen thermodynamischer Funktionen
1 V	Ideale	Quantengase
		Grobkanonisches Potential
	1V.2	Erste Quantenkorrekturen
	1V.3	Entartetes ideales Fermigas
	10.4	Bose-Einstein Kondensation
	IV.5	Photonengas $\dots \dots \dots$
	IV.6	Phononen (Gitterschwingungen) in Festkorpern
V	Das r	eale Gas und die Virialentwicklung
	V.1	Das klassische reale Gas
	V.2	Quantenkorrekturen für reale Gase (ENTFALLT)
	V.3	Qualitative Abschätzung von $B(T)$
	V.4	Die Van-der-Waals Zustandsgleichung
	V.5	Die Maxwell-Konstruktion
	V.6	Gesetz der korrespondierenden Zustände
	V.7	Van-der-Waals Gleichung in der Umgebung des kritischen Punktes 80

VI	Magnetismus und Gittermodelle				
	VI.1	Hamiltonoperator und Dichtematrix	83		
	VI.2	Diamagnetismus von Atomen	85		
	VI.3	Paramagnetismus ungekoppelter magnetischer Momente	86		
	VI.4	Ferromagnetismus	87		
	VI.5	Mean-Field-Theorie für das Ising-Modell	89		
	VI.6	Systematische Entwicklung jenseits der Mean-Field-Theorie (Plefka-Entwicklung)	94		
\mathbf{VII}	VII Phasenübergänge				
	VII.1	Begriffe	101		
	VII.2	Kritische Fluktuationen	105		
	VII.3	Kritische Exponenten	107		
	VII.4	Skalengesetze	108		
	VII.5	Landau-Theorie	111		
	VII.6	Das eindimensionale Ising-Modell: exakte Lösung	114		
	VII.7	Mikroskopische Theorie des Phasenübergangs	117		
	VII.8	Mathematisches Modell eines Phasenübergangs	120		

Abbildungsverzeichnis

I.1	Trajektorie im Phasenraum	;
I.2	Phasendiagramm des harmonischen Oszillators	;
I.3	Potenzialtopf	7
I.4	Liouville	3
I.5	Liouville Theorem)
II.1	"Energieschale" im Phasenraum. Phasenraumoberfläche $\Omega(E)$	L
II.2	Phasenraumvolumen 13	3
II.3	Gaszylinder	
II.4	Kalorische Zustandsgleichung von ungekoppelten harmonischen Oszillatoren 23	3
II.5	Raum aller Operatoren mit Untermengen	7
II.6	Zu den Lagrange-Multiplikatoren 28	3
IV.1	Würfel vom Volumens V mit N freien Teilchen43	3
IV.2	Fermi-Kugel)
IV.3	Verteilungsfunktion)
IV.4	"Aufweichung" der Stufenfunktion im Bereich $\mu \pm \frac{1}{2}kT$)
IV.5	Wärmekapazität und Druck über Temperatur	3
IV.6	Die Funktion $g_{3/2}(z)$ ist endlich bei $z = 1$ und existiert für $z > 1$ nicht in \mathbb{R} (in der	
	Tat wird sie komplex)	3
IV.7	Functionen $F(z)$ und $g_{3/2}(z)$	ŀ
IV.8	"Umgedrehte" Funktion $z = z(n\lambda^3)$	j
IV.9	Unterschiedliche Phasen	j
IV.10	Kritische Temperatur	7
IV.11	Kritische Temperatur	7
IV.12	Spektrale Energiedichte $u(\omega)$)
IV.13	Grenzfälle der spektralen Energiedichte	
IV.14	Verallgemeinerung auf 3D	3
IV.15	Beide Grenzfälle der Wärmekapazität	j
IV.16	Phonon-Zustandsdichte (Debye-Näherung) 66	;
V.1	Das freie Volumen des "grauen" Teilchens ist in 1 kleiner als in 2	j
V.2	Reale-Isotherme)
V.3	Konturplot	L
V.4	Spezifische Wärme weißt Sprung in T_c auf! Phasenübergang $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots $ 82	2
VI.1	Plot der Gibbs'schen freien Energie	2
VI.2	Domänenstruktur	3
VI.3	"Curie-Weiß-Gesetz". χ divergiert bei $T = T_c$	}
VII.1	Beispiel: Phasendiagramm des Wassers (H ₂ O)	L

I Grundlagen

I.1 Vorbemerkungen

Statistische Physik behandelt Systeme <u>sehr vieler</u> Teilchen (Freiheitsgrade), typisch $N \approx 10^{23} \frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^3}$, z.B. Gase, Flüssigkeiten, Festkörper, weiche Materialien, biologische Systeme, etc.

Annahme

Für diese N Teilchen (oder Freiheitsgrade) sind die fundamentalen Naturgesetze bekannt.

Quantenmechanik: Hamiltonoperator und Schrödingergleichung.

Klassische Mechanik: Bewegungsgleichungen.

Problem

- i) Bewegungsgleichungen für 10^{23} wechselwirkende Teilchen sind <u>nicht realistischerweise</u> lösbar.
- ii) Anfangsbedingungen für $t = t_0$ von allen Teilchen <u>nicht realistischerweise</u> bestimmbar.

 \Rightarrow Genauer Mikrozustand eines Vielteilchenssystems unbekannt.

Definition I.1.1 (MIKROZUSTAND). Ein Mikrozustand wird in der klassischen Mechanik durch die genau Kenntnis aller Trajektorien der Teilchen des Systems $\mathbf{x}_i(t) \forall i$, in der Quantenmechanik durch die Kenntnis der Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_N; t)$ des Systemes definiert.

<u>Aber:</u> In der Regel ist der Mikroszustand uninteressant. Man möchte Kenntnis über makroskopische Eigenschaften des Systems haben. Außerdem führen kleine Störungen zur Änderung des Mikrozustandes bei unverändertem Makrozustand.

Definition I.1.2 (MAKROZUSTAND). Charakterisiert durch wenige makroskopische Größen wie E, V, P, T, N, \ldots Zu einem Makrozustand gehören in der Regel eine Vielzahl von Mikrozuständen. \Rightarrow Notwendigkeit einer statistischen Beschreibung des Makrozustandes.

Zentrale Aufgabe der statistischen Physik

Beschreibung des Makrozustandes durch Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten der zugehörigen Mikrozustände. Die Gesamtheit der mit ihrer Häufigkeit gewichteten Mikrozustände, die einen gegebenen Makrozustand repräsentieren, nennt man *statistisches Ensemble* bzw. *statistische Gesamtheit*.

I.2 Wahrscheinlichkeiten

Wir wollen zunächst einige Begriffe und Relationen der Wahrscheinlichkeitstheorie zusammenstellen.

• Zufallsvariablen: X kann Werte $x \in [a, b]$ (kontinuierlich) annehmen.

I Grundlagen

• Wahrscheinlichkeitsdichte: w(X), wobei gilt w(X) dx = Wahrscheinlichkeit, dass X in [x, x + dx] liegt.

Normiertheit:
$$\int_{a}^{b} dx w(x) = 1$$
 (I.1)

 $\bullet \ \ Mittelwerte:$

$$\langle X \rangle = \int_{a}^{b} dx \, X \, w(x) \tag{I.2}$$

für Funktion von X:

$$\langle F(X) \rangle = \int_{a}^{b} dx F(X) w(x) \tag{I.3}$$

- Momente: $\mu_n \coloneqq \langle X^n \rangle$, n-te Moment der Wahrscheinlichkeitsdichte w(X)
- Schwankungsquadrat (Streuung):

$$(\Delta X)^{2} \coloneqq \langle X^{2} \rangle - \langle X \rangle^{2} = \langle (X - \langle X \rangle)^{2} \rangle$$
(I.4)

• Charakteristische Funktion:

$$\chi(k) \coloneqq \int_{-\infty}^{\infty} dx \, e^{-ikx} \, w(x)$$
$$= \left\langle e^{-ikX} \right\rangle \tag{I.5}$$

Umkehrung durch Fouriertransformation:

$$w(X) = \int \frac{dk}{2\pi} e^{ikx} \chi(k)$$

$$w(X) \underset{\text{DUAL}}{\longleftrightarrow} \chi(k)$$
(I.6)

$$\chi(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \langle X^n \rangle$$
(I.7)

Die charakteristische Funktion ist erzeugende Funktion der Momente

$$\mu_n = \langle X^n \rangle = \left(i \frac{d}{dk} \right)^n \chi(x) \Big|_{k=0}$$
(I.8)

• Wahrscheinlichkeitsdichte von Zufallsfunktionen: F(X) ist selbst Zufallsvariable, die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte $w_F(f)$ ist:

$$w_F(f) = \langle \delta(F(X) - f) \rangle \tag{I.9}$$

Beweis.

$$w_F(f) = \int \frac{dk}{2\pi} e^{ikf} \left\langle e^{-ikF} \right\rangle \tag{I.10}$$

$$= \int \frac{dk}{2\pi} e^{ikf} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \langle F^n \rangle, \qquad \langle F^n \rangle = \int dx \, w(x) F(x)^n \tag{I.11}$$

$$= \int \frac{dk}{2\pi} e^{ikf} \int dx \, w(x) \, e^{-ikF(x)} \tag{I.12}$$

$$= \int dx \, w(x) \,\delta(F(x) - f) \tag{I.13}$$

$$= \left\langle \delta(F(x) - f) \right\rangle. \qquad \Box$$

• Korrelation: Für mehrdimensionale Verteilung X_i , i = 1, 2, ..., N:

$$K_{ij} = \langle (X_i - \langle X_i \rangle)(X_j - \langle X_j \rangle) \rangle$$
(I.14)

Korrelation der Fluktuationen, Fluktuation $\widehat{=}$ Abweichung vom Mittelwert.

Zentraler Grenzwertsatz

Gegeben: Unabhängige Zufallsgrößen X_1,\ldots,X_N mit identischen Wahrscheinlichkeitsverteilungen:

$$w(X_1), w(X_2), \dots, w(X_N) \Rightarrow \langle X \rangle = \langle X_1 \rangle = \dots = \langle X_N \rangle$$
 (I.15)

Betrachte Summe: $Y = X_1 + X_2 + \dots + X_N$

<u>Gesucht:</u> Wahrscheinlichkeitsdichte $w_Y(y)$ für die Summe Y:

$$w_Y(y) = ? \quad \text{für} \quad N \to \infty$$
 (I.16)

Ein Beispiel aus der Physik ist ein System N freier Teilchen, X_i ist Energie des *i*ten Teilchens, Y die Gesamtenergie.

Aussage: $w_Y(y)$ Gauss-Verteilung:

$$w_Y(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N(\Delta X)^2}} e^{-\frac{(y-N(X))^2}{2(\Delta X)^2}N} \quad \text{für} \quad N \gg 1,$$
(I.17)

mit
$$\langle Y \rangle = N \langle X \rangle$$
 und $\Delta y = \sqrt{N} \Delta X$

Beweis. Betrachte Fluktuation von Y:

$$Z \coloneqq \sum_{i} \left(X_i - \langle X_i \rangle \right) \frac{1}{\sqrt{N}} = \left(Y - N \left\langle X \right\rangle \right) \frac{1}{\sqrt{N}}$$
(I.18)

$$w_Z(z) = \int \left(\prod_{i=1}^N dx_i \, w(x_i)\right) \delta\left(z - \frac{\sum_i x_i}{\sqrt{N}} + \sqrt{N} \,\langle X \rangle\right) \tag{I.19}$$

$$= \int \frac{dk}{2\pi} \left(\int \prod_{i=1}^{N} dx_i \, w(x_i) \right) e^{ik(z + \sqrt{N} \langle X \rangle)} \cdot e^{-ik\sum_i \frac{x_i}{\sqrt{N}}}$$
(I.20)

$$= \int \frac{dk}{2\pi} e^{ik(z+\sqrt{N}\langle X\rangle)} \chi\left(\frac{k}{\sqrt{N}}\right)^{N}.$$
 (I.21)

Nun ist

$$\chi(q) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-iq)^n}{n!} \mu_n =: \exp\left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-iq)^n}{n!} C_n\right].$$
 (I.22)

Zusammenhang:

$$c_{0} = 0$$

$$c_{1} = \mu_{1} = \langle X \rangle$$

$$c_{2} = \mu_{2} - \mu_{1}^{2} = (\Delta X)^{2}$$

$$c_{3} = \mu_{3} - 3\mu_{1}\mu_{2} + 2\mu_{1}^{3}$$

$$c_{4} = \mu_{4} - 4\mu_{1}\mu_{3} - 3\mu_{2}^{2} + 12\mu_{1}^{2}\mu_{2} - 6\mu_{1}^{4}$$

$$\vdots$$

I Grundlagen

Einsetzen liefert:

$$w_{z}(z) = \int \frac{dk}{2\pi} e^{ikz + ik\sqrt{N}\langle X \rangle} e^{-i\sqrt{N}\langle X \rangle - \frac{1}{2}k^{2}(\Delta X)^{2} + k^{2}\frac{c_{3}}{\sqrt{N}} + \dots}$$

$$\stackrel{N \to \infty}{\to} \int \frac{dk}{2\pi} e^{ikz - \frac{1}{2}k^{2}(\Delta X)^{2}} \qquad (I.23)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi(\Delta X)^{2}}} e^{-\frac{z^{2}}{2(\Delta X)^{2}}}.$$

Einfaches Beispiel

Betrachte N klassische Teilchen in Volumen V, welches in zwei Bereicht zerfällt $V = V_1 + V_2$. Es existiere nun eine Observable A (etwa die Energie) mit nur zwei möglichen Messwerten a_1 und a_2 die sich jeweils in den Raumbereichen V_1 und V_2 einstellen.

- 1. Das System besitzt 2^N Zustände
- 2. Mögliche Messwerte von A bei N Teilchen in V sind

$$A_{N_1} = N_1 a_1 + N_2 a_2 = N_1 a_1 + (N - N_1) a_2$$

3. A_{N_1} is $\Gamma_N(N_1)$ fach entartet:

$$\Gamma_N(N_1) = \binom{N}{N_1} = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!}$$

Probe:
$$\sum_{N_1=0}^{N} \Gamma_N(N_1) = \sum_{N_1=0}^{N} {N \choose N_1} 1^{N_1} 1^{N-N_1} = (1+1)^N = 2^N$$

4. Wahrscheinlichkeit ein bestimmtes Teilchen bei einer Messung in V_1 anzutreffen (die Teilchen seien etwa numeriert und unterscheidbar) ist $p_1 = \frac{V_1}{V}$. Dann ist $p_2 = 1 - p_1 = \frac{V_2}{V}$ die Wahrscheinlichkeit es in V_2 anzutreffen. Daraus ergibt sich die Wahrscheinlichkeit bei einer Messung genau N_1 Teilchen in V_1 zu haben zu

$$w_N(N_1) = \binom{N}{N_1} p_1^{N_1} p_2^{N_2}$$
 "BINOMIALVERTEILUNG"
Probe: $\sum_{N_1=0}^N w_N(N_1) = \sum_{N_1=0}^N \binom{N}{N_1} p_1^{N_1} p_2^{N-N_1} = (p_1 + p_2)^N = 1.$

5. Mittelwert und Streuung:

$$\bar{N}_1 = \langle N_1 \rangle = \sum_{N_1=0}^{\infty} N_1 w_N(N_1) = N p_1$$
 (I.24)

$$\Delta N_1 = \sqrt{\langle N_1^2 \rangle - \langle N_1 \rangle^2} = \sqrt{N p_1 (1 - p_1)} \tag{I.25}$$

6. Was ist die wahrscheinlichste Teilchenzahl \hat{N}_1 ? Ergibt sich aus dem Maximum von $w_N(N_1)$! **Trick:** Bestimme das Maximum von $\ln w_N(N_1)$ unter Zuhilfenahme der Stirlingformel

$$\ln N! \approx N(\ln N - 1)$$

Dann berechnet man sofort

$$\ln w_N(N_1) \approx N \ln N + N - N_1 \ln N_1 - N_1 - (N - N_1) \ln (N - N_1) - (N - N_1) + N_1 \ln p_1 + (N - N_1) \ln p_2$$

und daraus die erste und zweite Ableitung

$$\frac{d}{dN_1} \ln w_N(N_1) = \ln \frac{N - N_1}{N_1} + \ln \frac{p_1}{p_2}$$
$$\frac{d^2}{dN_1^2} \ln w_N(N_1) = -\frac{N}{N_1(N - N_1)}$$
(I.26)

Hieraus folgt für das Maximum $\hat{N}_1 = Np_1 = \bar{N}_1$ d.h. die mittlere Teilchenzahl ist auch die wahrscheinlichste Teilchenzahl

7. Wahrscheinlichkeit einer Abweichung von der mittleren Teilchenzahl \hat{N}_1 ? Hierzu setzen wir an

 $N_1 = \bar{N}_1 + x$ $N_2 = N - \bar{N}_1 - x$ $|x| \ll \bar{N}_1$

Aus der Taylorentwicklung von $\ln w_N(N_1)$ sehen wir leicht

$$\ln w_N(\bar{N}_1 + x) = \ln w_N(\bar{N}_1) + x \cdot \underbrace{\frac{d}{dx} \ln w_N(N_1)}_{=0} + \frac{x^2}{2} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \ln w_N(N_1) \Big|_{\bar{N}_1} + \mathcal{O}(x^3) \quad (I.27)$$

und mit (I.26) dass

$$\ln w_N(\bar{N}_1 + x) \approx \ln w_N(\bar{N}_1) - \frac{x^2}{2Np_1p_2}$$

Somit ergibt sich für große $N\ll 1$ die Wahrscheinlichkeitsverteilung unseres Modellsystems der Zahl der Teilchen N_1 in V_1 zu

$$w_N(N_1) \approx w_N(\bar{N}_1) \exp\left[-\frac{(N_1 - \bar{N}_1)^2}{2Np_1(1 - p_1)}\right]$$
 $\bar{N}_1 = Np_1$

Die Binomialverteilung geht in eine Gaußverteilung über! Diese ist sehr scharf um den Mittelwert \bar{N}_1 konzentriert, die normierte Breite der Verteilung skaliert wie

$$\frac{|\Delta N_1|}{N} = \sqrt{\frac{2p_1p_2}{N}} = \mathcal{O}(1/\sqrt{N})$$

D.h. für makroskopische Systeme ist die Abweichung vom Mittelwert der Observablen A

$$\langle A \rangle = N_1 a_1 + (N - N_1) a_2$$

praktisch Null! D.h. obwohl die mikroskopische Unwissenheit mit $N \to \infty$ zunimmt, wird die relative Genauigkeit der Vorhersage immer besser.

I.3 Klassische statistische Mechanik

Obwohl im atomistischen Bereich der Mikrozustand eines Systems durch die Quantenmechanik zu beschreiben ist, wollen wir zunächst die anschauliche Klassischer Statistische Mechanik entwickeln. Die ist häufig im Bereich hoher Energien, hoher Temperaturen oder geringer Dichten eine sehr gute Näherung, z.B. das ideale Gas. Im Folgenden werden wir aber oft die Quantenstatistik und die klassische Statistik parallel entwickeln.

I Grundlagen

Phasenraum

Ein Mikrozustand entspricht einem Punkt im Phasenraum.

Generalisierte Koordinaten und Impulse

 q_1, \ldots, q_s sind die Koordinaten, p_1, \ldots, p_s die zugehörigen Impulse eines Systems mit *s* Freiheitsgraden. Das System ist isoliert und ein Austausch von Teilchen mit Teilchen außerhalb nicht möglich. Bei N Teilchen in 3D besitzt das System beispielsweise s = 3N Freiheitsgrade. Der Phasenraum (oder Γ -Raum) wird durch die q_i und p_i aufgespannt. Ein Phasenraumpunkt ist folgendermaßen definiert:

$$\mathbf{\Pi} = (\Pi_1, \dots, \Pi_s) = (q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s).$$
(I.28)

Die Trajektorie im Phasenraum beschreibt die Zeitentwicklung eines Mikrozustandes.



Abbildung I.1: Trajektorie im Phasenraum

Beispiel: Ein Teilchen in 1D

• Harmonischer Oszillator:

$$q = q_0 \cos x, \quad p = -mq_0\omega \sin \omega t. \tag{I.29}$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 = \text{const.}$$
(I.30)



Abbildung I.2: Phasendiagramm des harmonischen Oszillators

• Potenzialtopf mit reflektierenden Wänden:



Abbildung I.3: Potenzialtopf

Dynamik $\Pi(t)$

Bei gegebenen Anfangsbedingungen $\Pi(t = 0, q_i(t = 0), p_i(t = 0))$ ist die Trajektorie $\Pi(t)$ eindeutig über die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen bestimmt.

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}; \qquad i = 1, \dots, s,$$
 (I.33)

falls die Hamiltonfunktion $H = H(q_i, p_i)$ bekannt.

Observablen

Phasenraumfunktionen: $F = F(q_i, p_i; t) = F(\mathbf{\Pi}; t).$

Bewegungsgleichung

$$\frac{dF}{dt} = \{F, H\} + \frac{\partial F}{\partial t},\tag{I.34}$$

$$\{f,g\} = \sum_{i=1}^{s} \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial q_i} \right) \quad (\text{Poissonklammer}). \tag{I.35}$$

In isolierten Systemen gibt es keine explizite (von außen aufgeprägte) Zeitabhängigkeit:

$$\frac{\partial F}{\partial t} = 0 \tag{I.36}$$

Dennoch varriiert $F(\Pi(t))$ durch $\Pi(t)$ mit der Zeit. Von Interesse ist jedoch der Zeitmittelwert:

$$\bar{F}^{T_0} = \frac{1}{T_0} \int_0^{T_0} dt \, F(q_i, p_i).$$
(I.37)

Für endliche T_0 wird \bar{F}^{T_0} von den Anfangsbedingungen abhängen und ist deshalb für uns nicht bestimmbar.

Postulat:

 $\bar{F} = \lim_{T_0 \to \infty} \bar{F}^{T_0}$ ist unabhängig von den Anfangsbedingungen.

Dies ist eine äquivalente Aussage zu Ergodenhypothese:

Die Phasenraumtrajektorie $\mathbf{\Pi}(t)$ eines isolierten Systems kommt im Laufe der Zeit jedem Punkt auf der Energiehyperfläche $H(\mathbf{\Pi}(t)) = E$ beliebig nahe.

I Grundlagen

Verteilungsfunktion

Da wir die genaue Phasenraumtrajektorie $\mathbf{\Pi}(t)$ nicht kennen, betrachten wir die Gesamtheit, d.h. ein Ensemble von Systemen, die alle ein und denselben Makrozustand besitzen, sich aber in ihren Mikrozuständen unterscheiden. Die Häufigkeit mit der ein Punkt $\mathbf{\Pi}(t) = (q_1, \ldots, q_s, p_1, \ldots, p_s)$ in dem Ensemble vorliegt, wird durch die Verteilungsfunktion $\rho(q, p, t)$ beschrieben. Die Wahrscheinlichkeit ein System des Ensembles im Volumenelement $d^sq d^sp$ bei (q, p) anzutreffen ist $\rho(q, p, t) d^sq d^sp$.

Eigenschaften:

$$\label{eq:relation} \begin{split} & \text{i)} \ \ \rho(q,p,t) \geqslant 0. \\ & \text{ii)} \ \ \int_{\Gamma} d^s q \, d^s p \, \rho(q,p,t) = 1. \end{split}$$

I.4 Liouville Gleichung

<u>Ziel:</u> Zeitabhängigkeit von $\rho(q, p, t)$.

Phasenraumgeschwindigkeit

$$\mathbf{v} \coloneqq (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_s, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_s). \tag{I.38}$$

Stromdichte von Ensembles

Г

 $d\mathbf{S}$

$$\mathbf{j} \coloneqq \rho \cdot \mathbf{v}. \tag{I.39}$$

Betrachte $G \in \Gamma$ mit Oberfläche S(G).

$$\int_{S(G)} d\mathbf{S} \cdot \mathbf{j} = \text{Zahl der pro Zeiteinheit durch } S(G) \text{ strömenden Phasenpunkte}$$
(I.40)

Da keine Mikrozustände erzeugt oder vernichtet werden, gilt:

$$\int_{S(G)} d{\bf S} \cdot {\bf j} = - \frac{\partial}{\partial t} \int_G d^s q \, d^s p \, \rho(q,p,t),$$

bzw. mittels Gaußschen Satz:

$$\int_{G} d^{s}q \, d^{s}p \left[\vec{\nabla} \cdot \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial t} \rho(q, p, t) \right] = 0,$$
$$\vec{\nabla} \coloneqq \left(\frac{\partial}{\partial q_{1}}, \dots, \frac{\partial}{\partial q_{s}}, \frac{\partial}{\partial p_{1}}, \dots, \frac{\partial}{\partial p_{s}} \right).$$

Da G beliebig ist, gilt die lokale Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(q,p,t) + \sum_{i=1}^{s} \left(\frac{\partial}{\partial q_i}(\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i}(\rho \dot{p}_i)\right) = 0 \tag{I.41}$$

 \Leftrightarrow Erhaltung der Gesamtzahl an Ensembles:

Abbildung I.4: Liouville

$$-\frac{\partial}{\partial t}\rho = \sum_{j=1}^{s} \underbrace{\left(\dot{q}_{j}\frac{\partial\rho}{\partial q_{j}} + \dot{p}_{j}\frac{\partial\rho}{\partial p_{j}}\right)}_{-\frac{\partial H}{\partial p_{j}}\frac{\partial\rho}{\partial q_{j}} + \frac{\partial H}{\partial q_{j}}\frac{\partial\rho}{\partial p_{j}}} + \rho \sum_{i=1}^{s} \underbrace{\left(\frac{\partial\dot{q}_{i}}{\partial q_{i}} + \frac{\partial\dot{p}_{i}}{\partial p_{i}}\right)}_{=0 \text{ mit } \dot{q}_{i} = -\frac{\partial H}{\partial p_{i}}}$$
(I.42)

$$-\frac{\partial\rho}{\partial t} = \{H, \rho\},\tag{I.43}$$

bzw.:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \{H, \rho\} = 0 \qquad (Liouville-Gleichung) \tag{I.44}$$

D.h. die totale Zeitableitung der Verteilungsfunktion verschwindet!

$$\Rightarrow \rho(q(t), p(t), t) = \rho(q(0), p(0), t = 0), \quad \forall t.$$
 (I.45)

Für einen mitbewegten Beobachter ändert sich ρ nicht. Ensembles verhalten sich wie inkompressible Flüssigkeiten.

Liouville Theorem

Die Veränderung des Volumenelements $d\Gamma$ im Phasenraum unter der Hamilton'schen Dynamik lautet: Fr $t = t_0$ seien in $d\Gamma_0$ eine Zahl von dN Systemen. Zum Zeitpunkt $t > t_0$ sind diese dN Systeme im Volumenelement $d\Gamma$.

$$\rho(t_0) = \frac{dN}{d\Gamma_0} = \rho(t) = \frac{dN}{d\Gamma} \quad \Rightarrow \quad \boxed{d\Gamma = d\Gamma_0}$$
(I.46)

Das Phasenraumvolumen ist konstant unter der Hamilton'schen Dynamik.



Abbildung I.5: Liouville Theorem

I.5 Quantenstatistik

Erinnerung: Statistischer Operator/Dichtematrix

i) <u>Reiner Zustand:</u> $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$. Mittelwert:

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \operatorname{Sp}(\hat{\rho} \hat{A}),$$
 (I.47)

dabei ist

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle\!\langle\psi| \tag{I.48}$$

die Dichtematrix für einen reinen Zustand. Es gelten außerdem folgende Zusammenhänge:

I Grundlagen

- $\operatorname{Sp}(\hat{\rho}) = 1.$
- $\hat{\rho}^2 = (|\psi\rangle\langle\psi|)(|\psi\rangle\langle\psi|) = |\psi\rangle\langle\psi|\psi\rangle\langle\psi| = \hat{\rho} \quad \Rightarrow \quad \hat{\rho}^2 = \hat{\rho}.$
- $\hat{\rho}^{\dagger} = \hat{\rho}.$
- ii) <u>Gemisch</u>: Jenseits des inhärenten statistischen Charakters eines quantenmechanischen reinen Zustandes kann in einem quantenmechanischen Ensemble eine <u>statistische</u> Verteilung von Zustände vorliegen.
 - \Rightarrow Quantenmechanik bei unvollständiger Information über das System.
 - \Rightarrow Aussage: System liegt in $|\psi_i\rangle$, $\{i \in I\}$, mit Wahrscheinlichkeit p_i vor.

$$\hat{\rho} = \sum_{i \in I} p_i |\psi_i\rangle\!\langle\psi_i| \qquad (Dichtematrix)$$
(I.49)

Es gilt:

$$\begin{split} \langle \hat{A} \rangle &= \mathrm{Sp}(\hat{\rho}\hat{A}), & \mathrm{Sp}(\hat{\rho}) = 1, \\ \hat{\rho}^2 &\neq \hat{\rho}, & \mathrm{Sp}(\rho^2) < 1, & \text{falls } p_i \neq 0 \text{ für mehr als ein } i, \\ \hat{\rho}^{\dagger} &= \hat{\rho}. \end{split}$$

Von-Neumann-Gleichung

Quantenmechanisches Pendant der Liouville-Gleichung.

~

Schrödingergleichung:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle \quad \Rightarrow \quad -i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\psi| = \langle\psi|\,\hat{H}.$$
$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho} = i\hbar\sum_{i}p_{i}\big(|\dot{\psi}_{i}\rangle\!\langle\psi_{i}| + |\psi_{i}\rangle\!\langle\dot{\psi}_{i}|\big) \tag{I.50}$$

0

$$=\sum_{i} p_{i} \left(\hat{H} |\psi_{i}\rangle\langle\psi_{i}| - |\psi_{i}\rangle\langle\psi_{i}| \hat{H} \right) = \left[\hat{H}, \hat{\rho} \right].$$
(I.51)

$$\Rightarrow \qquad \boxed{\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho} = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H},\hat{\rho}]} \qquad (Von-Neumann-Gleichung). \tag{I.52}$$

Beschreibt die Zeitentwicklung der Dichtematrix im Schrödingerbild.

 $\label{eq:Mittelwert einer Observablen: } \dot{A}\rangle_t = \mathrm{Sp}(\hat{\rho}(t)\hat{A}).$

Übergang zum Heisenbergbild

Observablen ändern sich mit der Zeit.

$$|\psi(t)\rangle = U(t,t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad \text{für} \quad \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0 \quad \Rightarrow \quad U(t,t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)},$$

 $U(t, t_0)$ wird Zeitentwicklungsoperator genannt. Dann ist:

$$\hat{\rho}_H(t) = \hat{\rho}(t_0)$$
 (zeitunabhängig), (I.53)

$$A_H(t) = U^{\dagger}(t, t_0) A U(t, t_0).$$
(I.54)

Ein makroskopisches System wird nicht durch einen einzigen Mikrozustand, sondern durch ein Ensemble von Mikrozustände charakterisiert. Nach der Ergodenhypothese kommt jeder Mikrozustand des Ensemble allen Zustände mit festen makroskopischen Observablen E, V, N, \ldots beliebig nahe.

Ergodenhypothese:

Zeitmittelwert eines isolierten Vielteilchenssystems für große Zeiten = Mittelwert über Schar der Makrozustände im Ensemble.

Gleichgewichtszustand

Im Laufe der Zeit strebt jedes makroskopische System einem Gleichgewichtszustand zu, in dem $\rho = const.$ ist, das heißt:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{d\hat{\rho}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \Big[\hat{H}, \hat{\rho} \Big]. \tag{II.1}$$

Demnach hängt die Dichtematrix (die Verteilungsfunktion) im Gleichgewichtszustand nur von Erhaltungsgrößen ab!

Erhaltungsgrößen sind Observablen (Phasenraumfunktionen) die mit \hat{H} kommutieren (Poissonklammern). A ist erhalten falls:

- $\left[\hat{A}, \hat{H}\right] = 0.$
- $\{H, A\} = 0$ (Poissonklammern).

 $\Rightarrow \rho = \rho(E, V, N, \dots).$

II.1 Mikrokanonisches Ensemble

Grundlegende Hypothese der statistischen Mechanik des Gleichgewichts:

<u>Alle</u> Mikrozustände eines isolierten Systems mit festen N, V und Energie im Intervall $[E, E + \Delta]$ (Δ klein) sind gleich wahrscheinlich.



Abbildung II.1: "Energieschale" im Phasenraum. Phasenraumoberfläche $\Omega(E)$

Mikrokanonische Verteilungsfunktion

$$\rho_{\rm MK} \coloneqq \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E) \cdot \Delta}, & \text{für } E \leqslant H(p,q) \leqslant E + \Delta; \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases}$$
(II.2)

bzw. im Limes $\frac{\Delta}{E} \to 0$:

$$\rho_{\rm MK} = \frac{1}{\Omega(E)} \,\delta(E - H(p, q)) \,. \tag{II.3}$$

Beweis.

$$\rho_{\rm MK} = \frac{\Theta(E + \Delta - H) - \Theta(E - H)}{\Omega \cdot \Delta} \tag{II.4}$$

$$\xrightarrow{\Delta \to 0} \frac{1}{\Omega} \frac{d}{dE} \Theta(E - H) = \frac{1}{\Omega} \,\delta(E - H) \,. \qquad \Box$$

Die Normierungskonstante $\Omega(E)$ ist die <u>Oberfläche</u> der Energieschale und durch die Forderung

$$\int \frac{d^s q \, d^s p}{h^s N!} \rho_{\rm MK}(p,q) = 1 \qquad (h: \text{Plancksches Wirkungsquantum}) \tag{II.5}$$

bestimmt, wobei s = 3N die Anzahl der Freiheitsgrade angibt.

Bemerkungen

- i) Aus Sicht der klassischen statistischen Mechanik sind die Faktoren $\frac{1}{h^s}$ und $\frac{1}{N!}$ unverständlich, folgt aus dem klassischen Limes der Quantenstatistik
- ii) Faktor $1/h^s$ zunächst willkürliche Normierung der Integrationsvariable, $d^s q \, d^s p$ stellt die Dimensionalität richtig, da $[q \cdot p] =$ Dimension einer Wirkung
- iii) 1/N! von physikalischer Relevanz: Kommt aus der Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen in der Quantenmechanik. Abwesenheit führt auch in der Klassischen Statistischen Mechanik zu Paradoxien: Mischungsentropie identischer Gase, Gibbsches Paradoxon.

Für das Volumenelement im Phasenraum schreibt man auch:

$$d\Gamma \coloneqq \frac{d^s q \, d^s p}{h^s N!}.\tag{II.6}$$

Es gilt:

$$\Omega(E) = \int d\Gamma \,\delta(E - H(q, p)) \quad (Oberfläche \ der \ Energieschale). \tag{II.7}$$

Nun Einführung eines Volumens innerhalb der Energieschale (Phasenraumvolumen).

$$\bar{\Omega}(E) = \int d\Gamma \,\Theta(E - H(q, p)). \tag{II.8}$$

Es gilt:

$$\Omega(E) = \frac{d\bar{\Omega}}{dE} \tag{II.9}$$

Faktisch ist Phasenraumvolumen $\overline{\Omega}(E)$ an der Phasenraumoberfläche $\Omega(E)$ konzentriert:

$$\log(\Omega(E) \cdot \Delta) = \log(\bar{\Omega}(E)) + \mathcal{O}\left(\log\left(\frac{E}{N \cdot \Delta}\right)\right).$$
(II.10)



Abbildung II.2: Phasenraumvolumen

In (II.10) ist $\log(\Omega(E) \cdot \Delta) \sim N$ und $\log(\overline{\Omega}(E)) \sim N$ aber $\log(E/(N \cdot \Delta)) \sim \mathcal{O}(1)$, we shall be der letzte Term vernachlässigbar ist!

Mikrokanonisches Ensemble in der Quantenmechanik

Analoge Konstruktion: $\hat{H} |n\rangle = E_n |n\rangle$ (diskretes Spektrum)

$$\hat{\rho}_{\mathrm{MK}} = \sum_{n} p(E_n) |n\rangle \langle n|$$

$$\Rightarrow \qquad p(E_n) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E) \cdot \Delta}, & \text{für } E \leqslant E_n \leqslant E + \Delta; \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases}$$

$$\operatorname{Sp}(\hat{\rho}_{\mathrm{MK}}) = 1 \qquad \Leftrightarrow \qquad \Omega(E) = \frac{1}{\Delta} \sum_{n|E \leqslant E_n \leqslant E + \Delta} I$$
(II.11)

Das heißt $\Delta \cdot \Omega(E) =$ Anzahl der Zustände im Energieschale $[E, E + \Delta]$. Bzw. mit $\frac{\Delta}{E} \to 0$:

$$\hat{\rho}_{\rm MK} = \frac{1}{\Omega(E)} \,\delta(\hat{H} - E)\,; \qquad \Omega(E) = \operatorname{Sp}(\delta(\hat{H} - E)) \tag{II.12}$$

II.2 Klassisches ideales Gas

Als erstes Modellsystem besprechen wir das aus den Grundvorlesungen bekannte klassische ideale Gas: System aus N freien Teilchen, die im Volumen V eingesperrt sind:

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_{i}^{2}}{2m} + V_{\text{Wand}}(\mathbf{x}_{i}).$$
(II.13)

Wandpotential:

$$V_{\text{Wand}} = \begin{cases} 0, & \text{falls alle } |\mathbf{x}_i^a| \leq \frac{1}{2}, & a = 1, 2, 3, \dots & \text{und} & i = 1, \dots, N; \\ \infty & \text{sonst.} \end{cases}$$

Wir bestimmen die Phasenraumoberfläche $\Omega(E)$ aus dem Phasenraumvolumen $\overline{\Omega}(E)$ mittels (II.7):

$$\begin{split} \bar{\Omega}(E) &= \frac{1}{h^{3N}N!} \int_{V} d^{3}x_{1} \cdots \int_{V} d^{3}x_{N} \int d^{3}p_{1} \cdots \int d^{3}p_{N} \,\theta \left(E - \sum_{i} \frac{\mathbf{p}_{i}^{2}}{2m} \right) \\ &= \frac{V^{N}}{h^{3N}N!} \int d^{3}p_{1} \dots d^{3}p_{N} \,\theta \left(E - \sum_{i} \frac{\mathbf{p}_{i}^{2}}{2m} \right) \\ &= \frac{V^{N}}{h^{3N}N!} \underbrace{\left(\int d\Omega_{3N} \right)}_{\text{Oberfläche der } 3N} \times \int_{0}^{\sqrt{2mE}} dp \, p^{3N-1}. \end{split}$$

Es gilt:

$$\int d\Omega_d = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)}, \quad \rightarrow \ddot{\mathrm{U}}\mathrm{bung}$$
$$\Rightarrow \boxed{\bar{\Omega}(E) = \frac{V^N (2\pi mE)^{\frac{3N}{2}}}{h^{3N} N! (\frac{3N}{2})!}} \tag{II.14}$$

wobe
i $\Gamma(n)=(n-1)!$ und unter der Annahme, dass Ngerade ist. Für
 $N\to\infty$ gilt $N!\approx N^Ne^{-N}$ (Stirling), so dass

$$\bar{\Omega}(E) \underset{N\gg1}{\approx} \frac{V^N (2mE)^{\frac{3N}{2}}}{h^{3N} N^N (\frac{3N}{2})^{\frac{3N}{2}}} \cdot e^{N+\frac{3}{2}N} = \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{4\pi mE}{3h^2N}\right)^{\frac{3N}{2}} \cdot e^{\frac{5}{2}N}$$
(II.15)

und daraus mittels $\Omega(E) = \overline{\Omega}'(E)$:

$$\Omega(E) = \begin{cases} (2\pi m) \frac{V^N (2\pi mE)^{\frac{3}{2}N-1}}{h^{3N}N! (\frac{3N}{2}-1)!}, & \text{exakt;} \\ \frac{3N}{2E} \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{4\pi mE}{3h^2N}\right)^{\frac{3N}{2}} \cdot e^{\frac{5}{2}N}, & \text{für } N \gg 1. \end{cases}$$
(II.16)

E und V treten stets als spezifische Größen e=e/N und v=V/N auf. Weiterhin sehen wir, dass die Relation

$$\log(\bar{\Omega}(E)) = \log(\Omega(E) \cdot \Delta) + \mathcal{O}\left(\log\left(\frac{E}{N \cdot \Delta}\right)\right)$$

für $N \to \infty$ gilt.

II.3 Quantenmechanische ungekoppelte Oszillatoren

Als einfaches quantenmechanisches Modellsystem betrachten wir ${\cal N}$ harmonische Oszillatoren ohne Kopplungen:

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^{N} \hbar \omega \left(\hat{a}_i^{\dagger} \hat{a}_i + \frac{1}{2} \right). \tag{II.17}$$

Dann ist

$$\begin{split} \Omega(E) &= \operatorname{Sp}(\delta(E - \hat{H})) \\ &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_N=0}^{\infty} \delta\left(E - \hbar\omega \sum_j \left(n_j + \frac{1}{2}\right)\right) \\ &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_N=0}^{\infty} \int \frac{dk}{2\pi} e^{ik\left(E - \hbar\omega \sum_j \left(n_j + \frac{1}{2}\right)\right)} \\ &= \int \frac{dk}{2\pi} e^{ikE} \left(\sum_{\substack{n=0\\ \frac{\exp(-i\hbar\omega k/2)}{1 - \exp(-i\hbar\omega)}}}\right)^N, \qquad \frac{\exp(-i\hbar\omega k/2)}{1 - \exp(-ik\hbar\omega)} = \frac{1}{2i\sin(\hbar\omega k/2)} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{ikE - N\log(2i\sin(\hbar\omega k/2))} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{N[ike - \log(2i\sin(\hbar\omega k/2))]} \,. \end{split}$$

Lösung mittels Sattelpunktmethode:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dk \, e^{-Nf(k)} \approx e^{Nf(k_0)} \int_{-\infty}^{\infty} dk \, e^{-Nf''(k_0)\frac{(k-k_0)^2}{2}}; \qquad f'(k_0) = 0, \quad f''(k_0) < 0$$
$$= \sqrt{\frac{2\pi}{N|f''(k_0)|}} \, e^{Nf(k_0)}.$$

$$f(k) = ike - \log(2i\sin(\hbar\omega k/2)),$$

$$f'(k) = ie - \frac{\hbar\omega}{2}\cot\left(\frac{k\hbar\omega}{2}\right).$$

$$\Rightarrow \quad \text{Maximum bei:} \quad \frac{\hbar\omega}{2}k_0 = \arctan\left(\frac{\hbar\omega}{2ie}\right) \quad \Rightarrow \quad ik_0 = \frac{1}{\hbar\omega}\log\left(\frac{e + \frac{\hbar\omega}{2}}{e - \frac{\hbar\omega}{2}}\right)$$

$$\left(\arctan(x) = \frac{1}{2}\log\left(\frac{1+x}{1-x}\right); \quad \arctan(ix) = i\arctan(x)\right).$$

Unter Vernachlässigung des \sqrt{N} Terms folgt:

$$\begin{split} \Omega(E) &= \frac{1}{2\pi} e^{Nf(k_0)} \\ f(k_0) &= \frac{e}{\hbar\omega} \log\left(\frac{e + \frac{\hbar\omega}{2}}{e - \frac{\hbar\omega}{2}}\right) - \log\left(e^{i\frac{\hbar\omega}{2}k_0} - e^{-i\frac{\hbar\omega}{2}k_0}\right) \\ &= \frac{e}{\hbar\omega} \log\left(\frac{e + \frac{\hbar\omega}{2}}{e - \frac{\hbar\omega}{2}}\right) - \log\left(\sqrt{\frac{e + \frac{\hbar\omega}{2}}{e - \frac{\hbar\omega}{2}}} - \sqrt{\frac{e - \frac{\hbar\omega}{2}}{e + \frac{\hbar\omega}{2}}}\right) \\ &= \frac{e}{\hbar\omega} \log\left(\frac{e + \frac{\hbar\omega}{2}}{e - \frac{\hbar\omega}{2}}\right) + \frac{1}{2} \log\left(\frac{e + \frac{\hbar\omega}{2}}{\hbar\omega} \frac{e - \frac{\hbar\omega}{2}}{\hbar\omega}\right) \\ &= \bar{e} \log\left(\frac{\bar{e} + \frac{1}{2}}{\bar{e} - \frac{1}{2}}\right) + \frac{1}{2} \log\left(\bar{e} + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2} \log\left(\bar{e} - \frac{1}{2}\right), \qquad \bar{e} = \frac{e}{\hbar\omega} \\ &= \left(\bar{e} + \frac{1}{2}\right) \log\left(\bar{e} + \frac{1}{2}\right) - \left(\bar{e} - \frac{1}{2}\right) \log\left(\bar{e} - \frac{1}{2}\right). \end{split}$$

Und somit für $N \gg 1$:

$$\Omega(E) \approx \frac{1}{2\pi} \left[\frac{\left(\bar{e} + \frac{1}{2}\right)^{N\left(\bar{e} + \frac{1}{2}\right)}}{\left(\bar{e} - \frac{1}{2}\right)^{N\left(\bar{e} - \frac{1}{2}\right)}} \right] \qquad \text{mit} \quad \bar{e} \coloneqq \frac{E}{N\hbar\omega} \tag{II.18}$$

II.4 Entropie

Definition II.4.1 (ENTROPIE). Allgemein ein Maß für fehlende Information. <u>Hier</u> ein Maß für Unkenntnis über den Mikrozustand des Systems.

Allgemeine Beschreibung aus der Informationstheorie:

Wir betrachten n Ereignisse mit gegebenen Wahrscheinlichkeiten:

$$\begin{pmatrix} A_1 & A_2 & \dots & A_n \\ w_1 & w_2 & \dots & w_n \end{pmatrix}; \qquad 0 \leqslant w_\alpha \leqslant 1 \quad \text{und} \quad \sum_\alpha w_\alpha = 1$$

Beispiel: Straße mit n Häusern. Wo wohnt Herr M? Ereignis: M wohnt in Haus Nummer k mit der Wahrscheinlichkeit w_k

Definition II.4.2. Maß für die Unbestimmtheit von $\begin{pmatrix} A_1 & \dots & A_n \\ w_1 & \dots & w_n \end{pmatrix}$ ist (Shannon 1948):

$$\eta[w_1, \dots, w_n] \coloneqq -k \sum_{\alpha=1}^n w_\alpha \ln w_\alpha \qquad \eta \ge 0 \quad \text{und} \quad k: \text{ beliebige Konstante}$$
(II.19)

Eigenschaften:

- i) $\eta[0, \ldots, 0, 1, 0, \ldots, 0] = 0$. Totale Kenntnis \Leftrightarrow Maß der Unkenntnis verschwindet.
- ii) Gleichverteilung: $w_{\alpha} = 1/n, \quad \forall \alpha$

$$\Rightarrow \quad \eta = -k \sum_{\alpha} \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} = k \ln n \stackrel{\frown}{=} k \log(\# \text{ Zustände})$$

iii) Extremaleigenschaft:

$$\eta[w_1, \dots, w_n] \quad \text{stets} \quad \leqslant \quad \eta[w_\alpha = 1/n] = k \ln n \tag{II.20}$$

Dies scheint sinnvoll zu sein! Beweis. Wir schreiben:

$$\eta[w_1, \dots, w_n] = k \sum_{\alpha} w_{\alpha} \ln \frac{n}{w_{\alpha} n}$$

$$= k \ln n + k \sum_{\alpha} w_{\alpha} \ln \frac{1}{w_{\alpha} n}$$

$$\leq k \ln k + k \sum \alpha w_{\alpha} \left(\frac{1}{w_{\alpha} n} - 1\right)$$

$$= k \ln n + k \left(\sum_{\alpha} \frac{1}{n} - \sum_{\alpha} w_{\alpha}\right)$$

$$= k \ln n.$$

Das heißt zum Beispiel:

$$\eta(\text{falscher Würfel}) \leqslant \eta(\text{ordentlicher Würfel})$$



- iv) Hinzufügen von unmöglichen Ereignissen verändert η nicht!
- v) Für unabhängige Ereignisse ist Maß additiv:

$$\begin{pmatrix} A_1 & A_2 & \dots & A_n \\ w_1 & w_2 & \dots & w_n \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} B_1 & B_2 & \dots & B_m \\ v_1 & v_2 & \dots & v_m \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} A_1B_1 & \dots & A_1B_m & A_2B_1 & \dots & A_nB_m \\ w_1v_1 & \dots & w_1v_m & w_2v_1 & \dots & w_nv_m \end{pmatrix}$$

Beispiel: Herr M wohnt in Haus k_1 und Frau N in Haus k_2 Beweis.

$$\eta(AB) = -k \sum_{\alpha,\beta=1}^{n,m} w_{\alpha} v_{\beta} \ln(w_{\alpha} v_{\beta})$$

$$= -k \sum_{\alpha,\beta} w_{\alpha} v_{\beta} (\ln w_{\alpha} + \ln v_{\beta})$$

$$= -k \sum_{\alpha} w_{\alpha} \ln w_{\alpha} \cdot 1 - k \sum_{\beta} v_{\beta} \ln v_{\beta} \cdot 1$$

$$= \eta(A) + \eta(B)$$

Anwendung in der statistischen Physik: Statistische Definition der Entropie.

$$S \coloneqq -k \operatorname{Sp}(\hat{\rho} \log \hat{\rho}) = -k \langle \log \hat{\rho} \rangle$$

$$k : \operatorname{Boltzmannkonstante} \qquad k = 1.38 \cdot 10^{-23} \mathrm{J/K.}$$
(II.21)

Ist äquivalent zu (II.19).

Beweis. $\hat{\rho} = \sum_{\alpha} p_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha|$. Für ein Ereignis: System im Zustand $|\alpha\rangle$ mit Wahrscheinlichkeit p_{α} .

$$S = -k \operatorname{Sp}(\hat{\rho} \log \hat{\rho}) = -k \sum_{\alpha} \langle \alpha | \hat{\rho} \log \hat{\rho} | \alpha \rangle$$
$$= -k \sum_{\alpha} p_{\alpha} \log p_{\alpha}.$$

Für klassische statistische Mechanik ist Sp(...) durch $\int d\Gamma\left(\ldots\right)$ zu ersetzen:

$$S_{\rm klass} = -k \int d\Gamma \,\rho \log \rho. \tag{II.22}$$

II.5 Entropie im mikrokanonischen Ensemble

Im mikrokanonischen Ensemble liegt innerhalb der Energieschale $[e,e+\Delta]$ Gleichverteilung vor:

$$S_{\rm MK} = -k \, \operatorname{Sp}(\rho_{\rm MK} \log \rho_{\rm MK}) = k \log(\Omega(E) \cdot \Delta) \tag{II.23}$$

Klassisch:

$$\begin{split} \rho_{\rm MK} &= \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E) \cdot \Delta}, & \text{für } H(p,q) \in [E, E + \Delta]; \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \\ \Rightarrow S_{\rm MK} &= -k \underbrace{\left[\int d\Gamma \right]}_{=\Omega(E) \, \Delta} \frac{-1}{\Omega(E) \cdot \Delta} \log(\Omega(E) \cdot \Delta) = \boxed{k \log(\Omega(E) \cdot \Delta)} \end{split}$$

Quantenmechanisch:

$$\hat{\rho}_{\mathrm{MK}} = \sum_{n} p(E_n) |n\rangle \langle n| \quad \text{mit} \quad p(E_n) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E) \cdot V}, & E \leqslant E_n \leqslant E + \Delta; \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases}$$
$$\Rightarrow S_{\mathrm{MK}} = -k \sum_{n}' \frac{1}{\Omega(E) \cdot V} \log \left(\frac{1}{\Omega(E) \cdot V}\right) = \boxed{k \log(\Omega(E) \cdot \Delta)} \quad \text{mit} \quad \sum_{n}' = \Omega(E) \cdot V$$

Zwei Eigenschaften von $S_{\rm MK}$:

- i) $S_{\rm MK}$ ist <u>maximal</u> für alle Ensembles, deren Energie in $[E, E + \Delta]$ liegt.
- ii) Für große N sind die folgenden Darstellungen der Entropie äquivalent:

$$S_{\rm MK} = k \log(\Omega(E)\Delta) = k \log(\Omega(E)E)$$
$$= k \log(\bar{\Omega}(E)).$$

Sieht man zum Beispiel beim idealen Gas: (II.14) und (II.16)

II.6 Definition der Temperatur

Zwei isolierte Systeme im thermischen Gleichgewicht mit Gesamtenergie E in Wechselwirkung:



 $\label{eq:H} \boxed{H=H_1+H_2+W}$ Wechselwirkung klein, d.h. $\langle W\rangle \ll \langle H_i\rangle$

Trennwand

Mikrokanonische Dichtematrix (klassische Beschreibung):

$$\hat{\rho}_{\rm MK} = \Omega_{1,2}^{-1}(E)\,\delta(H_1 + H_2 + W - E) \approx \Omega_{1,2}^{-1}(E)\,\delta(H_1 + H_2 - E)$$

 $\varOmega_{1,2}(E)$ ist die Phasenraumoberfläche des Gesamtsystems mit Trennwand.

Wir wollen die Wahrscheinlichkeit bestimmen, dass Teilchen 1 die Energie E_1 besitzt:

$$\begin{split} \omega(E_1) &= \langle \delta(H_1 - E_1) \rangle \\ &= \int d\Gamma_1 \, d\Gamma_2 \, \Omega_{1,2}^{-1}(E) \, \delta(H_1 + H_2 - E) \, \delta(H_1 - E_1) \\ &= \frac{\Omega_2(E - E_1) \, \Omega_1(E_1)}{\Omega_{1,2}}, \end{split}$$

mit $\Omega_i(E) = \int d\Gamma_i \,\delta(H_i - E)$: Phasenraumoberfläche des Systems *i*. <u>Maximum</u> bei $d\omega(E_1)/dE_1 = 0$ für $E_1 = \bar{E}_1$ (Sattelpunktnäherung!).

$$\Rightarrow -\Omega_2'(E - \bar{E}_1)\Omega_1(\bar{E}_1) + \Omega_2(E - \bar{E}_1)\Omega_1'(\bar{E}_1) = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial E_2}\log(\Omega_2(E_2)) \bigg|_{E_2 = E - \bar{E}_1} = \frac{\partial}{\partial E_1}\log(\Omega_1(E_1))\bigg|_{E_1 = \bar{E}_1},$$

bzw. mit der Entropie im mikrokanonischen Ensemble:

$$\frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2}\Big|_{E_2=E-\bar{E}_1} = \left.\frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1}\right|_{E_1=\bar{E}_1} \tag{II.24}$$

Definition II.6.1 (TEMPERATUR). Die Temperatur ist

$$T^{-1} = \frac{\partial}{\partial E} S(E). \tag{II.25}$$

Dann besagt (II.24): $T_1 = T_2 \rightarrow$ in der wahrscheinlichsten Konfiguration sind die Temperaturen der beiden Untersysteme gleich. Systeme im Gleichgewicht und thermischen Kontakt haben identische Temperatur. Argument nimmt an, dass Sattelpunktnäherung gut ist.

Frage: Wie scharf ist das Maximum von $\omega(E_1)$?

Analyse am Beispiel des idealen Gases:

$$\omega(E_1) = \frac{\Omega_2(E_2)\Omega_1(E_1)}{\Omega_{1,2}(E_1 + E_2)} = \frac{\left(\frac{V_1}{N_1}\right)^{N_1} \left(\frac{E_1}{N_1}\right)^{\frac{3}{2}N_1 - 1} \left(\frac{V_2}{N_2}\right)^{N_2} \left(\frac{E_2}{N_2}\right)^{\frac{3}{2}N_2 - 1}}{\left(\frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2}\right)^{N_1 + N_2} \left(\frac{E}{N}\right)^{\frac{3}{2}N - 1}}$$
$$\underset{N_i \gg 1}{\approx} \frac{v_1^{N_1} v_2^{N_2}}{v^N} \left(\frac{E_1}{N_1 e}\right)^{\frac{3}{2}N_1} \left(\frac{E_2}{N_2 e}\right)^{\frac{3}{2}N_2}, \quad e = \frac{E}{N}.$$

Gleichheit der Temperaturen im Gleichgewicht:

$$S(E_1) = k \left(\frac{3}{2}N_1 - 1\right) \log\left(\frac{E_1}{N_1}\right) + E_1 - \text{unabhängige Terme}$$
$$\frac{\partial S(E_1)}{\partial E_1} = k \left(\frac{3}{2}N_1 - 1\right) \frac{1}{E_1} \sim k \frac{3}{2} \frac{N_1}{E_1} \stackrel{!}{=} k \frac{3}{2} \frac{N_2}{E - E_1}$$
$$\Rightarrow \boxed{E_1 = E \frac{N_1}{N_1 + N_2}} \qquad (Wahrscheinlichster Energiewert) \qquad (II.26)$$

Entwicklung von $\log \omega(E_1)$ bis quadratischen Term:

$$\begin{split} \log \omega(E_1) &= \log \omega(\bar{E}_1) + \frac{i}{2} \frac{\partial^2}{\partial E_1^2} \left[\left(\frac{3}{2} N_1 - 1 \right) \log \frac{E_1}{N_1} + \left(\frac{3}{2} N_2 - 1 \right) \log \frac{E - E_1}{N_2} \right] \Delta E^2 \\ &= \log \omega(\bar{E}_1) - \frac{1}{2} \left[\left(\frac{3}{2} N_1 - 1 \right) \frac{1}{\bar{E}_1^2} + \left(\frac{3}{2} N_2 - 1 \right) \frac{1}{\left(E - \bar{E}_1 \right)^2} \right] \left(E_1 - \bar{E}_1 \right)^2 \\ &\approx \log \omega(\bar{E}_1) - \frac{3}{4} \left(\frac{N_1}{\bar{E}_1^2} + \frac{N_2}{\bar{E}_2^2} \right) \left(E_1 - \bar{E}_1 \right)^2, \quad \bar{E}_1 = E \frac{N_1}{N_1 + N_2}, \quad \bar{E}_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2} \\ &= \log \omega(\bar{E}_1) - \frac{3}{4} \frac{N^2}{E^2} \left(\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2} \right) \left(E_1 - \bar{E}_1 \right)^2 \\ &= \log \omega(\bar{E}_1) - \frac{3}{4} \frac{N}{N_1 N_2 e^2} \left(E_1 - \bar{E}_1 \right)^2 \\ &\Rightarrow \overline{\omega(E_1) = \omega(\bar{E}_1) \cdot e^{-\frac{3}{4} \frac{N}{N_1 N_2 e^2} \left(E_1 - \bar{E}_1 \right)^2} \end{split}$$

Diese Verteilung ist erdrückend scharf, wenn man sie als Funktion der Energie pro Teilchen $e_i = \frac{E_i}{N_i}$ angibt:

$$\omega(e_1) = \omega(\bar{e}_1) \cdot e^{-\frac{3}{4}N \frac{N_1}{N_2 e^2}(e_1 - \bar{e}_1)^2}$$
(II.27)
wegen $N \sim 10^{23}$ und $\frac{N_1}{N_2 e^2}(e_1 - \bar{e}_1)^2 \sim \mathcal{O}(1).$

Insbesondere ist für $N_1 \approx N_2$:

$$\frac{\Delta E_1}{E_1} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad \longrightarrow \quad \text{Sattelpunktnäherung gerechtfertigt!}$$

Zur Positivität der Temperatur

$$T \coloneqq \left[k \frac{d}{dE} \log \bar{\Omega}(E) \right]^{-1}.$$
 (II.28)

Der Hamiltonoperator besitzt einen oder mehrere entartete Zustände niedrigster Energie (Grundzustand). Im Allgemeinen ist das Spektrum des Hamiltonoperators nach oben unbeschränkt. Mit zunehmender Energie wächst typischerweise auch die Dichte der Energieeigenwerte. Dann gilt:

$$\frac{\varOmega'(E)}{\varOmega(E)} > 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial S}{\partial E} > 0 \quad \Rightarrow \quad T \geqslant 0.$$

Für Systeme mit oberer Energieschranke, z.B. Spinsysteme, ist dies nicht der Fall: Es kommt zu negativen Temperaturen.

II.7 Äußere Parameter und Druck

Die Hamiltonfunktion hängt im Allgemeinen von äußeren Parametern ab: H = H(V, N, B, ...), wobei V das Volumen, N die Teilchenzahl und B ein äußeres Magnetfeld sind. Wir schreiben $\hat{H} = \hat{H}(a)$

mit a als äußerer Parameter. Für das Phasenraumvolumen $\overline{\Omega}(E, a) = \int d\Gamma \Theta(E - H(a))$ ergibt sich das <u>totale</u> Differential:

$$\begin{split} \bar{\Omega}(E,a) &= \int d\Gamma \,\delta(E-H(a)) \left(dE - \frac{\partial H}{\partial a} \, da \right) \\ &= \Omega(E,a) \left(dE - \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle da \right), \quad \text{Phasenraumoberfläche: } \Omega(E,a). \\ &\Rightarrow d \log \bar{\Omega}(E,a) = \frac{\Omega(E,a)}{\bar{\Omega}(E,a)} \left(dE - \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle da \right). \\ &\quad S(E,a) = k \log \bar{\Omega}(E,a). \\ &\Rightarrow dS(E,a) = k \frac{\Omega(E,a)}{\bar{\Omega}(E,a)} \left(dE - \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle da \right) \\ &= \frac{1}{2} \frac{\partial S}{\partial E} \, dE + \frac{\partial S}{\partial a} \, da, \qquad \frac{\partial S}{\partial E} =: T^{-1}. \\ &\Rightarrow \left[dS(E,a) = \frac{1}{T} \, dE - \frac{1}{T} \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle da \right] \end{split}$$
(II.29)

Spezialfall a = V (Volumen): Druck P.

$$\left(\frac{\partial S(E,V)}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{T} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial S(E,V)}{\partial E}\right)_E \eqqcolon \frac{P}{T}.$$

Bekannt aus der Thermodynamik, d.h. statistische Definition des Drucks naheliegend:

$$P \coloneqq -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle \tag{II.30}$$

Motivation. \cdot Wir betrachten ein Gaszylinder:

$$V = F \cdot L$$

$$V = V_{Wand} = \sum_{i=1}^{N} v(x_i - L)$$

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x < 0; \\ \infty, & x \ge 0 \end{cases}$$

Abbildung II.3: Gaszylinder

Kraft auf den Gaskolben:

$$K = \sum_{i} K_{i} = \sum_{i} \left(-\frac{\partial v}{\partial x_{i}} \right) = \frac{\partial}{\partial L} \sum_{i} v(x_{i} - L) = \frac{\partial H}{\partial L}$$

Druck: Kraft pro Fläche,

$$P \coloneqq -\frac{K}{F} = -\frac{1}{F} \frac{\partial H}{\partial L} = -\frac{\partial H}{\partial V}.$$

Erster Hauptsatz der Thermodynamik Für Systeme mit fester Teilchenzahl folgt mit Gleichungen (II.30) und (II.29):

$$dE = T \, dS - P \, dV \,, \tag{II.31}$$

statistische Herleitung! <u>Variable Teilchenzahl</u>: S(E, V, N)

$$\Rightarrow dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$
(II.32)

mit dem chemischen Potential

$$\mu \coloneqq \left\langle \frac{\partial H}{\partial N} \right\rangle$$

bzw.

$$\frac{\mu}{T} = k \frac{\partial}{\partial N} \log \Omega(E, V, N)$$
(II.33)

 \varOmega : Anzahl der möglichen Zustände zu gegebenen E,V,N.

 μ ist proportional zur relativen Änderung der Zahl zugänglicher Zustände bei Änderung der Teilchenzahl bei festen V und E.

<u>Physikalische Interpretation:</u> Chemisches Potential μ ist die Energie
erhöhung pro dem System zugelieferten Teilchen.

II.8 Zustandsgleichungen des idealen Gases

<u>Ideales Gas:</u> N freie klassische Teilchen im Volumen V.

Phasenraumvolumen $\overline{\Omega}(E, V)$ für $N \gg 1$ (II.15):

$$\bar{\Omega}(E,V) = \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{4\pi mE}{3Nh^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \cdot e^{\frac{5}{2}N}.$$

Entropie:

$$S(E,V) = kN \log\left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi mE}{3Nh^2}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{5}{2}}\right] \qquad (Sackur-Tetrode-Gleichung).$$
(II.34)

Kalorische Zustandsgleichung:

$$T^{-1} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{3}{2}kN\frac{1}{E}$$
(II.35)

$$\Rightarrow \boxed{E = \frac{3}{2}NkT} \qquad \begin{array}{c} \text{Temperatur proportional} \\ \text{zur Energie pro Teilchen.} \end{array}$$
(II.36)

Mit dieser Relation lässt sich die Entropie auch als Funktion von T und V angeben:

$$S(T,V) = kN \log\left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{5}{2}}\right]$$
(II.37)

II.9 Kalorische Zustandsgleichung von ungekoppelten quantenmechanischen harmonischen Oszillatoren

Thermische Zustandsgleichung:

$$P = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = NkT\frac{1}{V} \quad \Rightarrow \quad \boxed{PV = NkT} \tag{II.38}$$

Wir können das ideale Gas als Thermometer benutzen: In thermischen Gleichgewicht mit System \sum bringen und P und V messen.

II.9 Kalorische Zustandsgleichung von ungekoppelten quantenmechanischen harmonischen Oszillatoren

Als quantenme chanisches Modellsystem hatten wir ungekoppelte harmonische Oszillatoren in Abschnitt II.3 untersucht.

Entropie (aus (II.18)):

$$S(E) = k \log \bar{\Omega}(E) = k \log \Omega + \widetilde{k \log \Delta}$$
$$\approx k N \left[\left(\bar{e} + \frac{1}{2} \right) \log \left(\bar{e} + \frac{1}{2} \right) - \left(\bar{e} - \frac{1}{2} \right) \log \left(\bar{e} - \frac{1}{2} \right) \right], \quad \bar{e} = \frac{E}{N \hbar \omega}$$

Temperatur:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)^{-1} = \frac{\hbar\omega}{k} \left(\log\frac{\bar{e} + \frac{1}{2}}{\bar{e} - \frac{1}{2}}\right)^{-1} = T$$

bzw.

$$\frac{\bar{e} + \frac{1}{2}}{\bar{e} - \frac{1}{2}} = e^{\hbar\omega/kT} \quad \Rightarrow \quad \boxed{E = N\hbar\omega \left[\frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} + \frac{1}{2}\right]}$$

$$T \to 0, \qquad E \to N \frac{\hbar \omega}{2} \quad (\text{Grundzustand}).$$

 $kT \gg \hbar \omega, \qquad E \sim NkT.$



Abbildung II.4: Kalorische Zustandsgleichung von ungekoppelten harmonischen Oszillatoren

II.10 Das kanonische Ensemble

Mikrokanonische Gesamtheit: Energie des Systems ist bis auf kleine Unschärfe Δ exakt bekannt:

$\underline{\mathrm{MKG}}$:	$E \approx \text{const.}\left(\pm\frac{\Delta}{2}\right),$	V = const.,	N = const.

Angemessen für isoliertes System.

Häufige experimentelle Situation: System \sum_1 steht in thermischen Kontakt mit einem Wärmereservoir \sum_2 , das <u>viel</u> größer als \sum_1 ist. <u>Kein</u> Teilchen oder Volumen wird ausgetauscht!



Das heißt, es findet Energieaustausch zwischen \sum_1 und \sum_2 statt, \sum_1 und \sum_2 besitzen aber die gleiche Temperatur!

Das zugehörige statistische Ensemble nennt man:

Kanonische Gesamtheit: T = const. V = const. N = const.

Frage: Wie lautet die Verteilungsfunktion $\rho_{\rm K}$ für \sum_1 ?

Für das Gesamtsystem \sum liegt mikrokanonisches Ensemble vor:

$$H(q,p) = H(q_1, p_1; q_2, p_2) = H_1(q_1, p_1) + H_2(q_2, p_2) + W$$

$$\approx H_1(q_1, p_1) + H_2(q_2, p_2).$$

Für die Energien E_1, E_2 der Teilsysteme gilt:

$$E \leqslant E_1 + E_2 \leqslant E + \Delta$$

Der Gleichgewichtszustand \bar{E}_1, \bar{E}_2 ist wie in Abschnitt II.6 über die wahrscheinlichste Konfiguration definiert.

Die Verteilungsfunktion $\rho_1(q_1, p_1)$ ergibt sich aus der mikrokanonischen Verteilungsfunktion

 $\rho_{\rm MK}(q_1, p_1, q_2, p_2)$ des Gesamtsystems durch Integration über die \sum_2 -Konfiguration:

$$\rho_{1}(q_{1}, p_{1}) \coloneqq \int \frac{d^{(3N_{2})}q_{2} d^{(3N_{2})}p_{2}}{h^{3N_{2}}N_{2}!} \rho_{\mathrm{MK}}(q_{1}, p_{1}, q_{2}, p_{2})$$

$$= \frac{1}{\Omega_{1,2}(E)} \int \frac{d^{(3N_{2})}q_{2} d^{(3N_{2})}p_{2}}{h^{3N_{2}}N_{2}!} \underbrace{\Theta(H(q, p) - E)\Theta(E + \Delta - H(q, p))}_{= \begin{cases} 1, & \text{für } E \leqslant H \leqslant E + \Delta; \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases}}$$

 $\begin{aligned} &(\text{wir schreiben } H_1(q_1, p_1) = E_1) \\ &= \frac{1}{\Omega_{1,2}(E)\Delta} \int \frac{d^{(3N_2)}q_2 \, d^{(3N_2)}p_2}{h^{3N_2}N_2!} \Theta(H_2(q, p) - (E - E_1)) \, \Theta(E - E_1 + \Delta - H_2(q, p)) \\ &= \frac{\Omega_2(E - E_1, V_2)}{\Omega_{1,2}(E)} \end{aligned}$

Aus Abschnitt II.6 wissen wir, dass die Verteilungsfunktion ein sehr scharfes Maximum bei der wahrscheinlichsten Energie \bar{E}_1 hat.

$$E_1 \approx \bar{E}_1 \ll E - E_1 \approx E.$$

Das heißt, $\Omega_2(E - E_1, V_2)$ lässt sich in E_1 entwickeln:

$$k \ln \Omega_2(E - E_1, V_2) = k \ln \Omega_2(E, V_2) - E_1 \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{N_2, V_2} + \mathcal{O}(E_1^2)$$

 mit

$$\left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{N_2,V_2} = \frac{1}{T} \,,$$

wobei T die Temperatur von \sum_1 und \sum_2 ist. Es folgt:

$$\Omega_2(E - E_1, V_2) \approx \Omega_2(E, V_2) e^{-\frac{E_1}{kT}}$$

bzw.

$$\rho_1(q_1, p_1) = \operatorname{const.} \cdot e^{-\beta H_1(q_1, p_1)}, \quad \beta \coloneqq \frac{1}{kT}.$$

Nun taucht System \sum_{2} nur indirekt über die Temperatur auf.

 \Rightarrow Verteilungsfunktion des kanonischen Ensembles:

$$\rho_{\rm K}(q,p) = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta H(q,p)}$$
(II.39)

bzw. Dichtematrix des kanonischen Ensembles:

$$\hat{\rho}_{\rm K} = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta \hat{H}} \qquad \beta = \frac{1}{kT}.$$
(II.40)

Definition II.10.1 (ZUSTANDSSUMME bzw. ZUSTANDSINTEGRAL).

$$Z_N(T,V) = \begin{cases} \frac{1}{h^{3N}N!} \int d^{3N}q \, d^{3N}p \, e^{-\beta H(q,p)}, & \text{klassisch;} \\ \text{Sp}(e^{-\beta \hat{H}}), & \text{quantenmechanisch.} \end{cases}$$
(II.41)

Die Zustandssumme ist die wichtigste Größe der statistischen Physik: Aus $Z_N(T, V)$ lassen sich wesentliche thermodynamischen Größen berechnen.

Klassisches Zustandsintegral:

$$H(q,p) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(\mathbf{q}).$$

Wegen

$$\int d^{3N} p \, e^{-\beta \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}} = \left[\int_{\infty}^{\infty} dp \, e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right]^{3N} = \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}^{3N}$$

gilt für das klassische Zustandsintegral

$$\begin{bmatrix} Z_N(T,V) = \frac{1}{\lambda(T)^{3N}N!} \int d^{3N}q \, e^{-\beta V(q)} \end{bmatrix}$$
mit $\lambda(T) = \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi mkT}}$ (thermische de Broglie-Wellenlänge)

Definition II.10.2 (FREIE ENERGIE).

$$F \coloneqq -\frac{1}{\beta} \ln Z_N \tag{II.42}$$

• Innere Energie

$$U = \langle H \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_N$$

folgt aus der Zustandssumme.

Bemerkung

Die Entropie des kanonischen Ensembles ist für alle Ensemble mit festem Energie
erwartungswert $\langle H\rangle$ extremal!

Beweis.

$$S_{\rm K} = -k \left\langle \log \rho_{\rm K} \right\rangle = \frac{1}{T} \left\langle \hat{H} \right\rangle_{\rho_{\rm K}} + k \log Z_N = \frac{U}{T} + k \log Z_N$$

Für eine andere Dichtematrix ρ mit $\,\langle \hat{H}\rangle_{\!\rho} = U$ gilt:

$$S[\rho] = -k \operatorname{Sp}(\rho \log \rho) \stackrel{(*)}{\leqslant} -k \operatorname{Sp}(\rho \log \rho_{\mathrm{K}})$$
$$= -k \operatorname{Sp}\left(\rho(-\beta \hat{H} - \log Z_{N})\right) = \frac{1}{T} \left\langle \hat{H} \right\rangle_{\rho} + k \log Z_{N}$$
$$= \frac{1}{T} \left\langle \hat{H} \right\rangle_{\rho_{\mathrm{K}}} + k \log Z_{N} = S_{\mathrm{K}}.$$

Lemma (*). $\operatorname{Sp}(\rho \log \rho_1) - \operatorname{Sp}(\rho \log \rho) \leq 0.$

Beweis.
$$\hat{\rho} = \sum_{n} p_n |n\rangle \langle n|$$
, $\hat{\rho}_1 = \sum_{\nu} w_{\nu} |\nu\rangle \langle \nu|$ mit $\sum_{n} p_n = 1 = \sum_{\nu} w_{\nu}$.
 $\operatorname{Sp}(\rho(\log \rho_1 - \log \rho)) = \sum_{n} p_n \langle n|\log \hat{\rho}_1 - \log p_n |n\rangle$
 $= \sum_{n} \sum_{\nu} p_n \langle n|\nu\rangle \log \frac{w_{\nu}}{p_n} \langle \nu|n\rangle$
 $\leq \sum_{n} \sum_{\nu} p_n \left(\frac{w_{\nu}}{p_n} - 1\right) \langle n|\nu\rangle \langle \nu|n\rangle$
 $= \operatorname{Sp} \rho_1 - \operatorname{Sp} \rho = 0.$

II.11 Generalisierte kanonische statistische Operatoren

Die letzte Bemerkung wollen wir zum Anlass nehmen, uns einige grundlegende Gedanken zur Konstruktion des statistischen Operators $\hat{\rho}$ zu machen.

Bisher haben wir zwei statistischen Operatoren kennengelernt, $\hat{\rho}_{MK}$ und $\hat{\rho}_{K}$, die <u>beide</u> zu einer extremalen Entropie bei festen Nebenbedingungen führen:

Mikrokanonisches Ensemble: $\forall \hat{\rho} \text{ mit } E = \text{const.}, V = \text{const.}, N = \text{const.} \text{ ist } S[\hat{\rho}_{\text{MK}}] \geq S[\hat{\rho}].$

Kanonisches Ensemble: $\forall \hat{\rho}' \text{ mit } \langle \hat{H} \rangle = \text{const.}, V = \text{const.}, N = \text{const.}$ ist $S[\hat{\rho}_{\mathrm{K}}] \geq S[\hat{\rho}'].$

Allgemein werden wir aus experimentellen oder theoretischen Befunden für ein statistisches System die Kenntnis über die Erwartungswerte einer gegebenen Menge von Observablen besitzen:

 $\hat{\mathcal{G}}_{\nu}$, $(\nu = 1, ..., n)$ mit $\left\langle \hat{\mathcal{G}}_{\nu} \right\rangle = G_{\nu}$ als bekannt vorausgesetzt.

 $n \ll s$, s: Anzahl der Freiheitsgrade des Systems.

Wir sprechen von einer Beobachtungsebene $\{\mathcal{G}\}$

Aus der Schar aller $\hat{\rho}$ mit $\operatorname{Sp}(\hat{\rho}) = 1$ und $\operatorname{Sp}(\rho \mathcal{G}_{\nu}) = \mathcal{G}_{\nu}, (\nu = 1, \dots, n)$, suchen wir nun den statistischen Operator für den $S[\rho] = -k \operatorname{Sp}(\rho \ln \rho)$ maximal wird:

Gesucht: $\hat{\rho} = \hat{R}$ mit $S[\hat{R}]$ maximal unter den Nebenbedingungen Sp $\hat{R} = 1$ und Sp $(\hat{R}\mathcal{G}_{\nu}) = G_{\nu}$

Für alle anderen ρ mit $\operatorname{Sp}(\hat{\rho}\mathcal{G}_{\nu}) = G_{\nu}$ und $\operatorname{Sp}(\hat{\rho}) = 1$ gilt $S[\rho] \leq S[\hat{R}]$.

"Prinzip der vorurteilsfreien Schätzung"

 \rightarrow Einzig sinnvolle Wahl von ρ



Abbildung II.5: Raum aller Operatoren mit Untermengen.

Einschub: Lagrange-Multiplikatoren

Extremalprinzip in Anwesenheit von Nebenbedingungen.

Endlich dimensionales Beispiel: $f(\mathbf{x}) \in \mathbb{R}$, $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^N$ extremal mit Nebenbedingung $g(\mathbf{x}) = 0$ Extremum von f:

 $df = d\mathbf{x} \cdot \vec{\nabla} f(\mathbf{x}) = 0$, wobei $d\mathbf{x}$ eingeschränkt ist durch $g(\mathbf{x}) = 0 \Rightarrow d\mathbf{x} \cdot \vec{\nabla} g = 0$.



Abbildung II.6: Zu den Lagrange-Multiplikatoren

Zerlegung: Allgemein lässt sich $d\mathbf{x}$ in transversale und longitudinale Komponenten zur Fläche $g(\mathbf{x}) = 0$ zerlegen. Das heißt $d\mathbf{x} = d\mathbf{x}_T + d\mathbf{x}_L$:

$$d\mathbf{x}_L \cdot \vec{\nabla} g = 0$$
 und $d\mathbf{x}_L \cdot d\mathbf{x}_T = 0$ da $\vec{\nabla} g \parallel d\mathbf{x}_T$

Dann ist die Extremalbedingung:

$$d\mathbf{x}_L \cdot \vec{\boldsymbol{\nabla}} f = 0$$

oder

$$d\mathbf{x}_L \cdot \vec{\nabla}(f + \lambda g) = 0$$

für beliebiges λ . Wir <u>wählen</u> nun λ so, dass

$$d\mathbf{x}_T \cdot \vec{\mathbf{\nabla}}(f + \lambda g) = 0$$

gilt. Dann lautet die Extremalbedingung:

$$d\mathbf{x} \cdot \vec{\nabla}(f(\mathbf{x}) + \lambda g(\mathbf{x})) = 0$$

bzw.

$$d[f(\mathbf{x}) + \lambda g(\mathbf{x})] = 0$$
(II.43)

f: zu extremalisierende Funktion mit $g(\mathbf{x}) = 0$ als Nebenbedingung.

 $\lambda:$ Lagrange-Multiplikator.

 λ wird implizit bestimmt: Lösung von (II.43) liefert $\mathbf{x}(\lambda)$, einsetzen in $g(\mathbf{x}(\lambda)) = 0$ ergibt λ . Bekannt aus der analytischen Mechanik:

Extremum der Lagrange-Funktion L in Gegenwart von Zwangsbedingung $\mathcal{G}_i = 0$:

$$\delta\left(L + \sum_{i=1}^{s} \lambda_i \mathcal{G}_i\right) = 0$$

Anwendung auf den statistischen Operator

(Jaynesches Prinzip der maximalen Entropie)

$$S[\hat{R}] = -k \operatorname{Sp}(\hat{R} \ln \hat{R}) \ge S[\rho]$$

$$\operatorname{Sp}(\hat{R}) = 1$$

$$\operatorname{Sp}(\hat{R}\hat{\mathcal{G}}_{\nu}) = G_{\nu} \qquad (\text{II.44})$$

Wie lautet nun \hat{R} ?

$$\delta \left[\operatorname{Sp}(\rho \ln \rho) + \alpha \operatorname{Sp}(\rho) + \sum_{\nu} \lambda_{\nu} \operatorname{Sp}(\rho \mathcal{G}_{\nu}) \right] = 0$$

(unter Nichtbeachtung der Operatoreigenschaften, siehe Nachtrag)

$$\operatorname{Sp}\left(\delta\rho\left[\ln\rho + \mathbb{1} + \alpha + \sum_{\nu}\lambda_{\nu}\mathcal{G}_{\nu}\right]\right) = 0,$$

da $\delta\rho$ beliebig ist, gilt für das Extremum $\rho=R$

$$\Rightarrow \ln \hat{R} + \mathbb{1} + \alpha + \sum_{\nu} \lambda_{\nu} \hat{\mathcal{G}}_{\nu} = 0$$
$$\Rightarrow \quad \hat{R} = e^{-(1+\alpha)\mathbb{1} - \sum_{\nu} \lambda_{\nu} \hat{\mathcal{G}}_{\nu}}.$$

Nebenbedingung:

$$\operatorname{Sp} \hat{R} = 1 = e^{-(1+\alpha)} \operatorname{Sp} \left(e^{-\sum_{\nu} \lambda_{\nu} \hat{\mathcal{G}}_{\nu}} \right)$$
$$\Rightarrow \boxed{\hat{R}_{\{\mathcal{G}_{\nu}\}} = \frac{e^{-\sum_{\nu} \lambda_{\nu} \hat{\mathcal{G}}_{\nu}}}{\operatorname{Sp} \left(e^{-\sum_{\nu} \lambda_{\nu} \hat{\mathcal{G}}_{\nu}} \right)}}$$

Die zu bestimmenden Lagrange-Multiplikatoren können nun aus $({\rm II}.44)$ durch Einsetzen bestimmt werden.

 \hat{R} : Generalisierter, kanonischer statistischer Operator.

Nachtrag: $\delta(\operatorname{Sp} \rho \ln \rho) \stackrel{?}{=} \operatorname{Sp}(\delta \rho (\ln \rho + 1)).$

Nicht unmittelbar klar, da $[\delta \rho, \rho] \neq 0$.

Beweis. In Eigenbasis: $\hat{\rho} |\nu\rangle = \nu |\nu\rangle$.

$$\delta\left(\sum_{\nu} \langle \nu | \rho \ln \rho | \nu \rangle\right) = \delta\left(\sum_{\nu} \nu \ln \nu\right) = \sum_{\nu} \left(\ln \nu + 1\right) \delta\nu.$$
(II.45)

Variation der Eigenwertgleichung:

$$\begin{split} \langle \nu | \,, \quad \delta \rho \, | \nu \rangle + \rho \, | \delta \nu \rangle &= \delta \nu \, | \nu \rangle + \nu \, | \delta \nu \rangle \\ \Rightarrow \quad \langle \nu | \delta \rho | \nu \rangle + \nu \, \langle \nu | \delta \nu \rangle &= \delta \nu + \nu \, \langle \nu | \delta \nu \rangle \\ \Rightarrow \quad \langle \nu | \delta \rho | \nu \rangle &= \delta \nu \,. \end{split}$$

Einsetzen in (II.45) liefert:

$$\Rightarrow \quad \delta(\operatorname{Sp}(\rho \ln \rho)) = \sum_{\nu} (\ln \nu + 1) \langle \nu | \delta \rho | \nu \rangle = \sum_{\nu} \langle \nu | \delta \rho (\ln \nu + 1) | \nu \rangle$$
$$= \sum_{\nu} \langle \nu | \delta \rho (\ln \rho + 1) | \nu \rangle = \operatorname{Sp} [\delta \rho (\ln \rho + 1)].$$

Entropie des generalisierten statistischen Operators $R_{\{\mathcal{G}\}}$:

$$S_{\{\mathcal{G}\}} = -k \operatorname{Sp}(R_{\{\mathcal{G}\}} \ln R_{\{\mathcal{G}\}})$$

= $k \sum_{\nu} \lambda_{\nu} \langle \mathcal{G}_{\nu} \rangle + k \ln Z_{\{\mathcal{G}\}},$
$$S_{\{\mathcal{G}\}} = k \sum_{\nu} \lambda_{\nu} G_{\nu} + k \ln Z_{\{\mathcal{G}\}}$$
(II.46)

Beispiele:

i) <u>Kanonisches Ensemble:</u>

Beobachtungsebene: Hamiltonoperator $\hat{H} = \hat{H}(h_1, \dots, h_k)$, mit h_i äußeren Parametern.

$$\Rightarrow \hat{R}_{\left\{\hat{H}\right\}} = \hat{\rho}_k(\beta; h_1, \dots, h_k) = \frac{e^{-\beta \hat{H}(h_1, \dots, h_k)}}{\operatorname{Sp}\left(e^{-\beta \hat{H}(h_1, \dots, h_k)}\right)}$$
(II.47)

Maximiert Entropie bei festem
$$\left\langle \hat{H} \right\rangle = U.$$

 \Rightarrow Die inverse Temperatur $\boxed{\frac{1}{kT}}$ ist Lagrange-Multiplikator!
Entropie:
 $S_{\{\hat{H}\}}(\beta; h_1, \dots, h_k) = k\beta U + k \ln Z_{\{\hat{H}\}}$ (II.48)

Freie Energie:

$$F(\beta; h_1, \dots, h_k) \coloneqq U - TS = -\frac{1}{\beta} \ln Z(\beta; h_1, \dots, h_k)$$
(II.49)

Vergleicht man Gleichgewichtszustände, die um $d\beta$, dh_1 , ..., dh_k infinitesimal verschoben sind, so folgt:

$$dS = k\beta \, dU + kU \, d\beta + k \, d\ln Z \, .$$
Nun ist

$$d\ln Z = \frac{1}{Z} dZ = -d\beta \left\langle \hat{H} \right\rangle - \beta \sum_{i=1}^{k} dh_i \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial h_i} \right\rangle,$$

das heißt:

$$dS = k\beta \, dU - \sum_{i=1}^{k} k\beta \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial h_i} \right\rangle dh_i$$
(II.50)

Entsprechend gilt für die Änderung der inneren Energie:

$$U = \langle \hat{H} \rangle = \operatorname{Sp}(\rho_{\mathrm{K}} H),$$

$$dU = \operatorname{Sp}(\rho_{\mathrm{K}} dH) + \operatorname{Sp}(H d\rho_{\mathrm{K}})$$

(II.51)

Bei Systemen mit fester Teilchenzahl bedeuten diese Summanden:

$$\delta A = \operatorname{Sp}(\rho_{\mathrm{K}} dH) = \sum_{i=1}^{k} \left\langle \frac{\partial H}{\partial h_{i}} \right\rangle dh_{i}, \qquad (\text{II.52})$$
$$\delta Q = \operatorname{Sp}(H d\rho_{\mathrm{K}}),$$

die dem System zugeführte Arbeit δA und Wärme δQ .

Es folgen der erste und zweite Hauptsatz in differentieller Form:

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

$$dS = k\beta \operatorname{Sp}(H \, d\rho_{\mathrm{K}}) = \frac{\delta Q}{T}$$
(II.53)

Nebenbemerkung: " δ " sind keine totalen Differentiale, wie man aus (II.52) sieht.

Definition II.11.1 (OPERATOREN DER GENERALISIERTEN KRÄFTE).

$$\hat{M}_i \coloneqq -\frac{\partial \hat{H}}{\partial h_i}$$

Die am System geleistete Arbeit lässt sich nach (II.52) über $\langle \hat{M}_i \rangle$ ausdrücken:

$$\delta A = \sum_{i} \left\langle \frac{\partial H}{\partial h_i} \right\rangle dh_i = -\sum_{i=1}^k \left\langle M_i \right\rangle dh_i$$

Beispiele:

h_i	$\langle M_i angle$	
Volumen V	Druck P	
Magnetfeld $\mathbf{H}(\mathbf{x})$	Magnetisierung $\mathbf{M}(\mathbf{x})$	
Elektrisches Feld $\mathbf{E}(\mathbf{x})$	Polarisierung $\mathbf{P}(\mathbf{x})$	

ii) Mikrokanonisches Ensemble aus Beobachtungsebene von Projektionsoperatoren:

Auch das mikrokanonische Ensemble lässt sich aus diesem Formalismus ableiten. Allgemein benötigen wir einen Satz von Projektoren als Beobachtungsebene:

$$\hat{\mathcal{P}}_{|F\rangle} = \oint d\mu \, |F,\mu\rangle\langle F,\mu| \,, \quad \text{mit} \quad \hat{F} \, |F,\mu\rangle = F \, |F,\mu\rangle \,, \quad \mu = 1, \dots, d_F \quad (\text{Entartungsgrad}) \quad,$$

II Gleichgewichtsensembles

mit bekannten Erwartungswerten $w_F = \langle \hat{\mathcal{P}}_{|F\rangle} \rangle$

 \Rightarrow Das System befindet sich mit der Wahrscheinlichkeit w_F im Zustand $|F\rangle$.

$$\Rightarrow \quad \hat{\rho}_{\left\{\mathcal{P}_{|F\rangle}\right\}} = \frac{e^{-\sum_{F} \lambda_{F} \hat{\mathcal{P}}_{|F\rangle}}}{Z_{\left\{\hat{\mathcal{P}}_{|F\rangle}\right\}}}$$

Nun ist wegen Idempotenz von $\hat{\mathcal{P}}_{|F\rangle}\hat{\mathcal{P}}_{|F'\rangle} = \delta_{FF'}\hat{\mathcal{P}}_{|F\rangle}$:

$$e^{-\sum_{F}\lambda_{F}\hat{\mathcal{P}}_{|F\rangle}} = \sum_{F} e^{-\lambda_{F}}\hat{\mathcal{P}}_{|F\rangle}$$
$$Z_{\{\mathcal{P}_{|F\rangle}\}} = \operatorname{Sp}\left(e^{-\sum_{F}\lambda_{F}\hat{\mathcal{P}}_{|F\rangle}}\right) = \sum_{F} e^{-\lambda_{F}}\operatorname{Sp}\left(\hat{\mathcal{P}}_{|F\rangle}\right) = \sum_{F} e^{-\lambda_{F}}d_{F}$$
$$\operatorname{Sp}\left(\hat{\mathcal{P}}_{|F\rangle}\right) = d_{F} : \text{Entertungsgrad deg Eigenwortes upp} F.$$

 $\operatorname{Sp}\left(\hat{\mathcal{P}}_{|F\rangle}\right) = d_F$: Entartungsgrad des Eigenwertes von F.

Zwischen den bekannten w_F und den Lagrange-Multiplikatoren resultiert der Zusammenhang:

$$w_F = \operatorname{Sp}\left(\hat{\rho}_{\left\{\hat{\mathcal{P}}_{|F\rangle}\right\}}\hat{\mathcal{P}}_{|F\rangle}\right) = \frac{e^{-\lambda_F}d_F}{Z_{\left\{\hat{\mathcal{P}}_{|F\rangle}\right\}}}$$

und somit folgt das Endresultat:

$$\rho_{\left\{\hat{\mathcal{P}}_{|F\rangle}\right\}} = \sum_{F \in I} w_F \frac{\hat{\mathcal{P}}_{|F\rangle}}{d_F}$$

Entspricht der mikrokanonische Dichtematrix falls $|F\rangle$ Energie
eigenzustände sind. Entropie:

$$S_{\left\{\hat{\mathcal{P}}_{|F\rangle}\right\}} = -k \sum_{F} w_F \ln \frac{w_F}{d_F} \tag{II.54}$$

Zwei Fälle des mikrokanonischen statistischen Operators:

 $\alpha)$ Energie
eigenzustand liegt mit <u>Sicherheit</u> vor:

$$w_E = 1$$
 für festes E :
 $\rho_{\rm MK}^{(\alpha)} = \frac{1}{d_E} \hat{\mathcal{P}}_{|E\rangle}$; $S_{\rm MK}^{(\alpha)} = k \ln d_E$

Diese Situation ist experimentell meist schwierig herzustellen.

 β) Energie liegt mit Sicherheit im Intervall $[E, E + \Delta]$:

$$w_{|E\rangle} = \begin{cases} \frac{d_{|E\rangle}}{\sum}, & \text{für } E \in [E, E + \Delta];\\ E' \in [E, E + \Delta]\\ 0, & \text{sonst.} \end{cases}$$

Mikrokanonischer statistischer Operator für Energie im Intervall ΔE :

$$\rho_{\rm MK}^{(\beta)} = \frac{\sum\limits_{E' \in \Delta E} \mathcal{P}_{|E'\rangle}}{\sum\limits_{E' \in \Delta E} d_{E'}}$$

Assoziierte Entropie:

$$S_{\rm MK}^{(\beta)} = k \ln \left(\sum_{E' \in \Delta E} d_{E'} \right) = k \ln(n_{\Delta E})$$

mit $n_{\Delta E}$ als Zahl der Zustände im Intervall ΔE .

iii) <u>Großkanonisches Ensemble:</u>

Im großkanonischen Ensemble betrachten wir statistische Systeme mit <u>variabler Teilchenzahl.</u> Beobachtungsebene:

- Hamilton operator \hat{H} mit $\langle \hat{H} \rangle = U$.
- Teilchenzahl \hat{N} mit $\langle \hat{N} \rangle = \bar{N}$.

Großkanonischer statistischer Operator:

$$\hat{\rho}_{\rm GK} = \hat{\rho}_{\left\{\hat{H}, \hat{N}\right\}} = \frac{e^{-\beta \hat{H} - \lambda \hat{N}}}{\operatorname{Sp}\left(e^{-\beta \hat{H} - \lambda \hat{N}}\right)},$$

 mit

$$\mu \coloneqq -\lambda kT = -\frac{\lambda}{\beta} \qquad (Chemisches Potential)$$
$$\Rightarrow \boxed{\hat{\rho}_{\text{GK}} = \frac{1}{Z_{\text{GK}}} e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})}} \qquad (\text{II.55})$$

$$Z_{\rm GK} = {\rm Sp}\left(e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\right). \tag{II.56}$$

Großkanonische Entropie: $(\bar{N} = \langle \hat{N} \rangle)$

$$S_{\rm GK} = \frac{1}{T} \left(U - \mu \bar{N} \right) + k \log Z_{\rm GK}. \tag{II.57}$$

Das chemische Potential μ entspricht der Energie
erhöhung pro dem System zugeführten Teilchen. Großkanonisches Potential:

Analog zur freien Energie des kanonischen Ensembles definieren wir das $Gro\beta kanonisches$ Potential Φ :

$$\Phi = -kT \log Z_{\rm GK} \tag{II.58}$$

woraus $\Phi(T, \mu, V) = U - TS_{\text{GK}} - \mu \overline{N}$ folgt.

Vollständiges Differential von Φ :

$$d\Phi = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{V,\mu} dT + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial V}\right)_{T,\mu} dV + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mu}\right)_{V,T} d\mu$$

Aus (II.58) folgt

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \Phi}{\partial T} \end{pmatrix}_{V,\mu} = -k \log Z_{\rm GK} - kT \frac{1}{kT^2} \left\langle \hat{H} - \mu \hat{N} \right\rangle$$
$$= \frac{1}{T} \left(\Phi - U + \mu \bar{N} \right) = -S_{\rm GK}$$

II Gleichgewichtsensembles

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \Phi}{\partial V} \end{pmatrix}_{T,\mu} = \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right) = -P \\ \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T,V} = -kT \frac{1}{kT} \left\langle \hat{N} \right\rangle = -\bar{N}.$$

Das heißt: $d\Phi = -S_{\rm GK} dT - P dV - \bar{N} d\mu$ $\Rightarrow dU = T dS_{\rm GK} - P dV + \mu d\bar{N}$

II.12 Klassischer Virialsatz und Äquipartitionstheorem

Betrachten wir das klassische statistische System mit Phasenraumvariablen $\pi_r = (p_i, q_i), (r = 1, 2, ..., 6N)$. Dann gilt im <u>kanonischen Ensemble</u>:

$$\left\langle \pi_r \frac{\partial H}{\partial \pi_s} \right\rangle = \frac{1}{Z_{\rm K}} \int \frac{d^{6N} \pi}{h^{3N} N!} \pi_r \frac{\partial H}{\partial \pi_s} e^{-\frac{H(\pi)}{kT}}$$
$$= \frac{1}{Z_{\rm K}} \int d\Gamma \pi_r \frac{\partial}{\partial \pi_s} \left(e^{-\frac{H}{kT}} \right) (-kT)$$
$$= kT \delta_{rs}.$$

Es folgen für $H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{q}_i)$

Klassischer Virialsatz:
$$\left\langle q_i \frac{\partial V}{\partial q_j} \right\rangle = kT\delta_{ij}$$
 und $\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_j} \right\rangle = kT\delta_{ij}$
 $\left\langle \sum_{i=1}^{3N} p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = 2 \langle E_{kin} \rangle = 3NkT$
 $\Rightarrow 2 \langle E_{kin} \rangle = 3NkT$ Äquipartitionstheorem

Mittlere kinetische Energie pro Freiheitsgrad ist $\frac{1}{2}kT$.

II.13 Äquivalenz von mikrokanonischer und kanonischer Gesamtheit für makroskopische Systeme

Das mikrokanonische und das kanonische Ensemble basieren auf zwei verschiedenen Beobachtungsebenen und führen dementsprechend ebenfalls zu zwei verschiedenen Vorschriften (d.h. Definitionen oder Ableitungen) für die zentralen Größen *Temperatur* und *Energie*.

Vergleich:

mikrokanonisches Ensemble		kanonisches Ensemble
E = U	\Leftrightarrow	$\langle H \rangle = U$
$T_{\rm MK}(E=U)$	\iff	T
$S_{\rm MK}(E=U,V,N)$	\iff	$S_{ m K}(T,V,N)$

II.13 Äquivalenz von mikrokanonischer und kanonischer Gesamtheit für makroskopische Systeme

Für makroskopische Systeme stellt sich heraus, dass $T_{\rm MK} = T$ und $S_{\rm MK} = S_{\rm K}$ gilt, bei $E = U = \langle H \rangle$ und identischem V und N.

<u>Grund:</u> Streuung um Mittelwert $\langle H \rangle$ ist für $N \gg 1$ verschwindend klein. Das heißt, Messwert ist praktisch immer gleich dem Erwartungswert von H.

Beweis. i) $\Omega(E) \cdot \Delta =$ Anzahl der im Energie
intervall $[E, E + \Delta]$ liegenden Systeme des mikrokanonischen Ensembles.

 $\Rightarrow (\varOmega(E)\cdot\Delta)\cdot e^{-\beta E}=$ Anzahl der bei der Temperatur in $[E,E+\Delta]$ liegenden Systeme des kanonischen Ensembles.

 $(\Omega(E) \cdot \Delta) \cdot e^{-\beta E}$ hat Maximum bei E = U. Dann gilt für den Logarithmus dieser Größe:

$$\Rightarrow 0 \stackrel{!}{=} \left. \frac{\partial}{\partial E} \left[\ln(\Omega(E) \cdot \Delta) - \beta E \right] \right|_{E=U}$$
$$= -\beta + \left. \frac{1}{k} \frac{\partial}{\partial E} S_{\rm MK}(E, V, N) \right|_{E=U}$$
$$= -\beta + \frac{1}{kT_{\rm MK}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{T_{\rm MK}(E=U) = T}$$

Das heißt beim Maximum E=Us
ind die Temperaturen identisch, das beweist die Identität der Temperaturen.

Es bleibt zu zeigen, dass $U = \langle \hat{H} \rangle$ im Limes $N \gg 1$.

ii) Nun Taylor-Entwicklung der Verteilung um das Maximum:

$$\ln(\Omega(E) \cdot \Delta \cdot e^{-\beta E}) = \ln(\Omega(E)\Delta) - \beta E$$

= $\ln(\Omega(U)\Delta) - \beta U + \frac{1}{2}(E - U)^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial E^2} \ln \Omega(E)\right)\Big|_{E=U} + \dots$

(erste Ableitung verschwindet am Maximum). Für den quadratischen Term gilt:

$$\begin{split} \frac{\partial^2}{\partial E^2} \ln(\mathcal{\Omega}(E)\Delta) &= \left. \frac{1}{k} \frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{T_{\rm MK}(E)} \right|_{E=U} = -\frac{1}{kT_{\rm MK}^2(U)} \left. \frac{\partial T_{\rm MK}(E)}{\partial E} \right|_{E=U} \\ &= -\frac{1}{kT^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_{V,N} = -\frac{1}{kT^2} \frac{1}{C_V} \end{split}$$

 mit

$$C_V \coloneqq \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} \qquad (W \ddot{a} rmekapazit \ddot{a} t).$$

Somit:

$$\Omega(E) \cdot \Delta \cdot e^{-\beta E} \approx \Omega(U) \cdot \Delta \cdot e^{-\beta U} e^{-\frac{k\beta^2}{2C_V}(E-U)^2},$$

Für das Zustandsintegral gilt dann in dieser Sattelpunktnäherung:

$$\begin{split} Z_{\rm K} &= \int dE \, \Omega \cdot e^{-\beta E} = \Omega(U) \Delta \cdot e^{-\beta U} \int dE \, e^{-\frac{k\beta^2}{2C_V} (E-U)^2} \\ &= \Omega(U) \Delta \cdot e^{-\beta U} \sqrt{\frac{2\pi C_V}{k\beta^2}}. \end{split}$$

II Gleichgewichtsensembles

Und für die freie Energie folgt:

$$\begin{split} F(T,V,N) &= -\frac{1}{\beta} \ln Z_{\mathrm{K}} = U - \frac{1}{\beta} \ln(\Omega(U) \cdot \Delta) + \frac{1}{2} \ln \frac{2\pi C_V}{k\beta^2} \\ &= U(T,V,N) - TS_{\mathrm{MK}}(E = U,V,N) + \frac{1}{2} \ln \frac{2\pi C_V}{k\beta^2} \end{split}$$

Auf der anderen Seite gilt nach Definition:

$$F(T, V, N) = U(T, V, N) - TS_{\mathrm{K}}(T, V, N),$$

das heißt,

$$S_{\rm K}(T,V,N) = S_{\rm MK}(E=U,V,N) - \frac{1}{2T} \ln \frac{2\pi C_V}{k\beta^2}$$
(II.59)

Nun skalieren aber die extensiven Größen:

$$S \sim N, \qquad U \sim N, \qquad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} \sim N.$$

Für $N \gg 1$ ist der Logarithmus-Term in (II.59) von der Größenordnung log N und gegenüber den Entropien vernachlässigbar. Das heißt:

$$N \gg 1$$
: $S_{\rm K}(T,V,N) = S_{\rm MK}(E=U,V,N)$

Somit ist die Äquivalenz des mikrokanonischen und des kanonischen Ensembles für asymptotisch große Systeme gezeigt. $\hfill\square$

iii) Warum ist $\langle \hat{H} \rangle \approx U$?

$$\left\langle \hat{H} \right\rangle = -\partial_{\beta} \ln Z_{\mathrm{K}} = -\partial_{\beta} \ln \left[\Omega(U) \Delta \cdot e^{-\beta U} \sqrt{\frac{2\pi C_{V}}{k\beta^{2}}} \right]$$
$$= U - \frac{1}{2} \frac{1}{C_{V}} \frac{\partial C_{V}}{\partial \beta} - \frac{1}{\beta}.$$

Nun ist $U \sim N$ und $C_V \sim N$, d.h., für große N gilt:

$$U \gg \frac{1}{C_V} \frac{\partial C_V}{\partial \beta}$$
 und $U \gg \frac{1}{\beta}$,

somit folgt $U = \langle \hat{H} \rangle$.

III Anschluss an die Thermodynamik

Thermodynamik:

Phänomenologische Beschreibung der makroskopischen Eigenschaften von Vielteilchensystemen, die durch wenige makroskopische Variable/Observable (E, V, N, T, P) charakterisiert werden.

Statistische Mechanik:

Liefert eine mikroskopische Definition und Bestimmung der makroskopischen Variablen mittels ds Kozepts statistischer Ensembles und Verteilungsfunktionen bzw. Dichtematrizen.

III.1 Die assoziierten thermodynamischen Funktionen

i) <u>Mikrokanonisches Ensemble</u>

Physikalische Situation: Isoliertes System.

$$E, V, N$$
 fest vorgegeben $\Rightarrow \rho_{\rm MK} = \frac{1}{\Omega(E, V, N)} \,\delta(H(q, p) - E)$

Assoziierte thermodynamische Funktion: Entropie S(E, V, N).

$$S(E, V, N) = -k \operatorname{Sp}\left(\rho_{\mathrm{MK}} \log \rho_{\mathrm{MK}}\right) = k \log \Omega(E, V, N)$$
(III.1)

ii) <u>Kanonisches Ensemble</u>

Physikalische Situation: Energieaustausch mit Wärmebad.

$$T, V, N$$
 fest vorgegeben $\Rightarrow \rho_{\rm K} = \frac{e^{-\beta H}}{Z_{\rm K}(T, V, N)}.$

Assoziierte thermodynamische Funktion: Freie Energie F(T, V, N).

$$F(T, V, N) \coloneqq -kT \log Z_{\mathrm{K}}(T, V, N).$$
(III.2)

Weitere thermodynamische Größen folgen aus Z_K wie folgt:

• Entropie:

$$S_{\rm K} = -k \left\langle \log \rho_{\rm K} \right\rangle = \frac{1}{T} (U + kT \log Z_{\rm K}).$$

• Innere Energie:

$$U = \langle H \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta} \log Z_{\rm K} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \log Z_{\rm K}$$

• Druck:

$$P = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle = kT \frac{\partial \log Z_{\rm K}}{\partial V}$$

III Anschluss an die Thermodynamik

Erster und zweiter Hauptsatz

$$\Rightarrow dF = -k dT \log Z_{\rm K} - kT \frac{1}{Z_{\rm K}} \operatorname{Sp} \left[\left(\frac{dT}{kT^2} H - \beta \frac{\partial H}{\partial V} dV \right) e^{-\beta H} \right] \\ = -\frac{dT}{T} \langle H \rangle + \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle dV - k dT \log Z_{\rm K} \\ \Rightarrow \overline{dF} = -S_{\rm K} dT - P dV \\ \overline{F} = U - TS_{\rm K} \Rightarrow dF = dU - dT S_{\rm K} - T dS_{\rm K} \\ \Rightarrow \overline{dU} = T dS_{\rm K} - P dV$$
(III.3)

Erster Hauptsatz (Energieerhaltung)

$$dU = \delta A + \delta Q$$
, Arbeit: $\delta A = -p \, dV$, Wärme: $\delta Q = T \, dS_{\rm K}$.

Zweiter Hauptsatz

$$dS_{\rm K} = \frac{\delta Q}{T}.$$

iii) Großkanonisches Ensemble

Physikalische Situation: Energie- und Teilchenaustausch mit Reservoir.

$$V, \mu \text{ fest vorgegeben} \quad \Rightarrow \quad \rho_{\text{GK}} = \frac{e^{-\beta \left(\hat{H} - \mu \hat{N}\right)}}{Z_{\text{GK}}(T, V, \mu)}$$
$$Z_{\text{GK}}(T, V, \mu) = \text{Sp}\left(e^{-\beta \left(\hat{H} - \mu \hat{N}\right)}\right).$$

Assoziierte thermodynamische Funktion: Großkanonische Potential $\Phi(T, \mu, V)$:

$$\Phi(T,\mu,V) \coloneqq -kT \log Z_{\rm GK}(T,\mu,V)$$
(III.4)

Großkanonische Entropie:

$$S_{\rm GK} = -k \left\langle \log \rho_{\rm GK} \right\rangle = \frac{1}{T} \left(U - \mu \bar{N} \right) + \underbrace{k \log Z_{\rm GK}}_{=-\Phi/T}$$
$$\Rightarrow \boxed{\Phi(T, \mu, V) = U - TS_{\rm GK} - \mu \bar{N}}$$
(III.5)

Für das totale Differential von $\Phi(T, \mu, V)$ folgt:

T,

$$d\Phi = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{\mu,V} dT + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mu}\right)_{T,V} d\mu + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial V}\right)_{\mu,T} dV.$$

Entsprechend

$$\begin{split} d\Phi &= -k \, dT \log Z_{\rm GK} - kT \, d \log Z_{\rm GK} \\ d \log Z_{\rm GK} &= \frac{1}{Z_{\rm GK}} \operatorname{Sp} \left[\left(\frac{dT}{kT^2} (H - \mu N) + \frac{d\mu}{kT} N - \frac{dV}{kT} \frac{\partial H}{\partial V} \right) e^{-\beta (H - \mu N)} \right] \\ &= \frac{dT}{kT^2} (\langle H \rangle - \mu \langle N \rangle) + \frac{d\mu}{kT} \langle N \rangle - \frac{dV}{kT} \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle \\ \Rightarrow \quad d\Phi &= \underbrace{\left(\frac{\Phi}{T} - \frac{kT}{kT^2} (U - \mu \bar{N}) \right)}_{= -S_{\rm GK}} dT - \frac{kT}{kT} \bar{N} \, d\mu + \underbrace{\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle}_{= -P} dV \\ \Rightarrow \boxed{d\Phi = -S_{\rm GK} \, dT - P \, dV - \bar{N} \, d\mu} \end{split}$$

Zusammen mit (III.5):

$$d\Phi = dU - dT S_{\rm GK} - T dS_{\rm GK} - d\mu N - \mu dN$$

folgt der erste Hauptsatz für offene Systeme:

$$dU = T \, dS_{\rm GK} - P \, dV + \mu \, d\bar{N} \tag{III.6}$$

dabei ist

 $T dS_{GK} = \delta Q$, Wärme (zweiter Hauptsatz), $-P dV = \delta A$, Arbeit, $\mu d\bar{N} = \delta E_N$, Energieerhöhung durch Teilchenzufuhr.

III.2 Legendre-Transformationen

Der Übergang zwischen verschiedenen thermodynamischen Potentialen und Funktionen (innere Energie, freie Energie, großkanonisches Potential, etc.) lässt sich als Legendre-Transformation verstehen.

Sei $Y = Y(x_1, x_2, ..., x_n)$ mit $a_i(x_1, ..., x_n) \coloneqq \left(\frac{\partial Y}{\partial x_i}\right)_{\{x_j, j \neq i\}}$ den partiellen Ableitungen.

Ziel ist nun statt der x_i als unabhängige Variablen die Ableitungen $a_i = \partial Y / \partial x_i$ als unabhängige Größen einzuführen.

$$dY = a_1 \, dx_1 + a_2 \, dx_2 + \dots$$

= $d(a_1 x_1) - x_1 \, da_1 + a_2 \, dx_2 + \dots$
 $\Rightarrow \quad d(Y - a_1 x_1) = -x_1 \, da_1 + a_2 \, dx_2 + \dots$

Das heißt, die Funktion $Y_1 = Y - a_1 x_1$ ist als Funktion der Variablen $Y_1(a_1, x_2, x_3, ...)$ aufzufassen und besitzt die partiellen Ableitungen:

$$dY_1 = -x_1 \, da_1 + a_2 \, dx_2 + \dots$$
$$\left(\frac{\partial Y_1}{\partial a_1}\right)_{(x_2,\dots)} = -x_1, \qquad \left(\frac{\partial Y_1}{\partial x_2}\right)_{(a_1,x_3,\dots)} = a_2, \qquad \dots$$

III.3 Thermodynamische Potentiale und Legendre Transformationen

Für ein System bestehend aus einer einzigen Teilchensorte mit der Zahl N gilt für die Entropie:

$$S = S(E, V, N)$$
 mit $dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$,

das heißt,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = \frac{P}{T}, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T}.$$

Auflösung der Gleichung S = S(E, V, N) nach E liefert uns das erste thermodynamische Potential:

- III Anschluss an die Thermodynamik
 - <u>Innere Energie:</u> E = E(S, V, N)

$$dE = T \, dS - P \, dV + \mu \, dN$$

aus dem alle weiteren gebräuchlichen thermodynamischen Potentiale folgen:

• Nun Legendre-Transformation $S \to T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N}$

<u>Freie Energie:</u> F = F(T, V, N)

$$\boxed{F = E - TS} = -kT \log Z_{\rm K}(T, V, N)$$
$$dF = -S \, dT - P \, dV + \mu \, dN$$
$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S, \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -P, \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu.$$

• Enthalpie: H = H(S, P, N)

Aus Legendre-Transformation $V \to P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N}$ der inneren Energie.

$$\begin{array}{c} \hline H = E + PV \\ dH = T \, dS + V \, dP + \mu \, dN \\ \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P,N} = T, \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S,N} = V, \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,P} = \mu. \end{array}$$

• <u>Freie Enthalpie oder Gibss'sche Freie Energie:</u> G = G(T, P, N)Folgt aus Legendre-Transformation der inneren Energie für

$$S \to T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} \text{ und } V \to P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N}$$
$$\boxed{\begin{array}{c}G = E - TS + PV\\ dG = -S \, dT + V \, dP + \mu \, dN\\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} = -S, \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} = V, \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} = \mu \end{array}}$$

• <u>Großkanonisches Potential:</u> $\Phi = \Phi(T, V, \mu)$ Aus Legendre-Transformation $S \to T$ und $N \to \mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V}$

$$\begin{split} \boxed{\Phi = E - TS - \mu N} &= -kT \log Z_{\rm GK}(T, V, \mu) \\ d\Phi &= -S \, dT - P \, dV - N \, d\mu \\ \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{V,\mu} &= -S, \qquad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -P, \qquad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -N. \end{split}$$

III.4 Gibbs-Duhem Relation in homogenen Systemen

Wir wollen uns auf den wichtigen Fall von <u>räumlich homogenen</u> Systemen spezialisieren: Das heißt Systeme, die in allen Raumbereichen und Richtungen identische Eigenschaften aufweisen. Nun: Vergleich eines Systems mit einem zweiten, welches α -fach vergrößert wurde, $V \to \alpha V$.

• <u>Extensive Größen</u>: Unter der Skalierung mit α :

$$E \to \alpha E, \qquad V \to \alpha V, \qquad N \to \alpha N.$$

Die Entropie ist ebenfalls extensiv, aufgrund der Additivität unter Systemzusammensetzung:

$$S(\alpha E, \alpha N, \alpha V) = \alpha S(E, N, V)$$
(III.7)

• Intensive Größen: Sind unverändert unter Skalierung mit α :

$$T \to T, \qquad P \to P, \qquad \mu \to \mu,$$

folgt aus Definitionen:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} \to \frac{\partial(\alpha S)}{\partial(\alpha E)} = \frac{1}{T}, \qquad \mu = -T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}, \qquad P = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N}.$$

Idee: Ableitung von (III.7) nach α und $\alpha = 1$ setzen:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial S}{\partial \alpha E} E + \frac{\partial S}{\partial \alpha V} V + \frac{\partial S}{\partial \alpha N} N \end{pmatrix}_{\alpha=1} = S(E, N, V)$$

$$\frac{E}{T} + \frac{PV}{T} - \frac{\mu N}{T} = S$$

$$\Rightarrow \boxed{E = TS - PV + \mu N}$$
(III.8)

Das ist die *Gibbs-Duhem Relation* für homogene Systeme. Differentielle Form:

$$dE = S dT + T dS - V dP - P dV + N d\mu + \mu dN,$$

mit $dE = T dS - P dV + \mu dN$

$$\Rightarrow \boxed{S \, dT - V \, dP + N \, d\mu = 0} \quad (Differentiable \ Gibbs-Duhem \ Relation)$$

Zeigt auf, dass in homogenen Systemen die intensiven Größen T,P,μ nicht unabhängig voneinander variiert werden dürfen.

Es folgt für die freie Enthalpie und das großkanonische Potential:

$$G = E - TS + PV, \qquad \Phi = E - TS - \mu N,$$

$$\Rightarrow \boxed{\begin{array}{c}G(T, P, N) = \mu(T, P)N\\ \Phi(T, V, \mu) = -P(T, \mu)V\end{array}}$$
(III.9)

III.5 Ableitungen thermodynamischer Funktionen

Die Ableitungen thermodynamischer Funktionen bei fester Teilchenzahl tragen eigene Beziehungen:

• Wärmekapazität:

$$C \coloneqq \frac{\delta Q}{dT} = T \frac{dS}{dT}.$$

Erforderliche Wärmemenge um Temperaturerhöhung um 1K zu erreichen.

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N}$$
$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,N}$$

Spezifische Wärmen:

$$\frac{C}{N} \Rightarrow c_V = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N}, \qquad c_P = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,N}.$$

• Kompressibilität:

$$\kappa = -\frac{1}{V}\frac{dV}{dP}.$$

Maß für relative Volumenänderung bei Druckerhöhung.

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} \qquad (isotherme \ Kompressibilit \ddot{a}t) \qquad (III.10)$$

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{S,N} \qquad (adiabatische \ Kompressibilit \ddot{a}t) \qquad (III.11)$$

• Ausdehnungskoeffizient:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N}.$$

 $\bullet \ {\rm Spannungskoeffizient:}$

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N}.$$

Quantenstatistik nicht wechselwirkender Teilchen: Bosonen und Fermionen. Anwendung: Ideale Gase, Quasiteilchen in der Festkörperphysik, relativistische Quantenteilchen (Photonen).

IV.1 Großkanonisches Potential

Berechnung des großkanonischen Potentials ist in der Tat am einfachsten. Wir betrachten hierzu N freie Teilchen im Volumen $V = L^3$ mit periodischen Randbedingungen. Dies führt zu diskreten Impulseigenwerten \mathbf{p}_i . Der Hamiltonoperator ist:

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

Einteilcheneigenzustände von \hat{H} sind die Impulseigenfunktionen $|\mathbf{p}\rangle$:

$$\hat{\mathbf{p}} \ket{\mathbf{p}} = \mathbf{p} \ket{\mathbf{p}}$$



Abbildung IV.1: Würfel vom VolumensVmit\$N\$freien Teilchen

In der Ortsdarstellung:

$$\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x} | \mathbf{p} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{x}}$$

mit diskreten Impulseigenwerten

$$\mathbf{p} = \frac{2\pi\hbar}{L}(\nu_1, \nu_2, \nu_3) \quad \nu_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

und Einteilchenenergien

$$\varepsilon_{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \tag{IV.1}$$

Spinfreiheitsgrade: Spin s, wobei s für Bosonen ganzzahlig und für Fermionen halbzahlig ist. Für die z-Komponente des Spins gilt: $m_s = -s, \ldots, 0, \ldots, s$.

Den Einteilchenzustand fassen wir in einem Produkt-Ket zusammen:

$$p\rangle = |\mathbf{p}\rangle \otimes |m_s\rangle.$$

N-Teilchenzustände ununterscheidbarer Teilchen:

$$|p_1, p_2, \dots, p_N\rangle = \mathcal{N} \sum_P (\pm 1)^{|P|} \hat{\mathcal{P}}_P |p_1\rangle |p_2\rangle |p_3\rangle \dots |p_N\rangle, \qquad (\text{IV.2})$$

P: Summe über Permutationen, $\hat{\mathcal{P}}_P$: Permutationsoperator.

Bosonen:
$$(+1)^{|P|} = 1$$
, Fermionen: $(-1)^{|P|} = \begin{cases} 1, & \text{gerade Permutation;} \\ -1, & \text{ungerade Permutation.} \end{cases}$

\mathcal{N} : Normierungsfaktor.

Zustand (IV.2) ist völlig bestimmt durch Angabe der Besetzungszahlen n_p , die angeben, wie viele Teilchen sich im Zustand $|p\rangle$ befinden: $|\{n_p\}\rangle$.

$$n_p = \begin{cases} 0, 1, 2, 3, \dots, N & \text{Bose-Einstein Statistik;} \\ 0, 1 & \text{Fermi-Dirac Statistik.} \end{cases}$$
$$\mathcal{N} = \begin{cases} (N! \, n_1! \, n_2! \dots)^{-1/2}, & \text{Bosonen;} \\ \frac{1}{\sqrt{N!}}, & \text{Fermionen.} \end{cases}$$

Es gilt:
$$N = \sum_{p} n_{p}$$
 und $E_{\{n_{p}\}} = \sum_{p} n_{p} \varepsilon_{p}$ mit $\hat{H} |\{n_{p}\}\rangle = E_{\{n_{p}\}} |\{n_{p}\}\rangle$

Die großkanonische Zustandssumme folgt nun sofort:

$$Z_{\rm GK} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_p\}} e^{-\beta \left(E_{\{n_p\}} - \mu N\right)}, \quad \text{mit} \quad \sum_p n_p = N$$
$$= \sum_{\{n_p\}} e^{-\beta \sum_p (\varepsilon_p - \mu) n_p} = \prod_p \left(\sum_{n_p=0}^{1/\infty} e^{-\beta (\varepsilon_p - \mu) n_p}\right)$$
$$= \begin{cases} \prod_p \frac{1}{1 - e^{-\beta (\varepsilon_p - \mu)}}, & \text{Bosonen;} \\ \prod_p \left(1 + e^{-\beta (\varepsilon_p - \mu)}\right), & \text{Fermionen.} \end{cases}$$
(IV.3)

Bemerkungen

- i) $\sum_{\{n_p\}} = \prod_p \sum_{\substack{n_p=0\\ \text{ierten Zustände.}}}^{1/\infty} \{n_p\}$: Summe über alle Besetzungszahlen aller zu $|p\rangle = |\mathbf{p}, m_s\rangle$ assozi-
- ii) $Z_{\rm GK}$ ist leichter zu bestimmen als kanonische Zustandssumme $Z_{\rm K}$, da hier über beschränkte $\{n_p\}$ mit $\sum_p n_p = N$ summiert werden muss.
- iii) Für Bosonen wurde die geometrische Reihe verwendet. Konvergenz nur, wen
n $\mu < \varepsilon_p, \, \forall p$ ist!
- iv) Im Formalismus der zweiten Quantisierung ist $Z_{\rm GK}$ ebenso zu bestimmen:
 - \hat{a}^{\dagger} : Erzeuger eines Teilchens mit Impuls **p** und Spin m_s .

•
$$\hat{H} = \sum_{p} \varepsilon_{p} \hat{a}_{p}^{\dagger} \hat{a}_{p}, \qquad \left[\hat{a}_{p}, \hat{a}_{p'}^{\dagger} \right] = \delta_{p,p'}$$

•
$$\hat{N} = \sum_p \hat{a}_p^{\dagger} \hat{a}_p.$$

$$\begin{split} Z_{\rm GK} &= {\rm Sp}\left(e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\right) = \sum_{\{n_p\}} \langle n_1, \ldots | e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} | n_1, \ldots \rangle \\ &= \sum_{\{n_p\}} \langle n_1, \ldots | \prod_p e^{-\beta(\varepsilon_p-\mu)n_p} | n_1, \ldots \rangle \\ &= \sum_{\{n_p\}} \prod_p \langle n | e^{-\beta(\varepsilon_p-\mu)n} | n \rangle \\ &= \prod_p \sum_n e^{-\beta(\varepsilon_p-\mu)n} \\ &= \left\{ \prod_p \frac{1}{1-e^{-\beta(\varepsilon_p-\mu)}}, \quad \text{Bosonen;} \\ \prod_p \left(1+e^{-\beta(\varepsilon_p-\mu)}\right), \quad \text{Fermionen.} \right. \end{split}$$

Aus $(\mathrm{IV.2})$ folgt das großkanonische Potential:

$$\Phi = -\frac{1}{\beta} \log Z_{\rm GK} = \pm \frac{1}{\beta} \sum_{p} \log \left(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)} \right) \qquad \begin{pmatrix} B \\ F \end{pmatrix}$$
(IV.4)

Mittlere Teilchenzahl:

$$\bar{N} = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mu}\right)_{\beta} = \sum_{p} \frac{e^{-\beta(\varepsilon_{p}-\mu)}}{1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_{p}-\mu)}} = \sum_{p} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{p}-\mu)} \mp 1},$$

das heißt, die mittlere Besetzungszahl des Zustandes $|p\rangle$ ist

$$n(\varepsilon_p) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)} \mp 1}$$
(IV.5)

Direkte Berechnung:

$$\begin{split} \langle n_q \rangle &= \operatorname{Sp}\left(\rho_{\mathrm{GK}} \underbrace{\hat{a}}_q^{\dagger} \widehat{a}_q\right) = \frac{\sum_{\{n_p\}} e^{-\beta \sum_p (\varepsilon_p - \mu) n_p} n_q}{\sum_{\{n_p\}} e^{-\beta \sum_p (\varepsilon_p - \mu) n_p}} \\ &= \frac{\sum_{n_q} e^{-\beta (\varepsilon_q - \mu) n_q} n_q}{\sum_{n_q} e^{-\beta (\varepsilon_q - \mu) n_q}} = -\frac{\partial}{\partial x} \log \sum_n e^{-xn} \bigg|_{x=\beta(\varepsilon_q - \mu)} \\ &= -\frac{\partial}{\partial x} \log \left\{ \begin{array}{c} \frac{1}{1 - e^{-x}} \\ 1 + e^{-x} \end{array} \right\} = \pm \frac{\partial}{\partial x} \log (1 \mp e^{-x}) \bigg|_{x=\beta(\varepsilon_q - \mu)} \\ &= \frac{e^{-x}}{1 \mp e^{-x}} \bigg|_{x=\beta(\varepsilon_q - \mu)} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_q - \mu)} \mp 1} \end{split}$$

Innere Energie:

$$E = \left(\frac{\partial(\Phi \cdot \beta)}{\partial \beta}\right)_{\beta \cdot \mu = \text{const.}} = \sum_{p} \varepsilon_{p} n(\varepsilon_{p})$$

oder auch direkt:

$$E = \left\langle \hat{H} \right\rangle = \sum_{p} \left\langle \varepsilon_{p} \hat{n}_{p} \right\rangle = \sum_{p} \varepsilon_{p} \left\langle n_{p} \right\rangle.$$

Bemerkungen

- i) Damit die mittlere Besetzungszahl $n(\varepsilon_p) \ge 0$ für jedes p ist, muss für <u>Bosonen</u> $\mu < \min(\varepsilon_p)$, d.h., $\mu < 0$ für das ideale Bosonengas gelten. Dies entspricht der Konvergenzbedingung für (IV.3).
- ii) Nach (IV.1) entspricht jedem diskreten Impulswert ein Volumen $\Delta = (2\pi\hbar/L)^3$. Deshalb kann man für $V \to \infty$ Impulssummen durch Integrale ersetzen:

$$\sum_{p} \ldots = \sum_{s} \sum_{\mathbf{p}} \ldots = \sum_{s} \frac{1}{\Delta} \sum_{\mathbf{p}} \Delta \ldots = \sum_{s} \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \ldots$$

Gibt es keine Abhängigkeit von Spinfreiheitsgraden (ideales Gas), so ist:

$$\sum_{p} \ldots = g \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \ldots \qquad \text{mit} \quad g = 2s + 1$$

iii) Für große Energien $\beta(\varepsilon_p - \mu) \gg 1$, d.h., $\exp(-\beta(\varepsilon_p - \mu)) \ll 1 \quad \forall p$, folgt aus (IV.4) das großkanonische Potential <u>klassischer</u> idealer Gase (s = 0):

$$\begin{split} \Phi &= \pm \frac{1}{\beta} \sum_{p} \log \left(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_{p} - \mu)} \right) \\ & \xrightarrow{\beta(\varepsilon_{p} - \mu) \gg 1} - \frac{1}{\beta} \sum_{p} e^{-\beta(\varepsilon_{p} - \mu)} = -\frac{z}{\beta} \frac{V}{(2\pi\hbar)^{3}} \int d^{3}p \, e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^{2}}{2m}} \\ &= -\frac{zV}{\beta\lambda^{3}}. \end{split}$$

Dabei ist

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad \text{die thermische Wellenlänge}$$

und

$$z \coloneqq e^{\beta \mu}$$
 die Fugazität.

Wir wollen nun im Grenzfall $V \to \infty$ die wichtigsten thermodynamischen Größen bestimmen:

• <u>Mittlere Teilchenzahl</u>

$$\begin{split} \bar{N} &= \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \ n(\varepsilon_p) = \frac{gV}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty dp \ p^2 \ n(\varepsilon_p), \qquad \begin{cases} \varepsilon &= p^2/2m \\ d\varepsilon &= p \ dp \ /m \\ p^2 \ dp &= \sqrt{2} \ m^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \end{cases} \\ &= \frac{gVm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty d\varepsilon \ \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \mp 1} \end{split}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\bar{N}}{V} = \frac{1}{\lambda^3} \frac{2g}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{\sqrt{x}}{e^x z^{-1} \mp 1} =: \frac{g}{\lambda^3} \begin{cases} g_{3/2}(z), & \text{Bosonen;} \\ f_{3/2}(z), & \text{Fermionen.} \end{cases}}$$
(IV.6)

Mit der verallgemeinerten ζ -Funktion:

$$\begin{cases} g_{\nu}(z) \\ f_{\nu}(z) \end{cases} \coloneqq \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \, \frac{x^{\nu-1}}{e^x z^{-1} \mp 1}$$
(IV.7)

Nebenbemerkung: Gamma-Funktion

$$\Gamma(\nu) = \int_0^\infty dt \, e^{-t} t^{\nu-1}, \quad \Gamma(\nu+1) = \nu \Gamma(\nu), \quad \Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}, \quad \Gamma(3/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \quad \Gamma(5/2) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}$$

Riemannsche ζ -Funktion $x \in \mathbb{R}$

$$\zeta(x) = \frac{1}{\Gamma(x)} \int_0^\infty du \, \frac{u^{x-1}}{e^u - 1} = g_x(z=1)$$

 $\underline{\text{Reihendarstellung:}} \quad \zeta(x) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^x}, \quad x > 1$

 $\bullet \ \underline{\mathrm{Großkanonische}\ \mathrm{Potential}}$

Aus $\operatorname{IV.4}$ folgt:

$$\Phi = \pm \frac{gV}{(2\pi\hbar)^{3}\beta} \int d^{3}p \log\left(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_{p}-\mu)}\right), \qquad \begin{pmatrix} B \\ F \end{pmatrix}$$
$$= \pm \frac{gVm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^{2}\hbar^{3}\beta} \int_{0}^{\infty} d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} \log\left(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\right)$$
$$\stackrel{\text{P.I}}{=} -\frac{2}{3} \frac{gVm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^{2}\hbar^{3}} \int_{0}^{\infty} d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \mp 1}$$
$$\Rightarrow \Phi = -\frac{gVkT}{\lambda^{3}} \begin{cases} g_{5/2}(z) \\ f_{5/2}(z) \end{cases}$$
(IV.8)

• Innere Energie

$$E = \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \,\varepsilon_{\mathbf{p}} n(\varepsilon_{\mathbf{p}}) = \frac{gVm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty d\varepsilon \,\frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}\mp 1}$$
$$\Rightarrow \boxed{E = \frac{3}{2} \frac{gVkT}{\lambda^3} \begin{cases} g_{5/2}(z)\\ f_{5/2}(z) \end{cases}} = -\frac{3}{2}\Phi.$$

Mit $\Phi=-PV$ für homogene Systeme (III.9) folgt

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

Resultat ist identisch zum $\underline{klassischen}$ idealen Gas.

IV.2 Erste Quantenkorrekturen

.

Wir bestimmen \overline{N} und Φ im Grenzfall kleiner Fugazität $z = \exp(\beta \mu) \ll 1$. Hierzu wird eine Entwicklung der verallgemeinerten ζ -Funktion für $z \ll 1$ durchgeführt (\rightarrow Übung):

$$\begin{cases} g_{\nu}(z) \\ f_{\nu}(z) \end{cases} = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_{0}^{\infty} dx \, x^{\nu-1} e^{-x} z \sum_{k'=0}^{\infty} (\pm 1)^{k'} e^{-xk'} z^{k'} \\ = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \sum_{k'=0}^{\infty} z^{k'+1} (\pm 1)^{k'} \int_{0}^{\infty} dx \, x^{\nu-1} e^{-x(1+k')}. \end{cases}$$

Für das Integral gilt:

$$\int_0^\infty dx \, x^{\nu-1} e^{-x(1+k')} = \left(-\frac{\partial}{\partial k'}\right)^{\nu-1} \int_0^\infty dx \, e^{-x(1+k')} = \left(-\frac{\partial}{\partial k'}\right)^{\nu-1} \frac{1}{1+k'}$$
$$= 1 \cdot 2 \cdot \dots \cdot (\nu-1) \frac{1}{(1+k')^\nu} = \Gamma(\nu) \frac{1}{(1+k')^\nu}.$$

Dann folgt:

$$\Rightarrow \begin{bmatrix} g_{\nu}(z) \\ f_{\nu}(z) \end{bmatrix} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(\pm 1)^{k+1} z^k}{k^{\nu}} = \pm \operatorname{Li}_{\nu}(\pm z)$$

Mit dem *Polylogarithmus* $\operatorname{Li}_{\nu}(z) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^{\nu}}$, wobei $\operatorname{Li}_1(z) = -\ln(1-z)$.

Daraus folgt für das spezifische Volumen $v = V/\bar{N}$ aus (IV.6) die Näherung:

$$\frac{\lambda^3}{v} = g \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(\pm 1)^{k+1} z^k}{k^{3/2}} = g \left(z \pm \frac{z^2}{2^{3/2}} + \mathcal{O}(z^3) \right).$$

Iterative Auflösung dieser Gleichung nach z:

$$z = \frac{\lambda^3}{gv} \mp \frac{1}{2^{3/2}} \left(\frac{\lambda^3}{gv}\right)^2 + \mathcal{O}\left(\left(\frac{\lambda^3}{v}\right)^3\right)$$
(IV.9)

Das heißt, wir sehen, dass der Grenzfall $z\ll 1$ mit dem klassischen Grenzfall $\hbar\to 0$ zu identifizieren ist, da $\lambda\propto\hbar$ ist.

Einsetzen in Gleichung (IV.8) liefert dann:

 \Rightarrow

$$\begin{split} \Phi &= -\frac{gVkT}{\lambda^3} \bigg(z \pm \frac{z^2}{2^{5/2}} + \mathcal{O}(z^3) \bigg) \\ &= -\frac{gVkT}{\lambda^3} \bigg(\frac{\lambda^3}{gv} \mp \frac{1}{2^{3/2}} \bigg(\frac{\lambda^3}{gv} \bigg)^2 \pm \frac{1}{2^{5/2}} \bigg(\frac{\lambda^3}{gv} \bigg)^2 + \mathcal{O}(\lambda^9) \bigg) \\ &= -NkT \bigg(1 \pm \bigg(\frac{1}{2^{5/2}} - \frac{1}{2^{3/2}} \bigg) \frac{\lambda^3}{gv} + \mathcal{O}(\lambda^6) \bigg) \\ \Phi &= -NkT \bigg(1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{gv} + \mathcal{O}(\lambda^6) \bigg) \end{split}$$

Mit $\Phi = -PV$ folgt die erste Quantenkorrektur zur Zustandsgleichung des idealen Gases:

$$PV = NkT\left(1 \mp \frac{1}{2^{5/2}}\frac{\lambda^3}{gv} + \mathcal{O}(\lambda^6)\right)$$
(IV.10)

Die Symmetrisierung (Antisymmetrisierung) des Vielteilchenzustands bewirkt im Vergleich zum klassischen idealen Gas eine Verringerung (Erhöhung) des Drucks. Bosonen ziehen sich an, Fermionen stoßen sich ab: Austauschwechselwirkung.

Für das chemische Potential folgt aus (V.2):

$$\begin{split} e^{\beta\mu} &= \frac{\lambda^3}{gv} \bigg(1 \mp \frac{1}{2^{3/2}} \frac{\lambda^3}{gv} \bigg) \\ \Rightarrow \quad \mu &= kT \bigg[\log \bigg(\frac{\lambda^3}{gv} \bigg) \mp \frac{1}{2^{3/2}} \frac{\lambda^3}{gv} \bigg] < 0, \quad \text{da} \quad \frac{\lambda^3}{gv} \ll 1 \end{split}$$

Bemerkungen

- Quantenkorrekturen sind proportional zu \hbar^3 , da $\lambda \propto \hbar$ ist.
- Der klassische Grenzfall $z \ll 1$ entspricht $\lambda \ll v^{1/3}$, d.h., die thermische Wellenlänge ist viel kleiner als das spezifische Volumen v = V/N,
 - \Rightarrow Große Verdünnung der Teilchen $\widehat{=}$ klassischer Limes.

IV.3 Entartetes ideales Fermigas

Wir wollen nun den umgekehrten Grenzfall $z \gg 1$ untersuchen, in dem Quanteneffekte dominieren. Der Grenzfall existiert nur für Fermionen. Der Unterschied zwischen Bosonen und Fermionen wird also wichtig!

Erinnerung: Grundzustand des idealen Fermigases

Im Grundzustand von N Fermionen sind die N niedrigsten Einteilchenzustände $|p\rangle$ einfach besetzt, d.h. jeder Impuls **p** innerhalb der Fermi-Kugel kommt g-fach vor.

$$N = g \sum_{p \leqslant p_F} 1 = g \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \,\Theta(p_F - p)$$
$$= \frac{gV}{6\pi^2\hbar^3} p_F^3$$

Abbildung IV.2: Fermi-Kugel

Fermi-Impuls:

$$p_F \coloneqq \left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{1/3} \hbar n^{1/3} \tag{IV.11}$$

Fermi-Energie:

$$\varepsilon_F \coloneqq \frac{p_F^2}{2m} = \left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} n^{2/3} \tag{IV.12}$$

Grundzustandsenergie:

$$E_{0} = \frac{gV}{(2\pi\hbar)^{3}} \int d^{3}p \, \frac{p^{2}}{2m} \,\Theta(p_{F} - p) = \frac{gV}{2\pi^{2}\hbar^{3}} \int_{0}^{p_{F}} dp \, \frac{p^{4}}{2m} = \frac{gVp_{F}^{5}}{20\pi^{2}\hbar^{3}m}$$
$$\Rightarrow \boxed{E_{0} = \frac{3}{5}N\varepsilon_{F}}$$
(IV.13)

Bei T = 0 nimmt das System den Grundzustand ein. Aus der Relation $PV = \frac{2}{3}E$ des idealen Quantengases folgt der Druck bei T = 0:

$$P = \frac{2}{3} \frac{E_0}{V} = \frac{2}{5} n \varepsilon_F = \frac{1}{5} \left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} n^{5/2}.$$

Die Verteilungsfunktion $n(\varepsilon)$ hat Stufenfunktionsgestalt bei T = 0:



Abbildung IV.3: Verteilungsfunktion

Um ein weiteres Fermion ins System zu bringen muss genau ε_F aufgewendet werden, d.h. wir erwarten $\mu(T=0) = \varepsilon_F$. In der Tat folgt dies auch aus der Gibbs-Duhem Relation mit TS = 0:

$$\mu = \frac{1}{N} (E + PV - TS) \xrightarrow[T=0]{} \frac{1}{N} \left(\frac{2}{5} \varepsilon_F N + \frac{3}{5} \varepsilon_F N + 0 \right) = \varepsilon_F.$$

 $\label{eq:constraint} \underline{\text{Tieftemperaturg}\text{renzfall:}} \quad \left|\frac{\mu}{kT}\right| \gg 1.$

Fermi-Verteilungsfunktion:

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1}$$



Abbildung IV.4: "Aufweichung" der Stufenfunktion im Bereich $\mu \pm \frac{1}{2}kT$

Es gilt:

$$\Phi = -N\varepsilon_F^{-3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \,\varepsilon^{3/2} n(\varepsilon), \qquad (\text{IV.14})$$

sowie aus der Relation (IV.6) für $n = \frac{\bar{N}}{V}$

$$n = \frac{gm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty d\varepsilon \,\varepsilon^{1/2} n(\varepsilon) \quad \text{und} \quad n = \varepsilon_F^{3/2} \left(\frac{g}{6\pi^2}\right) \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}$$
$$\Rightarrow \boxed{1 = \frac{3}{2}\varepsilon_F^{-3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \,\sqrt{\varepsilon} \,n(\varepsilon)} \tag{IV.15}$$

Diese Beziehung wird benötigt, um $\mu = \mu(T, N, V)$ zu bestimmen.

Sommerfeld-Entwicklung

Approximative Methode zur Berechnung von Integralen der Form:

$$I(T) = \int_0^\infty d\varepsilon f(\varepsilon) n(\varepsilon) \, , \quad n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}$$

für kleine T/T_F . Hierbei sei $f(\varepsilon)$ eine geeignete Funktion, derart das das Integral konvergiert. Substitution: $\varepsilon - \mu = kTz$, $d\varepsilon = kT dz$,

$$I = kT \int_{-\mu\beta}^{\infty} dz \, \frac{f(\mu + z/\beta)}{e^z + 1} = kT \int_{0}^{\mu\beta} dz \, \frac{f(\mu - kTz)}{e^{-z} + 1} + kT \int_{0}^{\infty} \frac{f(\mu + kTz)}{e^z + 1}.$$

Schreibe: $\frac{1}{e^{-z}+1} = 1 - \frac{1}{e^z+1}$

$$\Rightarrow \quad I = \int_0^\mu d\varepsilon f(\varepsilon) - kT \int_0^{\mu/kT} dz \, \frac{f(\mu - kTz)}{e^z + 1} + kT \int_0^\infty dz \, \frac{f(\mu + kTz)}{e^z + 1}$$

Für T/T_F klein ist $\mu/kT \gg 1$. Wir nähern obere Grenze im zweiten Integral durch ∞ (dies bedeutet Terme der Ordnung $\exp(-\mu/kT)$ zu vernachlässigen):

$$I = \int_0^{\mu} d\varepsilon f(\varepsilon) + kT \int_0^{\infty} dz \, \frac{f(\mu + kTz) - f(\mu - kTz)}{e^z + 1}.$$

Zähler in Taylorreihe entwickeln:

$$f(\mu + kTz) - f(\mu - kTz) = 2kTzf'(\mu) + \frac{1}{3}(kT)^3 z^3 f^{(3)}(\mu) + \frac{1}{60}(kT)^5 z^5 f^{(5)}(\mu) + \dots$$

Nun ist $(\rightarrow Übung)$:

$$\int_0^\infty dz \, \frac{z^{x-1}}{e^z + 1} = \left(1 - 2^{1-x}\right) \Gamma(x) \zeta(x), \quad (x > 0),$$

wobei

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \qquad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}, \qquad \zeta(6) = \frac{\pi^6}{945}, \qquad \dots$$

$$\zeta(2n) = (-1)^{n+1} \frac{(2\pi)^{2n}}{2(2n)!} B_{2n}, \quad B_{2n} \in \mathbb{Q} \quad (Bernoulli-Zahlen).$$

Die ersten Glieder lauten:

$$I(T,\mu) = \int_0^\mu d\varepsilon f(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 f'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (kT)^4 f^{(3)}(\mu) + \dots$$

Angewandt auf (IV.15) folgt

$$1 = \frac{3}{2} \varepsilon_F^{-3/2} \left[\int_0^\mu d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{1}{2} \mu^{-1/2} + \dots \right] = \left(\frac{\mu}{\varepsilon_F} \right)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right).$$

Iterativ nach μ auflösen:

$$\mu = \varepsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right)$$
(IV.16)

Nebenrechnung

$$\mu = \varepsilon_F + (kT)^2 \mu_1 \varepsilon_F \quad \Rightarrow \quad 1 = \left(1 + (kT)^2 \mu_1\right)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^2 + \dots\right)$$
$$\Rightarrow \quad 0 = \frac{3}{2} \mu_1 (kT)^2 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^2 \Rightarrow \mu_1 = \frac{1}{\varepsilon_F^2} \left(-\frac{\pi^2}{12}\right)$$

Das chemische Potential verringert sich mit steigender Temperatur, da nicht mehr alle Zustände innerhalb der Fermi-Kugel besetzt sind.

Großkanonische Potential

$$\Phi = -N\varepsilon_F^{-3/2} \left[\int_0^{\mu} d\varepsilon \,\varepsilon^{3/2} + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \,\frac{3}{2} \sqrt{\mu} + \dots \right]$$

$$= -N\varepsilon_F^{-3/2} \left[\frac{2}{5} \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \,\frac{3}{2} \sqrt{\mu} + \dots \right]$$

$$\Phi = -\frac{2}{5} N\varepsilon_F \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right)$$
(IV.17)

Dabei wurde μ aus (IV.16) eingesetzt. Nun mittels $\Phi = -PV$ folgt die Zustandsgleichung des Fermigases in der Tieftemperaturnäherung:

$$PV = \frac{2}{5} N \varepsilon_F \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right)$$
(IV.18)

 $\underline{ \text{Innere Energie}} \quad E = \frac{3}{2} PV$

$$\Rightarrow E = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 + \mathcal{O}(T^4) \right)$$
(IV.19)

Wärmekapazität



Abbildung IV.5: Wärmekapazität und Druck über Temperatur

IV.4 Bose-Einstein Kondensation

Wir betrachten nun ein ideales Bosegas im Tieftemperaturgrenzfall für den Fall g = 1, s = 0. Fugazitätgleichung $(z = \exp(\beta \mu))$:

$$\boxed{n\lambda^3 = g_{3/2}(z)}.$$
 (IV.20)

Für Bosonen ist $z \leq 1$ beschränkt, da sonst Teilchenzahldichte negativ wird und Zustandssumme divergiert. In der Tat hat $g_{3/2}(z)$ bei z = 1 eine unendliche Steigung:

$$\begin{split} g_{3/2}(z) &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^{3/2}} \quad \text{und} \quad z \frac{d}{dz} g_{3/2}(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{\sqrt{l}}. \quad \text{Reihe divergiert bei } z = 1. \\ g_{3/2}(1) &= \zeta(3/2) = 2.612 \dots \quad \text{Für } z > 1 \text{ ist } g_{3/2}(z) \text{ komplex!} \end{split}$$



Abbildung IV.6: Die Funktion $g_{3/2}(z)$ ist endlich bei z = 1 und existiert für z > 1nicht in \mathbb{R} (in der Tat wird sie komplex).

Das heißt, die Gleichung (IV.20) hat nur Lösungen für

$$n\lambda^3 \leqslant g_{3/2}(1) \tag{IV.21}$$

Diese Bedingung kann jedoch verletzt werden durch Erniedrigung der Temperatur

 $(\lambda \sim 1/\sqrt{T})$ oder Erhöhung der Teilchenzahldichte.

Was ist dann der Wert von z jenseits der Schranke?

Ursache des Problems: Zur Ableitung von (IV.20) wurde

$$\sum_{p} \ldots \to \int_{0}^{\infty} dp \, 4\pi p^{2} \ldots$$

ersetzt. Bei $T \to 0$ erwarten wir jedoch, dass der Zustand $|\mathbf{p} = 0\rangle$ makroskopisch besetzt ist. Das heißt, wir müssen den $\mathbf{p} = 0$ Term in der Impulssumme getrennt behandeln:

$$\begin{split} N &= \sum_{\mathbf{p}} n(\varepsilon_{\mathbf{p}}) = n(\varepsilon_{\mathbf{p}=0}) + \sum_{\mathbf{p}\neq 0} n(\varepsilon_{\mathbf{p}}) \\ &= \frac{1}{z^{-1} - 1} + \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_{|\mathbf{p}|\neq 0} d^3p \, n(\varepsilon_{\mathbf{p}}). \end{split}$$

Der Punkt $\mathbf{p} = 0$ hat jedoch Maß Null im Integral weshalb folgt:

$$N = \frac{1}{\underbrace{z^{-1} - 1}_{N_0}} + \underbrace{\frac{V}{\lambda^3}g_{3/2}(z)}_{N - N_0 = N'}$$

 N_0 ist die Anzahl der Teilchen im Kondensat und $N - N_0 = N'$ die Anzahl der Teilchen im angeregten Zustand $\mathbf{p} \neq 0$.

Bose-Einstein Kondensation

Wie lautet dann z = z(T, n)?

Wir plotten für festes T und n die Größe $n\lambda^3$ als Funktion von $z{:}$

$$F(z) \coloneqq n\lambda^{3} = g_{3/2}(z) + \frac{\lambda^{3}}{V} \frac{z}{1-z}.$$

$$F(z) = \left[n\lambda^{3} \right]_{b} = \frac{F(z)}{2.61}$$

$$\left[n\lambda^{3} \right]_{a} = \frac{g_{3/2}(z)}{z_{a}}$$

$$\left[n\lambda^{3} \right]_{a} = \frac{g_{3/2}(z)}{z_{a}}$$

Abbildung IV.7: Funktionen F(z) und $g_{3/2}(z)$



Abbildung IV.8: "Umgedrehte" Funktion $z=z(n\lambda^3)$

Im thermodynamischen Limes $N \to \infty, V \to \infty, n$ endlich, muss trotz $V \to \infty$ der Zusatzterm $z\lambda^3/V(1-z)$ endlich bleiben, um den Punkt $[n\lambda^3]_b$ zu realisieren. Das bedeutet aber, dass im Kondensationsgebiet $(1-z) \sim 1/V$ gelten muss. Das heißt, für $N, V \to \infty$ und n endlich finden wir

$$z = \begin{cases} g_{3/2}^{-1}(n\lambda^3) & \text{für } n\lambda^3 < \zeta(3/2) = 2.612 \quad Gas-Phase; \\ 1 & \text{für } n\lambda^3 \geqslant \zeta(3/2) = 2.612 \quad Kondensierte-Phase. \end{cases}$$
(IV.22)

Der kritische Punkt

$$n\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}\right)^{3/2} = \zeta(3/2)$$

definiert eine kritische Temperatur für festes \boldsymbol{n}

$$kT_c = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \left(\frac{n}{\zeta(3/2)}\right)^{2/3}$$

bei der sich das Kondensat bildet. Bei festem T haben wir eine kritische Teilchendichte

$$n_c = \zeta(3/2) \bigg(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \bigg)^{3/2}$$

bei der der Phasenübergang stattfindet.



Abbildung IV.9: Unterschiedliche Phasen

Zahl der Teilchen im Kondensat

In der kondensierten Phase gilt (Gesamtzahl der Teilchen ist erhalten):



Für das großkanonische Potential Φ ergibt sich keine Änderung durch den makroskopisch besetzten $\mathbf{p} = 0$ Term, da:

$$\begin{split} \Phi &= \frac{1}{\beta} \log \left(1 - e^{-\beta(0-\mu)} \right) + \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \frac{1}{\beta} \log \left(1 - e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)} \right) \\ &= \frac{1}{\beta} \log(1-z) - \frac{VkT}{\lambda^3} g_{5/2}(z). \end{split}$$

Im thermodynamischen Limes $V \to \infty$ folgt: $(1-z) \sim 1/V$

$$\frac{\Phi}{V} = -\frac{kT}{\lambda^3} g_{5/2}(z) + \beta^{-1} \underbrace{\frac{1}{V} \log\left(\frac{1}{V}\right)}_{\substack{\longrightarrow \\ V \to \infty}}.$$

Deshalb ist

$$\Phi = -\frac{VkT}{\lambda^3} \begin{cases} g_{5/2}(z), & T > T_c \\ g_{5/2}(1), & T < T_c \end{cases}$$
(IV.24)

Für den Druck des idealen Bosegases folgt:

$$P = \begin{cases} \frac{kT}{\lambda^3} g_{5/2}(z), & T > T_c \\ \frac{kT}{\lambda^3} \zeta(5/2), & T < T_c \end{cases} \qquad (IV.25)$$

Für die Entropie und die Wärmekapazität findet man nach einiger Rechnung (\rightarrow Übung):

$$S = \left(\frac{\partial PV}{\partial T}\right)_{V,\mu} = \begin{cases} Nk \left(\frac{5}{2} \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \log z\right), & T > T_c; \\ Nk \frac{5}{2} \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}, & T < T_c. \end{cases}$$
$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{N,V} = Nk \begin{cases} \frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)}, & T > T_c; \\ \frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}, & T < T_c. \end{cases}$$



Abbildung IV.10: Kritische Temperatur

Für $T \gg 1$: $g_{\nu}(z) = z + \mathcal{O}(z^2) \Rightarrow C_V \to Nk(\frac{15}{4} - \frac{9}{4}) = \frac{3}{2}Nk$

Experimentelle Realisierung von Bose-Einstein KOndensaten erfolgte erst 70 Jahre (!) nach den theoretischen Vorhersagen durch Bose (1924) und Einstein (1925):

- Spin-polarisierte Rb-Atome in optische Falle, $T_c \approx 10^{-9}$ K.
- Andere kalte Atomgase.
- Quasiteilchen in Festkörpern.

IV.5 Photonengas

Photonen im thermischen Gleichgewicht: Hohlraumstrahlung, schwarze Strahlung.



Abbildung IV.11: Kritische Temperatur

• Bewegungsgleichungen:

$$\Box A_{\mu} - \partial_{\mu} \partial^{\nu} A_{\nu} = 0, \quad \Box = \partial_{\mu} \partial^{\mu}.$$

• Eichsymmetrie:

$$A_{\mu} \to A_{\mu} - \partial_{\mu} \Lambda(x).$$

• Kovariante Eichbedingung:

$$\partial^{\mu}A_{\mu} = 0 \qquad (Lorenz-Eichung).$$

Das freie elektromagnetische Feld wird durch die Lagrange-Dichte

$$\mathcal{L} = -\frac{1}{4} F_{\mu\nu} F^{\mu\nu}$$

beschrieben, wobei $F_{\mu\nu} = \partial_{\mu}A_{\nu} - \partial_{\nu}A_{\mu}$ der Feldstärketensor und $A_{\mu}(x)$ das Vektorpotential ist. ($\mu, \nu = 0, 1, 2, 3$) sowie $\partial_{\mu} = \frac{\partial}{\partial x^{\mu}}$ sowie natürlich $x^{\mu} = (ct, \mathbf{x})$.

 \Rightarrow Bewegungsgleichung: $\Box A_{\mu} = 0.$ Lösungen nennt man harmonische Funktionen.

• Residuelle Eichtransformationen sind noch möglich:

 $A_{\mu} \to A_{\mu} - \partial_{\mu} \tilde{\Lambda}(x)$ mit $\Box \tilde{\Lambda} = 0$ (harmonische Funktionen)

Diese lassen die Eichbedingung $\partial^{\mu}A_{\mu} = 0$ invariant.

Das heißt, wir haben 4 – 1 – 1 = 2 physikalische Freiheitsgrade des Vektorpotentials $A_{\mu}(x) \leftrightarrow 2$ Polarisationsrichtungen.

Allgemeine Lösung von $\Box A_{\mu}(x) = 0$ für Photonen im Volumen V (\rightarrow diskrete Impulse **k**):

$$A^{\mu}(x) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\lambda=1}^{2} \frac{\sqrt{\hbar c}}{\sqrt{2|\mathbf{k}|V}} \left(e^{-ik_{\mu}x^{\mu}} \epsilon^{\mu}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot a_{\mathbf{k},\lambda} + e^{ik_{\mu}x^{\mu}} \epsilon^{\mu*}_{\mathbf{k},\lambda} \cdot a^{*}_{\mathbf{k},\lambda} \right)$$

wobei $k_0 = |\mathbf{k}|$, d.h. $k_{\mu}k^{\mu} = 0$, und $\epsilon^{\mu}_{\mathbf{k},\lambda}, \epsilon^{\mu*}_{\mathbf{k},\lambda}$ sind Polarisationsvektoren mit den Eigenschaften

$$k_{\mu}\epsilon^{\mu}_{\mathbf{k},\lambda} = 0, \qquad \eta_{\mu\nu}\epsilon^{\mu}_{\mathbf{k},\lambda}\epsilon^{\nu *}_{\mathbf{k},\lambda'} = \delta_{\lambda\lambda'}.$$

Quantisierung des elektromagnetischen Feldes

bzw.

$$a_{\mathbf{k},\lambda} \to \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda}$$

 $A^{\mu}(x) \to \hat{A}^{\mu}(x)$

$$a^*_{\mathbf{k},\lambda} \to \hat{a}^\dagger_{\mathbf{k},\lambda}$$

Kommutatorrelationen:

$$\begin{split} &[a_{\mathbf{k},\lambda}, a_{\mathbf{k}',\lambda'}^{\dagger}] = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \\ &[a_{\mathbf{k},\lambda}, a_{\mathbf{k}',\lambda'}] = [a_{\mathbf{k},\lambda}^{\dagger}, a_{\mathbf{k}',\lambda'}^{\dagger}] = 0 \end{split}$$

Photonen haben Spin 1, d.h. sie sind Photonen Hamiltonfunktion:

$$H = \frac{1}{2} \int d^3 x \left(\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2 \right), \quad \mathbf{E} = \vec{\nabla} A_0 - \frac{1}{c} \partial_t \mathbf{A}, \quad \mathbf{B} = \vec{\nabla} \times \mathbf{A},$$
$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k},\lambda} \hbar c \, \frac{|\mathbf{k}|}{2} \left(\hat{a}^{\dagger}_{\mathbf{k},\lambda} \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda} + \hat{a}_{\mathbf{k},\lambda} \hat{a}^{\dagger}_{\mathbf{k},\lambda} \right).$$

Normalordnung bzw. Ignorieren einer unendlichen Konstante führt uns auf den Hamiltonoperator des quantisierten elektromagnetischen Feldes:

$$\begin{split} \hat{H} &= \sum_{\mathbf{p},\lambda} \varepsilon_{\mathbf{p}} \hat{n}_{\mathbf{p},\lambda} \,; \quad \hat{n}_{\mathbf{p},\lambda} = \hat{a}_{\mathbf{p},\lambda}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{p},\lambda} \\ \varepsilon_{\mathbf{p}} &= c |\mathbf{p}| = \hbar c |\mathbf{k}|, \quad \lambda = \pm 1 \quad \text{Polarisationen.} \end{split}$$

Wechselwirkungen mit geladener Materie erfolgt über Kopplung des elektromagnetischen Feldes an Elektronen. Wechselwirkungen sind wichtig, um Strahlungsfeld in thermisches Gleichgewicht mit umgebener Materie zu bringen: Emission und Absorption von Photonen mit Materie des Hohlraumstrahlers. Wir wollen die Form des Wechselwirkungshamiltonians hier aber nicht diskutieren. Kanonische Zustandssumme (Beobachtungsebene Energie):

$$Z_{\rm K} = {\rm Sp}\left(e^{-\beta \hat{H}}\right) = \sum_{\{n_{{\bf p},\lambda}\}} e^{-\beta \sum_{{\bf p}} \varepsilon_{{\bf p}}(\hat{n}_{{\bf p},\lambda=1} + \hat{n}_{{\bf p},\lambda=-1})} = \left[\prod_{{\bf p}} \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_{{\bf p}}}}\right]^2.$$

Keine Nebenbedingung an die Zahl der Photonen, da diese nicht erhalten ist. Für die Freie Energie folgt:

$$F(T,V) = -kT \log Z_{\rm K} = 2kT \sum_{\mathbf{p}} \log\left(1 - e^{-\varepsilon_{\mathbf{p}}/kT}\right)$$
$$= \frac{2V}{\beta(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \log(1 - e^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{p}}})$$
$$= \frac{2V}{\beta(2\pi\hbar)^3} 4\pi \int_0^\infty dp \, p^2 \log(1 - e^{-\beta cp})$$
$$= \frac{V(kT)^4}{\pi^2(\hbar c)^3} \int_0^\infty dx \, x^2 \log(1 - e^{-x}).$$

Für das Integral ergibt sich:

$$\int_0^\infty dx \, x^2 \log(1 - e^{-x}) = \int_0^\infty dx \left(\frac{1}{3}\frac{d}{dx}x^3\right) \log(1 - e^{-x}) = -\frac{1}{3}\int_0^\infty dx \, \frac{x^3}{1 - e^{-x}}$$
$$= -\frac{1}{3}\int_0^\infty dy \, \frac{y^3}{e^y - 1} = -2\zeta(4) = -\frac{\pi^4}{45}, \quad y = -x.$$

Damit haben wir die Freie Energie:

$$\Rightarrow F(T,V) = -\frac{V(kT)^4 \pi^2}{45(\hbar c)^3} = -\frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} V T^4$$
(IV.26)

wobei hier die Stefan-Boltzmann-Konstante eingeführt wurde:

$$\sigma \coloneqq \frac{\pi^2 k^4}{60\hbar^3 c^2} = 5.67 \cdot 10^{-8} \,\mathrm{J}\,\mathrm{s}^{-1}\,\mathrm{m}^{-2}\,\mathrm{K}^{-4}.$$

Abgeleitete Größen

Entropie:

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

Innere Energie:

$$E = F + TS = \frac{4\sigma}{c}VT^4$$
 Stefan-Boltzmann-Gesetz

d.h. $E \propto V$ und $E \propto T^4$.

Wärmekapazität:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{16\sigma}{c}VT^3.$$

Druck:

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

Das heißt, E=3PVaufgrund der relativistischen Dispersionsbeziehung $\varepsilon_{\mathbf{p}}\sim p$ (im nicht relativistischen Fall $\varepsilon_{\mathbf{p}}\sim p^2\rightarrow E=3PV/2).$

Das Plancksche Strahlungsgesetz

Der historische Ursprung der Quantentheorie! Max Planck (1900)

Mittlere Besetzungszahl des Zustands $|\mathbf{p}, \lambda\rangle$:

$$\begin{split} \langle \hat{n}_{\mathbf{p},\lambda} \rangle &= \frac{\mathrm{Sp}\left(e^{-\beta \hat{H}} \hat{n}_{\mathbf{p},\lambda}\right)}{\mathrm{Sp}\left(e^{-\beta \hat{H}}\right)} = \frac{\displaystyle\sum_{n_{\mathbf{p},\lambda=0}}^{\infty} n_{\mathbf{p},\lambda} e^{-\beta n_{\mathbf{p},\lambda} \varepsilon_{\mathbf{p}}}}{\displaystyle\sum_{n_{\mathbf{p},\lambda=0}}^{\infty} e^{-\beta n_{\mathbf{p},\lambda} \varepsilon_{\mathbf{p}}}} \\ &= \frac{-\frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{p}}} \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{p}}}}}{\displaystyle\frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{p}}}}} = \frac{1}{e^{\varepsilon_{\mathbf{p}}/kT} - 1}. \end{split}$$

(Entspricht der alten Rechnung (IV.5))

Anzahl der besetzten Zustände im Element d^3p :

$$\langle \hat{n}_{\mathbf{p},\lambda} \rangle \cdot \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \, d^3p \, .$$

(Faktor 2: Polarisationen). In Kugelkoordinaten im Intervall [p, p + dp]:

$$\langle \hat{n}_{\mathbf{p},\lambda} \rangle \cdot \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} p^2 \, dp \, .$$

Zahl der besetzten Zustände im Frequenzintervall $[\omega, \omega + d\omega]$:

$$cp = \hbar\omega \implies \frac{p}{\hbar} = \frac{\omega}{c}$$

$$\implies \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$
(IV.27)

Definition IV.5.1 (SPEKTRALE ENERGIEDICHTE). Energie pro Volumen pro Frequenz (Multiplikation von (IV.27) mit $\hbar\omega/V$):

$$u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \qquad (Plancksches Strahlungsgesetz) \qquad (IV.28)$$



Abbildung IV.12: Spektrale Energiedichte $u(\omega)$

Maximum von $u(\omega)$ bei $\hbar \omega_{\max} = 2.82 \cdot kT$ (2.82... ist Lösung der Gleichung $1 - e^{-x} - x/3 = 0$). Maximum verschiebt sich linear in T (*Wiensches Verschiebungsgesetz*).

Grenzfälle:

i) $\hbar\omega \ll kT$:

$$u(\omega) \rightarrow u_{\rm RJ}(\omega) = \frac{kT}{\pi^2 c^3} \omega^2$$

Rayleigh-Jeans Strahlungsgesetz. Dies ist der klassische Grenzfall und folgt aus rein klassischen Überlegungen. Stimmte historisch gut mit Experiment nur bei kleinen Frequenzen überein und führt für $\omega \to \infty$ zur sogenannten "Ultraviolettkatastrophe" mit unendlichem Energiegehalt

$$E_{\rm klass} = \int_0^\infty d\omega \, u_{\rm RJ}(\omega) = \infty$$

der Hohlraumstrahlung. War vor Planck's Quatenpostulat als entscheidendes Problem bekannt.

ii) $\hbar \omega \gg kT$:

$$u(\omega) \rightarrow u_{\rm W}(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\hbar\omega/kT}$$

Das sog. *Wien'sches Gesetz.* Dieses war um 1900 empirisch aus Experimenten gefunden worden, konnte durch Planck theoretisch hergeleitet werden.



Abbildung IV.13: Grenzfälle der spektralen Energiedichte

IV.6 Phononen (Gitterschwingungen) in Festkörpern

Eindimensionales Modell eines Festkörpers: Lineare Kette aus N Teilchen der Masse m durch Federn zwischen nächsten Nachbarn gekoppelt:

$$\begin{array}{ccc} f & f \\ f & f \\ u_{n-1} & u_n & u_{n+1} \end{array} f : Federkonstante$$

$$H = W_0 + \sum_n \left[\frac{m}{2} \dot{u}_n^2 + \frac{f}{2} (u_n - u_{n-1})^2 \right]$$

Wir unterstellen periodische Randbedingungen $u_{N+1} = u_1$. Auslenkung aus der Gleichgewichtslage u_n :

$$u_n = x_n - x_n^0, \quad x_n^0$$
: Gleichgewichtslagen
 $x_{n+1}^0 - x_n^0 = a = \text{const.}$ (Gitterkonstante)

 $W_0(a)$ ist die potentielle Energie der Kette in Gleichgewichtslage. Eine diskrete Fouriertransformation diagonalisiert H:

$$u_n = \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_k e^{ikan} Q_k$$
$$p_n = m\dot{u}_n = \sqrt{\frac{m}{N}} \sum_k e^{-ikan} P_k$$

Periodische Randbedingung machen die Wellenzahlen k diskret:

$$u_{N+1} = \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_{k} e^{ika(N+1)} Q_k \stackrel{!}{=} \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_{k} e^{ika} Q_k$$
$$\Rightarrow \quad kaN = 2\pi l, \quad l \in \mathbb{Z}.$$

Daraus folgt:

$$k = \frac{2\pi}{a} \frac{l}{N}, \quad l = -\frac{N}{2}, -\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2} - 1, \frac{N}{2}$$
$$k = -\frac{\pi}{a}, -\frac{\pi}{a} + \frac{2\pi}{aN}, \dots, \frac{\pi}{a} - \frac{2\pi}{aN}$$

Diagonalisierung:

$$\sum_{n} \frac{m}{2} \dot{u}_{n}^{2} = \frac{1}{2N} \sum_{n} \sum_{k} \sum_{k'} e^{-i(k+k')an} P_{k} P_{k'} = \frac{1}{2} \sum_{k} P_{k} P_{-k}$$

$$Da \sum_{n=1}^{N} e^{-i2\pi(l+l')n/N} = N\delta_{l+l',0}.$$

$$\frac{f}{2} \sum_{n} (u_{n} - u_{n-1})^{2} = \frac{f}{2} \sum_{n} \sum_{k} \sum_{k'} \left[e^{ikan} - e^{ika(n-1)} \right] \left[e^{ik'an} - e^{ik'a(n-1)} \right] \frac{1}{Nm} Q_{k} Q_{k'}$$

$$= \frac{f}{2Nm} \sum_{n} \sum_{k,k'} e^{i(k+k')an} (1 - e^{-ika}) \left(1 - e^{-ik'a} \right) Q_{k} Q_{k'}$$

$$= \frac{f}{2m} \sum_{k} \underbrace{\left(1 - e^{-ika} \right) \left(1 - e^{ika} \right)}_{=4\sin^{2}(ka/2)} Q_{k} Q_{k'}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{k} \left(2\sqrt{\frac{f}{m}} \sin \frac{ka}{2} \right)^{2} Q_{k} Q_{-k}.$$

Damit lautet der Hamiltonoperator:

$$\hat{H} = \hat{W}_0 + \sum_k \frac{1}{2} \left(\hat{P}_k \hat{P}_{-k} + \omega_k^2 \, \hat{Q}_k \hat{Q}_{-k} \right)$$
(IV.29)

mit den Frequenzen

$$\omega_k = 2\sqrt{\frac{f}{m}}\sin\frac{ka}{2}$$

Die "Normalkoordinaten" Q_k und "Normalimpulse" P_k sind zueinander konjugierte Variablen mit Kommutatorrelationen:

$$[Q_k, P_{k'}] = i\hbar\delta_{k,k'}, \qquad [Q_k, Q_{k'}] = 0 = [P_k, P_{k'}].$$

Weiterhin gilt:

$$Q_k^\dagger = Q_{-k} \quad \text{ und } \quad P_k^\dagger = P_{-k}.$$

Einführung von Leiteroperatoren:

$$\hat{Q}_k = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k}} \left(\hat{a}_k + \hat{a}_{-k}^{\dagger} \right), \qquad \hat{P}_k = -i\sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2}} \left(\hat{a}_{-k} - \hat{a}_k^{\dagger} \right).$$

Mit Kommutatoren:

$$[\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}^{\dagger}] = \delta_{k,k'}, \qquad [\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}] = 0 = [\hat{a}_k^{\dagger}, \hat{a}_{k'}^{\dagger}]$$

führt auf Hamiltonoperator

$$\hat{H} = W_0 + \sum_k \hbar \omega_k \left(\hat{n}_k + \frac{1}{2} \right)$$
(IV.30)

mit

$$\omega_k = 2\sqrt{\frac{f}{m}}\sin\frac{ka}{2}, \qquad \hat{n}_k = \hat{a}_k^{\dagger}\hat{a}_k.$$

Verallgemeinerung auf 3 Dimensionen

Dieses Modell eines eindimensionalen Festkörpers lässt sich sofort auf 3D verallgemeinern.

Aussage: In 3D Kristall mit einem Atom pro Elementarzelle gibt es zu jeder Wellenzahl drei Gitterschwingungen.



Abbildung IV.14: Verallgemeinerung auf 3D

 $\lambda = 1, 2, 3$ Polarisationsrichtung der Phononen.

Weiterhin (ohne Herleitung): Einheitszelle mit s-Atomen hat 3s-Gitterschwingungen. Insbesondere 3 akustische, mit $\omega_{\mathbf{k}=0} = 0$ sowie 3(s-1) optische Gitterschwingungen.

Hier: Beschränkung auf 1-Atom pro Einheitszelle.



$$\hat{H} = W_0(a) + \sum_{\mathbf{k},\lambda=1,2,3} \hbar \omega_{\mathbf{k},\lambda} \left(\hat{n}_{\mathbf{k},\lambda} + \frac{1}{2} \right)$$
(IV.31)

Wir schreiben $k \equiv (\mathbf{k}, \lambda)$. Weiterhin ist $W_0(a)$ bei fester Teilchenzahl Funktion des Volumens $W_0(V)$.

Thermodynamische Eigenschaften

• <u>Kanonische Zustandssumme</u> (analog zum Photonengas):

$$Z_{\rm K} = {\rm Sp}\left(e^{-\beta\hat{H}}\right) = \prod_k \left(e^{-\beta(W_0 + \hbar\omega_k/2)} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_k}}\right)$$

• Freie Energie:

$$F = -kT\log Z_{\rm K} = W_0 + \sum_k \left[\frac{\hbar\omega_k}{2} + kT\log(1 - e^{-\beta\hbar\omega_k})\right].$$

• Innere Energie:

$$E = \left\langle \hat{H} \right\rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_{\mathrm{K}} = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta \cdot F) = F + \beta \frac{\partial}{\partial \beta} F.$$

$$\beta \frac{\partial}{\partial \beta} F = \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_{k} \beta^{-1} \log (1 - e^{-\beta \hbar \omega_{k}}) \right)$$

$$= -\sum_{k} \beta^{-1} \log (1 - e^{-\beta \hbar \omega_{k}}) + \sum_{k} \frac{\hbar \omega_{k}}{e^{\beta \hbar \omega_{k}} - 1}.$$

$$\Rightarrow \boxed{E = W_{0} + \sum_{k} \frac{\hbar \omega_{k}}{2} + \sum_{k} \frac{\hbar \omega_{k}}{e^{\beta \hbar \omega_{k}} - 1}}$$

Mit $E_0=\sum_k \hbar \omega_k/2$ (Grundzustandsenergie der Phononen). Nun Einführung der spektralen Phononen-Zustandsdichte

$$g(\omega) = \frac{1}{3N} \sum_{k} \delta(\omega - \omega_k) \qquad \Leftrightarrow \qquad \int_0^\infty d\omega \, g(\omega) = 1,$$

da es 3N Wellenzahlen im Kristall gibt, folgt ($g(\omega) = 0$ für $\omega > \omega_{max}$: Es gibt maximale Frequenz im Kristall):

$$E = W_0(N, a) + E_0 + 3N \int_0^{\omega_{\max}} d\omega \, g(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}.$$
 (IV.32)

Innere Energie ist bestimmt durch die spektrale Zustandsdichte der Phononen $g(\omega)$. Diese ist unbekannt und muss modeliert werden!

EInige einfache Modelle:

i) Kleine Frequenzen: $|\mathbf{k}| \ll 1 \Leftrightarrow$ tiefe Temperaturen.

Lediglich die akustische Phononen werden angeregt: Longitudinale Phononen $\omega_{k,l} = c_l k$, transversale Phononen $\omega_{k,t} = c_t k$.

$$g(\omega) \sim \frac{V}{3N} \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty dk \, k^2 [\delta(\omega - c_l k) + 2 \, \delta(\omega - c_t k)]$$
$$= \frac{V}{N} \frac{\omega^2}{6\pi^2} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}\right),$$

das heißt, mit

$$\int_0^\infty d\omega \; \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{1}{(\beta\hbar)^4} \frac{\pi^4}{15}$$

folgt

$$E = W_0(N,a) + E_0 + \frac{V\pi^2 k^4}{30\hbar^3} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}\right) T^4 \qquad (Tieftem peraturn \"{a}herung) \qquad (IV.33)$$

 $C_V \sim T^3$, Debye-Gesetz.

ii) Große Frequenzen: $|\mathbf{k}| \gg 1 \Leftrightarrow$ hohe Temperaturen.

Das heißt, $T \gg \hbar \omega_{\max}/k$, wobei ω_{\max} die Maximalfrequenz der Phononen ist. Dann gilt für alle Frequenzen, bei den $g(\omega) \neq 0$:

$$\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1} \to \frac{1}{\beta}, \quad \beta\hbar\omega \ll \beta\hbar\omega_{\max} \ll 1.$$

 Somit

$$E = W_0(N, a) + E_0 + 3NkT \int_0^{\omega_{\max}} d\omega \, g(\omega),$$

$$E = W_0(N, a) + E_0 + 3NkT \quad (klassischer Limes) \quad (IV.34)$$

 $C_V = 3Nk$, Dulong-Petit-Gesetz.



Abbildung IV.15: Beide Grenzfälle der Wärmekapazität

Debyesche Näherung

Realistische Phonon-Zustandsdichte:



Abbildung IV.16: Phonon-Zustandsdichte (Debye-Näherung)

Interpolierendes Modell:

$$g_{\rm D} = \frac{3\omega^2}{\omega_{\rm D}^3} \Theta(\omega_{\rm D} - \omega)$$
(IV.35)

 mit

$$\frac{1}{\omega_{\rm D}^3} = \frac{1}{18\pi^2} \frac{V}{N} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}\right).$$

Dann folgt:

$$E = W_0(N, a) + E_0 + 3NkT D\left(\frac{\hbar\omega_{\rm D}}{kT}\right)$$
(IV.36)

 mit

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

Und für die Wärmekapazität:


V Das reale Gas und die Virialentwicklung

V.1 Das klassische reale Gas

Studium eines klassischen N-Teilchensystems mit Wechselwirkungen:

$$H = \sum_{i} \frac{\mathbf{p}_{i}^{2}}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(\mathbf{x}_{i} - \mathbf{x}_{j}) \qquad \text{,reales Gas"}.$$

Zustandssumme ist nun nicht mehr exakt zu berechnen.

<u>Näherungsverfahren:</u> Entwicklung nach Teilchendichte $\rho = \overline{N}/V$, Virialentwicklung. <u>Großkanonische Zustandssumme:</u>

$$Z_{\rm GK} = {\rm Sp}\left(e^{-\beta(H-\mu N)}\right) = \sum_{N=0}^{\infty} Z(T,V,N) e^{\beta N\mu}$$
$$= 1 + Z(T,V,1) e^{\beta\mu} + Z(T,V,2) e^{2\beta\mu} + \dots$$

wobei $Z_N := Z(T, V, N)$ die kanonische Zustandssumme des N-Teilchensystems ist. <u>Großkanonisches Potential:</u>

$$\Phi = -kT \log Z_{\rm GK} = -kT \left(Z_1 e^{\beta\mu} + (Z_2 - \frac{1}{2}Z_1^2) e^{2\beta\mu} + \dots \right),$$
(V.1)
$$\left[\log(1+x) = 1 + x - \frac{1}{2}x^2 + \dots, \quad \text{für } x \ll 1 \right].$$

Man bezeichnet $\exp(\beta\mu) = z$ als "Fugazität". <u>Mittlere Teilchenzahl:</u>

$$\bar{N} = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mu}\right)_{T,V} = Z_1 e^{\beta\mu} + 2\left(Z_2 - \frac{1}{2}Z_1^2\right)e^{2\beta\mu} + \dots$$

Iterative Lösung dieser Gleichung nach $\exp(\beta\mu)$ durch Entwicklung in \overline{N}/Z_1 :

$$\begin{split} e^{\beta\mu} &= \frac{\bar{N}}{Z_1} + \alpha \left(\frac{\bar{N}}{Z_1}\right)^2 + \mathcal{O}\left(\left(\frac{\bar{N}}{Z_1}\right)^3\right), \qquad e^{2\beta\mu} = \left(\frac{\bar{N}}{Z_1}\right)^2 + \mathcal{O}\left(\left(\frac{\bar{N}}{Z_1}\right)^3\right), \\ &\to \quad \frac{\bar{N}}{Z_1} = \frac{\bar{N}}{Z_1} + \alpha \left(\frac{\bar{N}}{Z_1}\right)^2 + 2\frac{Z_2 - \frac{1}{2}Z_1^2}{Z_1} \left(\frac{\bar{N}}{Z_1}\right)^2 + \mathcal{O}\left(\left(\frac{\bar{N}}{Z_1}\right)^3\right) \\ &\Rightarrow \quad \alpha = -\frac{2(Z_2 - \frac{1}{2}Z_1^2)}{Z_1}. \end{split}$$

V Das reale Gas und die Virialentwicklung

Das heißt, für die Fugazität folgt:

$$e^{\beta\mu} = \frac{\bar{N}}{Z_1} - \frac{2\left(Z_2 - \frac{1}{2}Z_1^2\right)}{Z_1} \left(\frac{\bar{N}}{Z_1}\right)^2 + \mathcal{O}\left(\left(\frac{\bar{N}}{Z_1}\right)^3\right)$$
(V.2)

Dies ist die versprochene Entwicklung in der Teilchendichte \bar{N}/V , da $Z_1 \sim V$: Kanonische Zustandssumme von N-Teilchen:

$$Z_N = \frac{1}{N! \, h^{3N}} \left(\int d^3 x_1 \dots d^3 x_N \, e^{-\beta \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} v(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)} \right) \left(\int d^3 p_1 \dots d^3 p_N \, e^{-\beta \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}} \right)$$

Da

$$\int d^3 p_1 \dots d^3 p_N \, e^{-\beta \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}} = \left(\frac{h^3}{\lambda^3}\right)^N$$

folgt

$$Z_N = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d^3 x_1 \dots d^3 x_N \, e^{-\beta \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} v_{ij}},$$

d.h. in der Virialentwicklung auftauchende Terme:

$$Z_{1} = \frac{1}{\lambda^{3}} \int d^{3}x_{1} e^{0} = \frac{V}{\lambda^{3}},$$

$$Z_{2} = \frac{1}{2\lambda^{6}} \int d^{3}x_{1} d^{3}x_{2} e^{-\beta v(\mathbf{x}_{1} - \mathbf{x}_{2})} = \frac{V}{2\lambda^{6}} \int d^{3}y e^{-\beta v(\mathbf{y})}.$$

Einsetzen von (V.2) in (V.1) liefert die Virialentwicklung des großkanonischen Potentials:

$$\Phi = -kT\left[\bar{N} - \left(Z_2 - \frac{1}{2}Z_1^2\right)\left(\frac{\bar{N}}{Z_1}\right)^2 + \dots\right]$$

Dieses Ergebnis liefert die gewünschte Entwicklung der thermischen Zustandsgleichung nach der Teilchendichte $\rho = \bar{N}/V$. Mittels der Gibbs-Duhem Beziehung, $\Phi = -PV$, finden wir die Virialentwicklung der Zustandsgleichung:

$$P = kT\rho \left[1 + B(T)\rho + C(T)\rho^2 + \dots \right]$$
, "Virial entwick lung", (V.3)

wobei B(T) der zweite und C(T) der dritte Virialkoeffizient in einer etwas ungewöhnlichen Nomenklatur sind. Wir finden für B(T):

$$B(T) = -\left(Z_2 - \frac{1}{2}Z_1^2\right)\frac{V}{Z_1^2}$$
(quantenmechanisch oder klassisch)
$$= -\frac{1}{2}\int d^3y \left(e^{-\beta v(\mathbf{y})} - 1\right)$$
(klassisch). (V.4)

V.2 Quantenkorrekturen für reale Gase (ENTFÄLLT)

Es existieren zwei Arten von Quantenkorrekturen (Entwicklung in \hbar) zu (V.4):

 Korrekturen aus Symmetrisierung bzw. Antisymmetrisierung der Wellenfunktion (Bosonen vs. Fermionen). 2) Korrekturen aus der Nichtvertauschbarkeit von \mathbf{q}_i und \mathbf{p}_i .

Was ist zu berechnen?

$$Z_N = \operatorname{Sp}\left(e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}\right),$$
$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} v(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)$$

Die Spur ist über symmetrisierte (antisymmetrisierte) Vielteilchenbasis zu nehmen, z.B. <u>Impulse</u>. Das System ist auf Volumen V beschränkt und wir nehmen periodische Randbedingungen an \Rightarrow diskrete Impulse mit $\mathbf{p}_i = \frac{2\pi\hbar}{L}(n_1, n_2, n_3)$ und $V = L^3$.

Dann gilt allgemein:

$$\operatorname{Sp}(\hat{A}) = \sum_{\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N} \frac{1}{N!} \langle p_S | \hat{A} | p_S \rangle$$

 mit

$$|p_S\rangle = \left\{ \begin{array}{c} S^+\\ S^- \end{array} \right\} |\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N\rangle \qquad \begin{array}{c} \text{Bosonen}\\ \text{Fermionen} \end{array}$$
$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P} \in \operatorname{Perm}(N)} (\pm)^{|\mathcal{P}|} \mathcal{P} |\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N\rangle$$

wobei ${\mathcal P}$ den Permutations
operator bezeichnet.

Kanonische Zustandssumme:

$$Z = \operatorname{Sp}\left(e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}\right) = \frac{1}{N!} \sum_{\{\mathbf{p}_i\}} \langle p_S | e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}} | p_S \rangle$$
$$= \frac{1}{N!} \int d^{3N}q \sum_{\{\mathbf{p}_i\}} \langle p_S | e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}} | \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{q} | p_S \rangle$$

Umschreibung: $\sum_{p} \leftrightarrow \frac{L}{2\pi\hbar} \int dp$ für große N:

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \int d^{3N}p \int d^{3N}q \ \langle p_S | e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} | \mathbf{q} \rangle \left\langle \mathbf{q} | p_S \right\rangle \tag{V.5}$$

Es gilt

$$\langle p_S | e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} | \mathbf{q} \rangle = e^{-\beta H(p,q)} \langle p_S | \mathbf{q} \rangle + \mathcal{O}(\hbar)$$

Wobei die $\mathcal{O}(\hbar)$ Terme aus der Nichtvertauschbarkeit von q und p stammen. Herleitung der $\mathcal{O}(\hbar)$ -Terme:

Betrachte Fall N = 1 mit $\hat{H} = \hat{\mathbf{p}}^2/2m + W(\hat{\mathbf{x}})$. <u>Ansatz:</u>

$$\langle \mathbf{p} | e^{-\beta \hat{H}} | \mathbf{q} \rangle \rightleftharpoons e^{-\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{p}, \mathbf{q})} \frac{1}{V}$$
 (V.6)

Es folgt die Differentialgleichung:

$$-\partial_{\beta} \langle \mathbf{p} | e^{-\beta \hat{H}} | \mathbf{q} \rangle = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{q}} + W(\mathbf{q}) \right\} \langle \mathbf{p} | e^{-\beta \hat{H}} | \mathbf{q} \rangle \,,$$

V Das reale Gas und die Virialentwicklung

bzw. für $S(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ die Differentialgleichung

$$\frac{\partial S}{\partial \beta} = \frac{\hbar}{i} \left\{ \frac{1}{2m} \left(\vec{\nabla} S \right)^2 + W(\mathbf{q}) \right\} - \left(\frac{\hbar}{i} \right)^2 \frac{1}{2m} \Delta S$$

Iterative Lösung dieser Gleichung in einer \hbar/i Entwicklung:

$$S = \sum_{n} \left(\frac{\hbar}{i}\right)^{n} S_{n}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial S_0}{\partial \beta} = 0$$

$$\frac{\partial S_1}{\partial \beta} = \frac{1}{2m} \left(\vec{\nabla} S_0 \right)^2 + W(\mathbf{q})$$

$$\frac{\partial S_2}{\partial \beta} = \frac{1}{m} \vec{\nabla} S_0 \cdot \vec{\nabla} S_1 - \frac{1}{2m} \Delta S_0$$

$$\frac{\partial S_3}{\partial \beta} = \frac{1}{2m} \left(\vec{\nabla} S_1 \right)^2 + \frac{1}{m} \vec{\nabla} S_0 \cdot \vec{\nabla} S_2 - \frac{1}{2m} \Delta S_1$$

und allgemein

$$\frac{\partial S_n}{\partial \beta} = \frac{1}{2m} \sum_{k=0}^{n-1} \vec{\nabla} S_k \cdot \vec{\nabla} S_{n-k-1} - \frac{1}{2m} \Delta S_{n-2}, \quad (n \ge 2)$$

Es folgt zunächst:

•
$$S_0(\beta) = S_0(0) = \mathbf{p} \cdot \mathbf{q}$$
, da

$$\langle \mathbf{p} | e^{-0 \cdot \hat{H}} | \mathbf{q} \rangle = \langle \mathbf{p} | \mathbf{q} \rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{q}} \frac{1}{V}.$$

Weiterhin:

•
$$S_1 = \beta \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + W(\mathbf{q}) \right) = \beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q}), \text{ klassische Hamiltonfunktion}$$

• $S_2 = \frac{\beta^2}{2m} \left(\mathbf{p} \cdot \vec{\nabla} W(\mathbf{q}) \right).$
• $S_3 = \frac{\beta^3}{6m} \left(\vec{\nabla} W \right)^2 + \frac{\beta^3}{6m^2} \left(\mathbf{p} \cdot \vec{\nabla} \right)^2 W - \frac{\beta^2}{4m} \Delta W.$

Somit folgt:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p} | e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} | \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{q} | \mathbf{p} \rangle &= e^{-\frac{i}{\hbar} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\hbar}{i}\right)^n S_n + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{q}} \\ &= e^{-S_1 - \frac{\hbar}{i} S_2 - \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 S_3} + \mathcal{O}(\hbar^3). \end{aligned}$$

Und die Zustandssumme unter Vernachlässigung der Symmetrisierung (Antisymmetrisierung) Vorschriften (d.h. wir setzen $|p_S\rangle = |\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N\rangle$) lautet:

$$Z' = \frac{1}{N!} \left(\frac{1}{\hbar^3}\right)^N \int d^{3N}p \int d^{3N}q \, e^{-S_1} \left(1 - \frac{\hbar}{i}S_2 - \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \left[S_3 - \frac{1}{2}S_2^2\right]\right) + \mathcal{O}(\hbar^3).$$

Mit $S_1 = -\beta H(p,q)$ ergeben sich die Quantenkorrekturen zur klassischen kanonischen Zustandssumme:

$$Z = Z_{\text{klass}} \left(1 - \frac{\hbar}{i} \left\langle S_2 \right\rangle_{\text{klass}} - \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \left\langle S_3 - \frac{1}{2} S_2^2 \right\rangle_{\text{klass}} + \mathcal{O}(\hbar^3) \right)$$

•

Hierbei ist $Z_{\rm klass}$ die klassische kanonische Zustandssumme und $\langle S_2 \rangle_{\rm klass}$ bzw. $\langle S_3 - S_2^2/2 \rangle_{\rm klass}$ sind die klassischen Erwartungswerte im klassischen kanonischen Ensemble sind.

Es gelten die Identitäten (N = 1):

$$\begin{split} \langle p_i V(q) \rangle_{\rm klass} &= 0 & V(q) \text{ beliebig, } i = (x, y, z). \\ \langle p_i p_j \rangle_{\rm klass} &= m k T \delta_{ij} & (\text{Gleichverteilungssatz}). \\ \langle \Delta W \rangle_{\rm klass} &= \frac{1}{kT} \left\langle \left(\vec{\nabla} W \right)^2 \right\rangle & (\text{partielle Integration}). \end{split}$$

Somit insbesondere $\langle S_2 \rangle = 0$.

$$\left\langle \frac{1}{2} S_2^2 - S_3 \right\rangle_{\text{klass}} = \frac{\beta^4}{8m^2} \left\langle \left(\mathbf{p} \cdot \vec{\nabla} W(\mathbf{x}) \right)^2 \right\rangle_{\text{klass}} - \frac{\beta^3}{6m} \left\langle \left(\vec{\nabla} W \right)^2 \right\rangle_{\text{klass}} - \frac{\beta^3}{6m^2} \left\langle \left(\mathbf{p} \cdot \vec{\nabla} \right)^2 W \right\rangle_{\text{klass}} + \frac{\beta^2}{4m} \left\langle \Delta W \right\rangle_{\text{klass}}.$$

$$\langle p_i p_j f(\mathbf{x}) \rangle_{\text{klass}} = \frac{m}{\beta} \delta_{ij} \langle f(\mathbf{x}) \rangle_{\text{klass}} .$$

$$\langle \Delta W \rangle_{\text{klass}} = \beta \left\langle \left(\vec{\nabla} W \right)^2 \right\rangle_{\text{klass}} .$$

$$\Rightarrow \left\langle \frac{1}{2} S_2^2 - S_3 \right\rangle_{\text{klass}} = \frac{\beta^3}{24m} \left\langle \left(\vec{\nabla} W \right)^2 \right\rangle_{\text{klass}} .$$

Und wir erhalten die Quantenkorrektur zur freien Energie aus

$$F = -kT \ln Z = F_0 + kT\hbar^2 \left\langle \frac{1}{2}S_2^2 - S_3 \right\rangle_{\text{klass}} + \mathcal{O}(\hbar^3).$$

Nun: Großer Schritt.

Verallgemeinerung zum N Teilchensystem:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + V(q_1, \dots, q_{3N}),$$

$$\Rightarrow \qquad F = F_0 + \frac{\hbar^2}{24m(kT)^2} \sum_{i=1}^{3N} \left\langle \left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right)^2 \right\rangle_{\text{klass}}$$
(V.7)

Erste Quantenkorrektur in Ordnung \hbar^2 .

Quantenkorrekturen zum zweiten Virialkoeffizienten B(T)

Der zweite Virialkoeffizient ist allgemein gegeben durch:

$$B(T) = \left(Z_2 - \frac{1}{2}Z_1^2\right)\frac{V}{Z_1^2},$$

weiterhin ist

$$Z_1 = \frac{V}{\lambda^3}$$

exakt in Quantentheorie und klassische Theorie.

 \mathbb{Z}_2 hingegen erhält Quantenkorrekturen:

V Das reale Gas und die Virialentwicklung

i) Aus (V.7)

$$Z_N = e^{-\beta F} = e^{-\beta F_0} \left(1 + \frac{\hbar^2 \beta^3}{24m} \sum_i \left\langle \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)^2 \right\rangle_{\text{klass}} \right)$$
$$= Z^{(0)} \left\langle 1 - \frac{\hbar^2 \beta^3}{24m} \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)^2 \right\rangle_{\text{klass}} + \mathcal{O}(\hbar^3)$$

 mit

$$\begin{split} \langle A(p,q) \rangle_{\rm klass} &= \frac{1}{Z^{(0)}} \int \frac{d^{3N}q \, d^{3N}p}{h^{3N}N!} e^{-\beta H(p,q)} A(p,q), \\ Z^{(0)} &= \int \frac{d^{3N}q \, d^{3N}p}{h^{3N}N!} e^{-\beta H(p,q)}. \end{split}$$

Damit ergibt sich für Z_2 :

$$Z_{2} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\lambda^{3}} \right)^{2} \int d^{3}x_{1} d^{3}x_{2} e^{-\beta v_{12}(|\mathbf{x}_{1} - \mathbf{x}_{2}|)} \left(1 - \frac{\hbar^{2}\beta^{3}}{24m} 2 \cdot (\vec{\nabla} \cdot \mathbf{v})^{2} \right)$$
$$= \frac{V}{\lambda^{6}} \int d^{3}y e^{-\beta v(\mathbf{y})} \left(\frac{1}{2} + \frac{\hbar^{2}\beta^{3}}{24m} \left(\vec{\nabla}_{\mathbf{y}} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{y}) \right)^{2} \right).$$

Und für den zweiten Virialkoeffizienten B(T):

$$B(T) = \left(Z_2 - \frac{1}{2}Z_1^2\right)\frac{V}{Z_1^2} = B_0(T) + B_{\rm qm}(T).$$

 $B_{\rm qm}(T)$: Korrektur der Ordnung \hbar^2 . Mit

$$B_{\rm qm} = -\int d^3y \, e^{-\beta v(|\mathbf{y}|)} \frac{\hbar^2 \beta^3}{24m} \left(\vec{\nabla}_{\mathbf{y}} \cdot \mathbf{v}(|\mathbf{y}|)\right)^2$$
$$= -\frac{\hbar^2 \pi}{6m(kT)^3} \int_0^\infty dr \, r^2 \, e^{-\beta v(r)} \left(\frac{\partial v}{\partial r}\right)^2.$$

Korrektur ist von der Ordnung \hbar^2 .

Quantenkorrekturen aufgrund von Fermi-Bose Austauscheffekten

Betrachte 2. Virialkoeffizienten unter Vernachlässigung der Wechselwirkung: Austauscheffekte führen auch hier zu nichtverschwindenden Beitrag!

Zweiteilchen-Impulseigenzustand:

$$\begin{split} |\mathbf{p}_{1},\mathbf{p}_{2}\rangle_{S} &= \frac{1}{\sqrt{2!}}(|\mathbf{p}_{1},\mathbf{p}_{2}\rangle \pm |\mathbf{p}_{2},\mathbf{p}_{1}\rangle), \qquad \mathbf{p}_{1} \neq \mathbf{p}_{2}, \\ |\mathbf{p}_{1},\mathbf{p}_{1}\rangle_{S} &= \begin{cases} |p_{1},p_{1}\rangle, & \text{für Bosonen;} \\ 0, & \text{für Fermionen.} \end{cases} \qquad \mathbf{p}_{1} = \mathbf{p}_{2}. \end{split}$$

Somit für Z_2 :

$$Z_{2} = \operatorname{Sp}\left(e^{-(\hat{\mathbf{p}}_{1}^{2} + \hat{\mathbf{p}}_{2}^{2})/2mkT}\right)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{p}_{1}, \mathbf{p}_{2} \\ \mathbf{p}_{1} \neq \mathbf{p}_{2}}} \langle \mathbf{p}_{1}, \mathbf{p}_{2} | e^{-(\hat{\mathbf{p}}_{1}^{2} + \hat{\mathbf{p}}_{2}^{2})/2mkT} | \mathbf{p}_{1}, \mathbf{p}_{2} \rangle + \begin{cases} \sum_{\substack{\mathbf{p} \\ \mathbf{p} \\ 0 \end{cases}}} e^{-\mathbf{p}^{2}/mkT} \\ 0 \end{cases}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{p}_{1}, \mathbf{p}_{2} \\ \mathbf{p}_{1} \neq \mathbf{p}_{2}}} e^{-(\hat{\mathbf{p}}_{1}^{2} + \hat{\mathbf{p}}_{2}^{2})/2mkT} + \begin{cases} \sum_{\substack{\mathbf{p} \\ 0 \end{cases}}} e^{-\mathbf{p}^{2}/mkT} \\ 0 \end{cases}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{p}_{1}, \mathbf{p}_{2} \\ \mathbf{p}_{1} \neq \mathbf{p}_{2}}} e^{-(\hat{\mathbf{p}}_{1}^{2} + \hat{\mathbf{p}}_{2}^{2})/2mkT} \pm \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{p} \end{cases}} e^{-\mathbf{p}^{2}/mkT}, \quad \begin{cases} \text{Bosonen} \\ \text{Fermionen} \end{cases}$$

Faktor 1/2: Da über jedes Impulspaar $(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ mit $\mathbf{p}_1 \neq \mathbf{p}_2$ nur <u>einmal</u> summiert werden darf:

$$\begin{aligned} \left|\mathbf{p}_{1},\mathbf{p}_{2}\right\rangle_{S} &= \pm \left|\mathbf{p}_{2},\mathbf{p}_{1}\right\rangle_{S} \\ \Rightarrow \boxed{Z_{2} &= \frac{1}{2}Z_{1}^{2} \pm \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{p}}e^{-\mathbf{p}^{2}/mkT}} \end{aligned}$$

Nun ist

$$Z_1 = \sum_{\mathbf{p}} e^{-\mathbf{p}^2/mkT} = \frac{V}{\lambda^3}, \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$$
$$\Rightarrow \quad \sum_{\mathbf{p}} e^{-\mathbf{p}^2/mkT} = \frac{V}{\lambda^3} \frac{1}{\sqrt{2}^3}$$

Für den zweiten Virialkoeffizienten $B(T) = (Z_2 - Z_1^2/2) \frac{V}{Z_1^2}$ folgt im wechselwirkungsfreien Fall:

$$B(T) = \pm \frac{V}{2\lambda^3 \sqrt{2}^3} \frac{V}{V^2} \lambda^6 = \pm \frac{\lambda^3}{2^{5/2}} = \pm \frac{h^3}{2^{5/2} (2\pi m k T)^{3/2}}$$

D.h Quantenkorrektur zum klassischen Resultat $B(T)_{klass}$ ist von der Ordnung \hbar^3 .

Zusammenfassung: Quantenkorrekturen zu B(T):

$$B(T) = B(T)_{\text{klass}} + \mathcal{O}(\hbar^2) + \mathcal{O}(\hbar^3)$$

 $\mathcal{O}(\hbar^2) \to [q, p] \neq 0.$

 $\mathcal{O}(\hbar^3) \rightarrow$ Symmetrisierung/Antisymmetrisierung der Wellenfunktion.

Aussage: Die dominanten Korrekturen aus Nichtvertauschbarkeit von q und p!

V.3 Qualitative Abschätzung von B(T)

Zurück zur klassischen Theorie realer Gase: Der 2. Virialkoeffizient lautet hier:

$$B(T) = -\frac{1}{2} \int d^3y \left(e^{-\beta v(\mathbf{y})} - 1 \right) = -\frac{1}{2} \int d^3y f(\mathbf{y}).$$

V Das reale Gas und die Virialentwicklung

Typische Form für Potential v(r):





Starke Abstoßung ("hard core") bis σ , außerhalb schwach negativ (\rightarrow anziehend).

Unter der Voraussetzung $\left|\frac{v(\tau)}{kT}\right| \ll 1$ im negativen v(r) < 0 Bereich, finden wir für $f(\mathbf{y})$ die Abschätzung:

$$f(\mathbf{y}) = \begin{cases} -1, & |\mathbf{y}| < \sigma & \text{da} \quad \frac{v(\mathbf{y})}{kT} = \infty; \\ -\frac{v(\mathbf{y})}{kT}, & |\mathbf{y}| \ge \sigma & \text{da} \quad \frac{v(\mathbf{y})}{kT} \ll 1. \end{cases}$$

Somit

$$B(T) \approx -\frac{1}{2} \left[-\frac{4\pi}{3} \sigma^3 + 4\pi \int_{\sigma}^{\infty} dr \, r^2 \left(-\frac{v(r)}{kT} \right) \right] =: b - \frac{a}{kT}$$
(V.8)

mit

$$b = \frac{2\pi}{3}\sigma^3 = 4\frac{4\pi}{3}r_0^3, \quad r_0 = \frac{\sigma}{2} \quad \text{(Radius der ,,harten" Kugeln)},$$
$$a = -2\pi \int_{\sigma}^{\infty} dr \, r^2 v(r).$$

Bemerkung

Experimentelle Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von ${\cal B}(T)$ erlaubt Rückschlüsse auf Potential.

Beispiel für phänomenologisch relevantes Potential:

$$v(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right]$$
 (Lennard-Jones-Potential).

V.4 Die Van-der-Waals Zustandsgleichung

Aus der Kombination der exakten Behandlung des <u>hard core Anteils</u> des Potentials und einer <u>mean field</u> (mittleren Feld) <u>Näherung</u> des <u>anziehenden Potentialanteils</u> lässt sich die (phänomenologische) Van-der-Waals Zustandsgleichung ableiten. Wir zerlegen das Potential wie folgt in hard core und anziehenden Anteil:

$$v(\mathbf{y}) = v_{\rm hc}(\mathbf{y}) + w(\mathbf{y})$$

• Kanonisches Zustandsintegral:

$$Z(T,V,N) = \frac{1}{\lambda^{3N}N!} \int_V d^3x_1 \cdots \int_V d^3x_N e^{-\beta \sum_{i < j} v(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)}.$$

Sehen wir zunächst von $w(\mathbf{y})$ ab, so folgt:

$$\int_{V} d^{3}x_{1} \cdots \int_{V} d^{3}x_{N} e^{-\beta \sum_{i < j} v_{hc}(\mathbf{y})} \approx (V - V_{0})^{N}.$$

Mit V_0 das von (N-1)-Kugeln belegte Volumen: $V_0 \sim (N-1) \frac{4\pi}{3} r_0^3$.

Dieses Ergebnis ist aber nicht exakt, da freies Volumen von Konfiguration abhängt!



Abbildung V.1: Das freie Volumen des "grauen" Teilchens ist in 1 kleiner als in 2

• "Mean field" Näherung für anziehenden Teil des Potentials:

$$\sum_{i=1,i\neq j}^{N} w(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \approx (N-1) \int \frac{d^3x}{V} w(\mathbf{x}) = (N-1)\bar{w}.$$

Teilchen spürt mittleres Potential aller anderen (N-1)-Teilchen.

$$\bar{w} = \frac{1}{V} \int d^3 x \, w(\mathbf{x}) = -\frac{2a}{V}, \quad \text{aus (V.8), } B(T) = b - \frac{a}{kT}.$$

Dann

$$\sum_{i < j} w(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \approx \frac{1}{2} N(N-1)\bar{w} \approx \frac{1}{2} N^2 \bar{w}.$$

• Zustandsintegral in diesen Näherungen:

$$Z(T,V,N) = \frac{(V-V_0)^N}{\lambda^{3N}N!} e^{-\frac{N^2}{2kT}\bar{w}} = \frac{(V-V_0)^N}{\lambda^{3N}N!} e^{\frac{N^2a}{VkT}}$$

Nun einige Bemerkungen zur Größe von V_0 :

$$V_0^{\min} < V_0 < V_0^{\max}$$

- V Das reale Gas und die Virialentwicklung
 - V_0^{\min} : Dichte Kugelpackung in 3D:



<u>Klassisches Problem</u>: Keplersche Vermutung (1611). Packungsdichte ist $\frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74$ (Beweis für periodische (Gitter) Anordnungen durch Gauß. 1998 Hales für allgemeinen Fall (Computer-unterstützt))

$$\Rightarrow \quad V_0^{\min} = N \cdot \left(\frac{4\pi}{3}r_0^3\right) \cdot \frac{3\sqrt{2}}{\pi} = 4\sqrt{2}r_0^3 \cdot N = 5,65r_0^3 \cdot N$$

• V_0^{max} : Alle Kugeln sind überlappungsfrei in ihren Halos:



$$\Rightarrow \qquad V_0^{\max}: N \cdot \frac{4\pi}{3} (2r_0)^3 = 8 \frac{4\pi}{3} r_0^3 \cdot N$$
$$\approx 33,51 \cdot r_0^3 N$$

Der tatsächliche Wert V_0 lässt sich durch Vergleich mit der Virialentwicklung bestimmen, wir werden finden:

$$V_0 = b \cdot N$$
 mit $b = 4 \cdot \frac{4\pi}{3} r_0^3 N = \frac{1}{2} V_0^{\text{max}}$

$$Z(T, V, N) = \frac{(V - V_0)^N}{\lambda^{3N} N!} e^{\frac{N^2 a}{V k T}},$$

mit $N! \approx N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N}$ (Stirling-Formel) folgt für die freie Energie $F = -kT \log Z$:

$$\log Z \approx \log \left[e^{N \log\left(\frac{V - V_0}{\lambda^3}\right)} e^N e^{-N \log N} e^{\frac{N^2 a}{V k T}} \sqrt{2\pi N} \right]$$
$$\approx N \log\left(\frac{V - V_0}{\lambda^3 N}\right) + \frac{N^2 a}{V k T} + \underbrace{N + \log \sqrt{2\pi N}}_{\substack{\text{irrelevant für } p \text{ und } E}}$$
$$\Rightarrow F = -kTN \log\left(\frac{V - V_0}{\lambda^3 N}\right) - \frac{N^2 a}{V} - kTN + \mathcal{O}(\log N)$$

• Thermische Zustandsgleichung:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{kTN}{V - V_0} - \frac{N^2 a}{V^2}$$
(V.9)

• Kalorische Zustandsgleichung:

$$E = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T}\right)_{V,N} = \frac{3}{2}NkT - \frac{N^2a}{V}$$
(V.10)

Entwicklung von (V.9) nach V^{-1} ermöglicht Vergleich zur Virialentwicklung:

$$P = \frac{kTN}{V} \left[1 + \frac{V_0}{V} - \frac{aN}{kTV} \right] \stackrel{!}{=} \frac{kTN}{V} \left[1 + \left(b - \frac{a}{kT} \right) \frac{N}{V} \right]$$
$$\Rightarrow \boxed{V_0 = b \cdot N} \quad \text{mit} \quad b = 4 \cdot \frac{4\pi}{3} r_0^3, \quad r_0 = \frac{\sigma}{2}.$$

Einsetzen in (V.9) liefert:

$$P = \frac{kT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$
 mit spezifischen Volumen $v = \frac{V}{N}$

Van-der-Waals Zustandsgleichung

<u>Diskussion</u>: Isothermen im P - V Diagramm.



Am <u>kritischen Punkt</u> gilt

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{T=T_c} = \left. \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right|_{T=T_c} = 0$$

Bemerkung!

Dimensionsloses Verhältnis (universell!)

$$\frac{kT_c}{P_c v_c} = \frac{8}{3}$$

Experimenteller Wert etwas größer.

V.5 Die Maxwell-Konstruktion

Die van der Waals Isothermen sind monoton fallende Funktionen für $T > T_c$. Unterhalb von T_c treten im p - V Diagramm die van der Waals typischen Schleifen auf, die eine negative Kompressibilität beinhalten: $(\partial p/\partial V)_T > 0 \Rightarrow$ Druck fällt bei Kompression. Dies ist jedoch ein unphysikalisches Verhalten, welches der Realität nicht entspricht \Rightarrow Das van der Waals Modell muss modifiziert werden.

Mit $p = -(\partial F/\partial V)_T$ ergibt sich die freie Energie als Fläche unter der Isotherme:

$$F(V,T) = -\int_{T=\text{const.}} dV \, p.$$

Graphische Integration für $T < T_c$:



<u>Fläche:</u> A = B.

1 und 2 definiert durch Bedingung:

$$\frac{\partial F_1}{\partial V_1} = \frac{\partial F_2}{\partial V_2} = -p_0 \quad \text{(gleicher Druck)}.$$
$$\frac{F_2 - F_1}{V_2 - V_1} = \frac{\partial F}{\partial V_1} \quad \text{(gemeinsame Tangente)}$$

Maxwell Konstruktion:

Ersetzen des "Bauches" von $F(T < T_c, V)$ durch Gerade im Bereich $[V_1, V_2]$. Für $T > T_c$ schnürt Intervall $[V_1, V_2]$ auf einen Punkt zusammen.

Offensichtlich ist $F_{\text{MAXWELL}} < F_{\text{v.d.W}}$.

$$-(F_2 - F_1) = -\frac{\partial F}{\partial V_1}(V_2 - V_1)$$

$$\Rightarrow \quad \int_{V_1}^{V_2} dV \, p = p_0(V_2 - V_1).$$

Interpretation: Koexistenz von Flüssigkeit und Gas im Bereich $[v_1, v_2]$.



Abbildung V.2: Reale-Isotherme

Zweiphasiges System mit Volumenanteil (bei gleichem Druck):

$$c_1 = \frac{v_2 - v}{v_2 - v_1} \quad \text{im flüssigen Zustand} \quad v \in [v_1, v_2] \quad \text{bei gleichem Druck } p_0$$
$$c_2 = \frac{v - v_1}{v_2 - v_1} \quad \text{im gasförmigen Zustand} \quad c_1 + c_2 = 1.$$

Diese Zustände besitzen gleiche Temperatur und Druck und können gemeinsam im Gleichgewicht existieren.

<u>Freie Energie:</u> $f = c_1 f_1 + c_2 f_2$ folgt Maxwell Gerade:

$$c_1 + c_2 = 1, \qquad v_1 c_1 + v_2 c_2 = v,$$

$$f = c_1 f_1 + c_2 f_2 = c_1 f_1 + c_2 [f_1 - p_0 (v_2 - v_1)] = f_1 - p_0 (v - v_1).$$

V.6 Gesetz der korrespondierenden Zustände

Drücken wir Druck, spezifisches Volumen und Temperatur in Einheiten der kritischen Werte aus,

$$p^*=\frac{P}{P_c}, \qquad v^*=\frac{v}{v_c}, \qquad T^*=\frac{T}{T_c},$$

so folgt eine dimensionslose Form der van-der-Waals Gleichung

$$p^* = \frac{8T^*}{3V^* - 1} - \frac{3}{\left(V^*\right)^2}$$
(V.11)

die universell, d.h. für alle Substanzen gleich ist! In der Tat findet man gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

V.7 Van-der-Waals Gleichung in der Umgebung des kritischen Punktes

In der Nähe ihres kritischen Punktes zeigen viele Systeme universelles Verhalten (dies wird im Kapitel VII. Phasenübergänge vertieft werden), dies wollen wir nun eingehender für das van-der-Waals Gas diskutieren.

Einführung von Größen relativ zum kritischen Punkt:

$$\Delta p = p - p_c, \qquad \Delta v = v - v_c, \qquad \Delta T = T - T_c.$$

Entwicklung um den kritischen Punkt: $(v_c = 3b, p_c = \frac{a}{27b^2}, kT_c = \frac{8}{27}\frac{a}{b})$

$$p^* = 1 + \Delta p^*, \qquad T^* = 1 + \Delta T^*, \qquad v^* = 1 + vV^*$$

Van-der-Waals Gleichung:

$$(1 + \Delta p^*) = \frac{8(1 + \Delta T^*)}{3(1 + \Delta v^*) - 1} - \frac{3}{(1 + \Delta v^*)^2}$$
$$= 4 \frac{1 + \Delta T^*}{1 + 3\Delta v^*} - \frac{3}{(1 + \Delta v^*)^2}.$$

Entwickeln:

$$\Delta p^* = 4 \cdot \left(-\frac{3}{2} \Delta v^* + \frac{9}{4} (\Delta v^*)^2 - \frac{27}{8} (\Delta v^*)^3 \right) (1 + \Delta T^*) + 4\Delta T^* -3 \cdot \left(-2\Delta v^* + 3(\Delta v^*)^2 - 4(\Delta v^*) \right) + \dots \Rightarrow \Delta p^* = 4\Delta T^* - 6\Delta T^* \cdot \Delta v^* - \frac{3}{2} (\Delta v^*)^3 + \mathcal{O}\left((\Delta v^*)^2 \Delta T^*, (\Delta v^*)^4 \right)$$
(V.12)

Wir werden sehen, dass $\Delta v^* \sim \sqrt{\Delta T^*}$ gilt, somit wird a posteriori die obere Entwicklung gerechtfertigt, d.h. wir haben oben Δp^* bis zur Ordnung $(\Delta T^*)^{3/2}$ entwickelt. Terme der Ordnung $(\Delta T^*)^2$ werden vernachlässigt.

Somit in dimensionslosen *-Variablen:

$$\Delta p^* = 4\Delta T^* - \Delta T^* \Delta v^* \left(\frac{8}{4b} \cdot 3b\right) - (\Delta v^*)^3 \left(\frac{1}{2}\frac{1}{9b^2} \cdot 27b^2\right)$$
$$\Rightarrow \Delta p^* = 4\Delta T^* - 6\Delta T^* \Delta v^* - \frac{3}{2}(\Delta v^*)^3 + \dots$$
(V.13)

In dieser Näherung ist Δp^* ungerade Funktion in Δv^* .



Abbildung V.3: Konturplot

• Dampfdruckkurve: Projektion der Koexistenzfläche auf (p, T)-Ebene:

$$\rightarrow \Delta v^* = 0 \ (\Delta p^* \text{ antisymmetrisch in } \Delta v^*), \ \Delta p^* = 4\Delta T^*$$
 (V.14)

• <u>Koexistenzkurve</u>: Projektion der Koexistenzfläche auf (v, T)-Ebene:

Einsetzen von (V.14) in (V.13) liefert

$$0 = 6\Delta T^* \Delta v^* + \frac{3}{2} (\Delta v^*)^3, \quad \text{Lösung existiert nur für } \Delta T^* < 0 \Rightarrow T < T_c.$$
$$\Rightarrow \Delta v^* = \pm 2\sqrt{-\Delta T^*}$$
(V.15)

Zwei Lösungen: Interpretation $\Delta v_{\text{gas}}^* = 2\sqrt{-\Delta T^*}, \qquad \Delta v_{\text{flüssig}}^* = -2\sqrt{-\Delta T^*}.$ Δv_{gas}^* und $\Delta v_{\text{flüssig}}^*$ sind <u>Ordnungsparameter</u> für einen Phasenübergang.

• Spezifische Wärme: $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{N,V}$

$$E = \frac{3}{2}NkT - \frac{N^2a}{V} \quad \text{(kalorische Zustandsgleichung)}.$$

 $T > T_c$:

$$C_V = \frac{3}{2}kT$$
 (wie beim idealen Gas).

 $T < T_c$: Wir kühlen das System genau bei der kritischen Dichte $1/v_c$ ab, unterhalb von T_c spaltet es in gasförmigen und flüssigen Bestandteil auf:

$$c_{\rm gas} = \frac{v_c - v_{\rm flüssig}}{v_{\rm gas} - v_{\rm flüssig}}, \qquad c_{\rm flüssig} = \frac{v_{\rm gas} - v_c}{v_{\rm gas} - v_{\rm flüssig}}.$$

V Das reale Gas und die Virialentwicklung

Für die spezifische innere Energie unterhalb von ${\cal T}_c$ gilt dann:

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2}kT - a\left(\frac{c_{\text{gas}}}{v_{\text{gas}}} + \frac{c_{\text{flüssig}}}{v_{\text{flüssig}}}\right)$$
$$= \frac{3}{2}kT - a\frac{v_c}{(v_c^2 - \Delta v_{\text{gas}}^2)} \approx \frac{3}{2}kT - \frac{a}{v_c}\left(1 + \left(\frac{\Delta v_{\text{gas}}}{v_c}\right)^2\right).$$

D.h. aber mit (V.15):

$$\left(\frac{\Delta v_{\text{gas}}}{v_c}\right)^2 = -4\Delta T^* = -4\frac{T-T_c}{T_c}$$
$$\frac{a}{v_c}\frac{1}{kT_c} = \frac{a}{3b}\frac{27b}{8a} = \frac{9}{8}$$
$$\Rightarrow \boxed{\frac{E}{N} = \frac{3}{2}kT - \frac{a}{v_c} + \frac{9}{2}k(T-T_c) + \mathcal{O}\left((T-T_c)^2\right)}$$
$$\rightarrow C_V \bigg|_{T < T_c} = \frac{3}{2}Nk + \frac{9}{2}Nk = 6Nk, \quad \text{Sprung bei } T_c!$$
$$C_V \qquad \text{lineares Verhalten aus } \mathcal{O}\left(T^2\right) \text{ Termen}$$



Abbildung V.4: Spezifische Wärme weißt Sprung in ${\cal T}_c$ auf! Phasenübergang

• Kritische Isotherme:
$$\Delta T^* = 0$$

$$\Delta p^* = -\frac{3}{2} (\Delta v^*)^3$$

• Kompressibilität:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \dots = \begin{cases} \frac{T_c}{6p_c} \frac{1}{\Delta T}, & T > T_c; \\ \frac{T_c}{12p_c} \frac{1}{(-\Delta T)}, & T < T_c. \end{cases}$$

Divergenz bei Annäherung an kritischen Punkt.

Zusammenfassung:

Kritisches Verhalten des van-der-Waals Gases.

$$\begin{split} \Delta v_{\text{gas}} &= -\Delta v_{\text{flüssig}} \quad \sim \quad (T_c - T)^{1/2} & T < T_c, \\ c_V &\sim \quad (T - T_c)^{0_{\text{SPR}}} & T \gtrless T_c, \quad O_{\text{SPR}_<} = 1, \quad O_{\text{SPR}_>} = 1 \\ \Delta P &\sim \quad (\Delta v)^3 & T = T_c, \\ \kappa_T &\sim \quad |T - T_c|^{-1} & T \gtrless T_c. \end{split}$$

Der Magnetismus ist eines der faszinierendsten Naturphänomene bei dem quantenmechanische Effekte (der Spin) sich auf Makroskopischer Ebene offenbaren. Der Magnetismus ist eines der zentralen Studienobjekte der Festkörperphysik, das theoretische Werkzeug zu seinem Studium liegt in der Statistischen Physik.

VI.1 Hamiltonoperator und Dichtematrix

• Hamlitonoperator eines Teilchens im zeitunabhängigen elektromagnetischen Feld:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \boldsymbol{\mu}_{\rm spin} \cdot \mathbf{H} + e \phi \\ \underline{\text{Ladung:}} \quad e = -e_0, \qquad \boldsymbol{\mu}_{\rm spin} = -\frac{g_e \mu_{\rm B}}{\hbar} \mathbf{S}_i \approx -\frac{e_0}{mc} \mathbf{S}_i, \quad g_e\text{-Faktor:} \quad g_e = 2 \\ \text{(Inklusive Korrekturen aus QED } g_e = 2,0023\ldots) \\ \underline{\text{Bohrsches Magneton:}} \quad \mu_{\rm B} = \frac{e_0 \hbar}{2mc}. \end{aligned}$$

 $\mathbf{H} = \mathbf{B} = \vec{\nabla} \times \mathbf{A}$ im Vakuum (Heaviside-Lorentz-System).

• Spezialfall: Konstantes Magnetfeld $\mathbf{H} = \text{const.} = H \, \mathbf{e}_z$

Mögliche Wahl des Vektorpotentials
$$\Rightarrow$$
 $\mathbf{A} = \frac{H}{2} (x \mathbf{e}_y - y \mathbf{e}_x).$

Einsetzen liefert:

$$\mathcal{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \underbrace{\frac{e}{2mc} \left(L_z + 2S_z \right) H}_{\text{paramagnetischer Term}} + \underbrace{\frac{e^2 H^2}{8mc^2} (x^2 + y^2)}_{\text{diamagnetischer Term}}$$
(VI.1)

Definition VI.1.1 (MAGNETISCHES MOMENT).

Г

$$\mu = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial H} = \frac{e}{2mc}(L_z + 2S_z) - \frac{e^2 H}{4mc^2}(x^2 + y^2).$$
 (VI.2)

Bzw. für allgemeine Orientierung von H:

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{H}} = \sum_{i=1}^{3} -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial H_i} \mathbf{e}_i$$

Hamilton operator für N-Elektronen im Magnetfeld $\mathbf{H} = \vec{\nabla} \times \mathbf{A}$:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(x_i) \right)^2 - \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{H}(x_i) + W_{\text{Coul}}$$

Hierbei ist W_{Coul} die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander.

Dichtematrizen

• <u>Mikrokanonische Dichtematrix</u>

Ein isoliertes System wird durch ein mikrokanonisches Ensemble beschrieben:

$$\rho_{\rm MK} = \frac{1}{\Omega(E, \mathbf{H})} \,\delta(\mathcal{H} - E) \quad \text{mit} \quad \Omega(E, \mathbf{H}) = \operatorname{Sp}\left[\delta(\mathcal{H} - E)\right].$$

• <u>Kanonische Dichtematrix</u>

Wir halten nun V, N fest und lassen T und **H** variieren, diese bilden die kanonischen Variablen. Die kanonische Dichtematrix lautet:

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\mathcal{H}/kT} \quad \text{mit} \quad Z = \text{Sp}\left(e^{-\mathcal{H}/kT}\right).$$

Freie Energie:

$$F(T, \mathbf{H}) = -kT \log Z.$$

Entropie:

$$S = -k \langle \log \rho \rangle = \frac{1}{T} (E - F).$$

Innere Energie:

$$E = \langle \mathcal{H} \rangle$$

Magnetisches Moment:

$$\mathcal{M} = \langle \mu
angle = - \left\langle rac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{H}}
ight
angle.$$

Magnetisierung: Mittleres magnetisches Moment

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \mathcal{M} = -\frac{1}{V} \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{H}} \right\rangle.$$

Es folgen einige thermodynamische Überlegungen: Differential von F:

$$dF = d(-kT\log Z) = -k \, dT\log Z - kT \frac{1}{Z} \, dZ \,,$$

$$\frac{1}{Z} \, dZ = \operatorname{Sp} \left[\left(-d\mathcal{H} \, \frac{1}{kT} + \mathcal{H} \frac{dT}{kT^2} \right) e^{-\mathcal{H}/kT} \right] \frac{1}{Z} \\$$

$$= -\frac{1}{kT} \, \langle d\mathcal{H} \rangle + \frac{dT}{kT^2} \, \langle \mathcal{H} \rangle \\$$

$$= -\frac{1}{kT} \left\langle \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\mathbf{H}} \right\rangle + \frac{dT}{kT^2} E = \frac{1}{kT} \left(\mathcal{M} \cdot d\mathbf{H} + \frac{dT}{T} E \right) \\$$

$$\Rightarrow \quad dF = \frac{dT}{T} (F - E) - \mathcal{M} \cdot d\mathbf{H} = -S \, dT - \mathcal{M} \cdot d\mathbf{H}$$

Somit:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\mathbf{H}}, \qquad \mathcal{M} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \mathbf{H}}\right)_{T}$$

Erster Hauptsatz für magnetische Systeme

$$dE = T \, dS - \mathcal{M} \cdot d\mathbf{H}$$

Beweis.

$$dF = d(E - TS) = dE - dT S - T dS$$
$$\stackrel{!}{=} -S dT - \mathcal{M} \cdot d\mathbf{H}.$$

Im Vergleich zum Gas: formale Ersetzung $V \to \mathbf{H}, p \to \mathcal{M}.$

• Legendre-Transformation zur Gibbs'schen freien Energie*

$$G(T, \mathcal{M}) = F(T, \mathbf{H}) + \mathcal{M} \cdot \mathbf{H},$$

$$dG = dF + d\mathcal{M} \cdot \mathbf{H} = -S \, dT + \mathbf{H} \cdot d\mathcal{M}$$

$$\Rightarrow \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\mathcal{M}} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{M}}\right)_{T} = \mathbf{H}$$

• Spezifische Wärmen und Suszeptibilität

Man definiert nun spezifische Wärmen bei konstanten H und $\mathcal{M}:$

$$C_{\mathcal{M}} \coloneqq T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{M}} = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{\mathcal{M}},$$
$$C_H \coloneqq T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_H = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_H$$

Isotherme Suszeptibilität:

$$\chi_T := \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial H}\right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial H^2}\right)_T.$$

VI.2 Diamagnetismus von Atomen

Magnetisches Moment (VI.2):

$$\mu = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial H} = \frac{e}{2mc} \left(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z \right) - \frac{e^2 H}{4mc^2} (\hat{x}^2 + \hat{y}^2).$$

Gewöhnlich gilt

$$\frac{e}{2mc}\left\langle \hat{L}_z + 2\hat{S}_z \right\rangle \gg \frac{e^2 H}{4mc^2} \left\langle \hat{x}^2 + \hat{y}^2 \right\rangle.$$

Diamagnetischer Term wichtig, falls L = S = 0, also bei Atomen im Grundzustand mit abgeschlossenen Hüllen (Edelgase).

Dann:

*Achtung: Dien Nomenklatur ist hier in der Literatur nicht eindeutig. So bezeichnet Schwabl diese Größe als die Helmholtz'sche Freie Energie und nutzt die Schreibweise $A(T, \mathbf{M})$.

Suszeptibilität:

$$\chi_T = \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial \langle \mu \rangle}{\partial H}\right)_T = -\frac{e^2}{4mc^2} \left\langle \hat{x}^2 + \hat{y}^2 \right\rangle + \mathcal{O}(H) \leqslant 0,$$

Die isotherme Suszeptibilität ist negativ im Diamagnetismus.

VI.3 Paramagnetismus ungekoppelter magnetischer Momente

Atome mit ungerader Elektronenzahl (z.B. Na) besitzen endliches magnetisches Moment auch im Grenzfall $H \to 0,$

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{e}{2mc} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) = \frac{e}{2mc} (\mathbf{J} + \mathbf{S}), \quad \mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (\text{Gesamtdrehimpuls}).$$

Für schwaches äußeres Feld vernachlässigen wir den diamagnetischen Term $\frac{e^2 H}{4mc^2} \langle r^2 \rangle$ in \mathcal{H} . Mit $\mathbf{H} = H\mathbf{e}_z$ ergibt sich eine zu H proportionale Energieverschiebung ($\rightarrow Zeeman-Effekt$):

$$E \Rightarrow E + \Delta E, \qquad \left\lfloor \Delta E = g\mu_{\rm B}m_J H \right\rfloor$$
$$m_J = -J, \dots, J. \qquad \mu_{\rm B} = \frac{e_0\hbar}{2mc}, \qquad g: \ Land\acute{e}\text{-Faktor.}$$
$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}.$$

• <u>Kanonische Zustandssumme</u>:

$$Z = \operatorname{Sp}\left(e^{-\beta\mathcal{H}}\right) = Z_0 \left(\sum_{m_J = -J}^{J} e^{-\eta \cdot m_J}\right)^N, \quad \eta = \beta g \mu_{\mathrm{B}} H.$$

 Z_0 ist unabhängig von H und m_J .

Nebenrechnung:

$$\sum_{m_J=-J}^{J} e^{-\eta \cdot m} = e^{-\eta J} \sum_{r=0}^{2J} e^{\eta \cdot r} = e^{-\eta J} \frac{e^{\eta (2J+1) \cdot r} - 1}{e^{\eta \cdot r} - 1}$$
$$= \frac{\sinh \left[\eta (J+1/2)\right]}{\sinh(\eta/2)}.$$
$$\Rightarrow \boxed{Z = Z_0 \left(\frac{\sinh \left[\eta (J+1/2)\right]}{\sinh(\eta/2)}\right)^N}$$

• Freie Energie: $F = F(T, H) + F_0$, F_0 ist unabhängig von H.

$$F(T,H) = -kTN \log\left(\frac{\sinh\left[\eta(J+1/2)\right]}{\sinh(\eta/2)}\right).$$

• Magnetisierung:

$$M_z = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial H} = \dots = \frac{N}{V} g\mu_{\rm B} J B_J(\eta),$$
$$B_J(\eta) = \frac{1}{J} \left\{ \left(J + \frac{1}{2} \right) \coth\left[\eta \left(J + \frac{1}{2} \right) \right] - \frac{1}{2} \coth\left(\frac{\eta}{2} \right) \right\} \qquad (Brillouin-Funktion).$$

<u>Grenzfälle:</u> $\eta = \frac{g\mu_{\rm B}H}{kT}$, i) $\eta \to 0$: $g\mu_{\rm B}H \ll kT$, $\coth \eta = \frac{1}{\eta} + \frac{\eta}{3} + \mathcal{O}(\eta^3)$, $B_J(\eta) = \frac{J+1}{3}\eta + \mathcal{O}(\eta^3)$ $\Rightarrow M_z = \frac{N}{V}(g\mu_{\rm B})^2 \frac{J(J+1)}{3kT}H$ (Hochtemperaturlimes).

ii) $\eta \to \infty$: $g\mu_{\rm B}H \gg kT$, $\coth \eta \to 1$

$$B_J(\eta) = 1$$

$$\Rightarrow \boxed{M_z = \frac{N}{V} g \mu_{\rm B} J} \quad ({\rm Tieftemperaturlimes}),$$

"Sättigung", d.h. es liegt eine vollkommene Ausrichtung der magnetischen Momente vor.

• Suszeptibilität:

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = \frac{N}{V}g\mu_{\rm B}JB'_J(\eta)\frac{d\eta}{dH} = \frac{N}{V}(g\mu_{\rm B})^2 J\beta B'_J(\eta)$$

Für kleine Magnetfelder, $H \ll \frac{kT}{Jg\mu_{\rm B}}$:

$$\chi_{\text{Curie}} = \frac{N}{V} (g\mu_{\text{B}})^2 \frac{J(J+1)}{3kT} \qquad (Curie-Gesetz).$$

Paramagnetismus: Ausrichtung vorhandener, elementarer magnetischen Momente durch äußeres Magnetfeld.

VI.4 Ferromagnetismus

Ferro- und Antiferromagnetismus beruhen auf der Austauschwechselwirkung, die Folge von Pauli-Prinzip und Coulombwechselwirkung ist. Dieser Effekt induziert eine neue Spin-Spin Wechselwirkung vom Typ:

$$\sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

⇒ Spin-Spin Wechselwirkung von 2 Elektronen/Atomen/Ionen, die in einer Gitterstruktur angeordnet sind. Sie führt zu einer spontanen Magnetisierung im ferromagnetischen Fall für $T < T_c$:



Spin-Spin Wechselwirkungsterm: $E = -J \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2$ J > 0, Ferromagnet: $S_1(\uparrow), S_2(\uparrow), \qquad J < J$

J < 0, Antiferromagnet: $S_1(\downarrow), S_2(\uparrow)$.

Gittermodelle

• Heisenbergmodell:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{l,l'}^{N} J_{ll'} \hat{\mathbf{S}}_l \cdot \hat{\mathbf{S}}_{l'}$$

l: Gitterindex.

Austauschwechselwirkung: $J_{ll'} = J_{l'l} = J(l - l') \Rightarrow$ Wechselwirkung hängt nur vom räumlichen Abstand der Spin ab (*Translationsinvarianz*).

Typischerweise:

$$J_{ll'} = \begin{cases} J, & \text{falls } \langle ll' \rangle \text{ nächste Nachbarn;} \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases}$$

Kopplung an äußeres Magnetfeld:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{l,l'} J_{ll'} \hat{\mathbf{S}}_l \cdot \hat{\mathbf{S}}_{l'} - \frac{g_e \mu_{\rm B}}{\hbar} \sum_l \hat{S}_l^z \cdot H_z$$
(VI.3)

Nebenbemerkung: Für $H_z = 0$ ist Heisenbergmodell rotations invariant [SO(3)], da nur Skalarprodukte von \mathbf{S}_i 's auftreten.

Varianten des Modells:

– XY-Modell: 2 dim. Spinvektoren,

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{l,l'} J_{ll'} \Big(\hat{S}_l^x \hat{S}_{l'}^x + \hat{S}_l^y \hat{S}_{l'}^y \Big).$$

– Ising-Modell: 1 dim. Spinvektoren,

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{l,l'} J_{ll'} \hat{S}_l^z \hat{S}_{l'}^z$$

Das Ising-Modell stellt so etwas wie ein "klassisches" Spinmodell dar, da die involvierten Spinoperatoren \hat{S}_l^z miteinander vertauschen.

Wir wollen im folgenden das Ising-Modell genauer studieren.

Notation:

$$\begin{split} \hat{S}_{l}^{z} &= \frac{\hbar}{2}\sigma, \quad \sigma = \sigma^{z} = \begin{pmatrix} 1 & 0\\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{mit Eigenwerten } \pm 1;\\ J_{ll'} &= \frac{4}{\hbar^{2}}J(l-l'); \qquad H = \frac{2}{g_{e}\mu_{\rm B}}h. \end{split}$$

Dann:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{ll'} J(l-l')\sigma_l \sigma_{l'} - h \sum_l \sigma_l.$$

Freiheitsgrade: 2^N für N-Gitterplätze, da jeder Spin die Werte $\sigma_l = \pm 1$ annehmen kann.

Typischerweise betrachtet man nächste Nachbarwechselwirkung:

$$J(l-l') = \begin{cases} J, & \text{nächste Nachbarn;} \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases}$$

Zustandssumme exakt berechenbar für d = 1, 2. Für d = 3 ungeklärt!

Für unendliche Reichweite der Wechselwirkung J(l - l') = const. ist das Ising-Modell exakt lösbar unabhängig von Gitterstruktur (\rightarrow Übungen).

VI.5 Mean-Field-Theorie für das Ising-Modell

Ansatz: Umschreiben:

$$\sigma_l = \langle \sigma_l \rangle + (\sigma_l - \langle \sigma_l \rangle)$$

Dann Entwicklung in Potenzen der Fluktuation $\Delta \sigma_l = \sigma_l - \langle \sigma_l \rangle$. In der Mean-Field Theorie (MFT) oder Molekularfeldnäherung vernachlässigigt man $(\Delta \sigma_l)^2$ Terme:

$$\sigma_{l}\sigma_{l'} = [\langle \sigma_{l} \rangle + \Delta \sigma_{l}][\langle \sigma_{l'} \rangle + \Delta \sigma_{l'}] = \langle \sigma_{l} \rangle \langle \sigma_{l'} \rangle + \langle \sigma_{l} \rangle \Delta \sigma_{l'} + \Delta \sigma_{l} \langle \sigma_{l'} \rangle + \underbrace{\Delta \sigma_{l} \Delta \sigma_{l'}}_{\approx 0 \text{ in MFT}}$$

Aus Translationsinvarianz des Gitters folgt (System sei genügend groß, so dass Randeffekte vernachlässigbar sind):

$$\langle \sigma_l \rangle = \langle \sigma_{l'} \rangle \eqqcolon m.$$

Erwartungswert ist unabhängig von Gitterplatz, kein Gitterplatz ausgezeichnet.

Einsetzen:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\mathrm{MFT}} &= -\frac{1}{2} \sum_{l,l'} J(l-l') \sigma_l \sigma_{l'} - h \sum_l \sigma_l \\ &= -\frac{m^2}{2} \sum_{l,l'} J(l-l') - m \sum_{l,l'} J(l-l') \Delta \sigma_l - h \sum_l \left(\langle \sigma_l \rangle + \Delta \sigma_l \right), \end{aligned}$$

We chsel der Summation l'' = l - l': $\Delta \sigma_l = \sigma_l - m$,

$$= -\frac{m^2}{2} N \sum_{l''} J(l'') - m \sum_{l''} J(l'') \sum_l \Delta \sigma_l - h \sum_l \sigma_l$$
$$\mathcal{H}_{\rm MFT} = \frac{m^2}{2} N \underbrace{\sum_{l} J(l)}_{=:\tilde{J}} - \sum_{l} \sigma_l \left(h + m \sum_l J(l)\right)$$
$$\Rightarrow \boxed{\mathcal{H}_{\rm MFT} = \frac{m^2}{2} N \tilde{J} - \sum_{l=1}^N \sigma_l \left(h + m \tilde{J}\right)} \rightarrow \text{Wechselwirkungsfreies Modell!}$$

Bemerkung

MFT ersetzt beliebig herausgegriffenen Spin durch mittleres Feld. Güte dieser Approximation hängt mit der Reichweite der Wechselwirkung zusammen. Je langreichweitiger die Wechselwirkung desto besser die Approximation. Im Fall der unendlichen Reichweite ist die MFT sogar exakt.

Zustandssumme:

$$Z_{\text{MFT}} = \text{Sp}\left(e^{\beta\left[\sum_{l}\sigma_{l}(h+m\tilde{J}) - \frac{m^{2}}{2}N\tilde{J}\right]}\right)$$
$$= \prod_{l}\left(\sum_{\sigma_{l}=\pm 1}e^{\beta\sigma_{l}(h+m\tilde{J})}\right)e^{-\beta\frac{m^{2}}{2}N\tilde{J}}$$
$$= \left[e^{-\frac{\beta}{2}m^{2}\tilde{J}}2\cosh\left[\beta(h+m\tilde{J})\right]\right]^{N}.$$

Freie Energie:

$$\begin{split} F_{\rm MFT} &= -kT\ln Z_{\rm MFT} \\ &= \frac{1}{2}m^2\tilde{J}\cdot N - NkT\ln 2 - NkT\ln \bigl(\cosh\left[\beta(h+m\tilde{J})\right]\bigr) \end{split}$$

Magnetisierung:

$$\mathcal{M}_z = -\left(\frac{\partial F}{\partial H_z}\right)_T = -\left\langle\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial H_z}\right\rangle.$$

Hieraus folgt die Selbstkonsistenzbedingung (a posteriori Bestimmung von m):

$$Nm = \left\langle \sum_{l} \sigma_{l} \right\rangle = -\left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial h} \right\rangle = -\left(\frac{\partial F}{\partial h} \right)_{T}$$
$$= NkT \frac{\partial}{\partial h} \ln \left[\cosh \left[\beta(h+m\tilde{J}) \right] \right]$$
$$= N \tanh \left[\beta(h+m\tilde{J}) \right]$$
$$\Rightarrow \boxed{m = \tanh \left[\beta(h+m\tilde{J}) \right]} \quad (\text{Zustandsgleichung in MFT}). \quad (\text{VI.4})$$

Implizite Gleichung für m(h,T). (VI.4) lässt sich explizit nach h(m,T) lösen:

$$\operatorname{arctanh}(m) = \beta(h + m\tilde{J}), \quad \operatorname{arctanh}(m) = \frac{1}{2}\log\frac{1+m}{1-m}$$
$$\Rightarrow \boxed{h(m,T) = -\tilde{J}m + \frac{kT}{2}\log\frac{1+m}{1-m}}$$
(VI.5)

Offensichtlich $m \in [-1, 1]$. **Definition:** $\tilde{J} \eqqcolon kT_c$. <u>Plot:</u>



Spontane Magnetisierung: Nullstellen von h(m, T),

$$0 \stackrel{!}{=} -kT_cm + \frac{kT}{2}\log\frac{1+m}{1-m}, \quad m = 0$$
 offensichtliche Lösung.

Entwickeln für kleine m:

$$\ln \frac{1+m}{1-m} = 2m + \frac{2}{3}m^3 + \mathcal{O}(m^5)$$

$$\Rightarrow 0 = (T - T_c)m + \frac{T}{3}m^3 + \mathcal{O}(m^5).$$

• <u>3 Lösungen:</u> m = 0, $m = \pm m_0$ falls $T < T_c$. Mit

$$m_0 = \sqrt{\frac{T_c - T}{T}} \sqrt{3} = \sqrt{3} \sqrt{-\Delta T^*} \quad \text{bei } T \sim T_c, \quad \Delta T = T - T_c, \quad \Delta T^* = \frac{\Delta T}{T_c}.$$

Für $T > T_c$ nur eine Lösung $m = 0 \rightarrow$ keine spontane Magnetisierung.

• Magnetisierung m(h,T) für $T < T_c$ nicht eindeutig. Welcher Wert wird angenommen? Hierzu betrachten wir die Gibbs'sche freie Energie:

$$G_{\rm MFT}(T,m) = F_{\rm MFT}(T,h) + m \cdot h.$$

• Gibbs'sche freie Energie: Betrachtung der spezifischen Größen

$$\begin{split} f(T,h) &\coloneqq \frac{F_{\rm MFT}(T,h)}{Nk} = \frac{T_c}{2}m^2 - T\ln\left[2\cosh(\beta(h+kT_cm))\right].\\ g(T,m) &= f + \frac{mh}{k}\\ &= \frac{T_c}{2}m^2 + mh(m,T)\frac{1}{k} - T\ln\left[2\cosh(\beta(h(m,T) + kT_cm))\right] \end{split}$$

Nun war in MFT:

$$\begin{split} h(m,T) &= -kT_c m + \frac{kT}{2} \log \frac{1+m}{1-m}, \\ \text{Einsetzen:} \quad \cosh\left[\beta(h(m,T) + kT_c m)\right] = \cosh\left(\frac{1}{2} \log \frac{1+m}{1-m}\right) \\ &= \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{1+m}{1-m}} + \sqrt{\frac{1-m}{1+m}}\right) = \frac{1}{\sqrt{1-m^2}}, \\ &\ln\left[2\cosh(\beta(h+kT_c m))\right] = \ln 2 - \frac{1}{2}\ln(1-m^2). \end{split}$$

Somit:

$$g(T,m) = T\left[\frac{1+m}{2}\ln\frac{1+m}{2} + \frac{1-m}{2}\ln\frac{1-m}{2}\right] - \frac{1}{2}T_c m^2$$
(VI.6)

<u>Äußeres Magnetfeld:</u> $h = k \left(\frac{\partial g}{\partial m}\right)_T \Rightarrow$ Steigung von Isothermen in g ergeben äußeres Magnetfeld h.



Abbildung VI.1: Plot der Gibbs'schen freien Energie

Beobachtung:

Für $T < T_c$ und |h| nicht zu groß ist h nicht eindeutig durch m bestimmt.

Diskussion:

Betrachte $T < T_c$ und $h \gg 0$. Nun bei konstanten T, Senkung von h bis auf h = 0 mit $m = m_0$. Gleiche Tangente (h = 0) besitzt dann aber auchg $m = -m_0$ und somit eine identische Gibbs'sche freie Energie. D.h. Magnetisierungen m_0 und $-m_0$ können hier miteinander im Gleichgewicht vorliegen.

Domänenstruktur:

Bruchteil c des Körpers besitzt Magnetisierung m_0 und (1 - c) Teil die Magnetisierung $-m_0$:



Mittlere Magnetisierung:

$$m = cm_0 + (1 - c)(-m_0)$$

= -(1 - 2c)m_0.

Abbildung VI.2: Domänenstruktur

Gibbs'sche freie Energie in dieser inhomogenen Phase ist $g(m_0) = g(-m_0)$ und damit geringer als die nach oben gewölbte Form der gefundenen g(m) für $m \in [-m_0, m_0]$. Das heißt, der inhomogene Zustand ist energetisch bevorzugt und wird eingenommen! Wir setzen einfach per Hand $g(m) = g(m_0)$ in $m \in [-m_0, m_0]$.

 \Rightarrow Analog zur Maxwellkonstruktion der realen Gase!

Man berechnet:

• Suszeptibilität für $T \approx T_c$:

$$\chi = \left(\frac{\partial m}{\partial h}\right)_T = \dots = \begin{cases} \frac{1}{\kappa(T - T_c)}, & T > T_c, \quad m = 0;\\ \frac{1}{2}\frac{1}{\kappa(T_c - T)}, & T < T_c, \quad m = \pm m_0. \end{cases}$$



Abbildung VI.3: "Curie-Weiß-Gesetz". χ divergiert bei $T=T_c$

• Wärmekapazität bei h = 0 und $T \approx T_c$:

$$C_{h=0} = -NkT \left. \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \right|_{h=0} = \dots = \begin{cases} 0, & T > T_c; \\ \frac{3}{2}Nk\frac{T}{T_c}, & T < T_c. \end{cases}$$

Sprung um 3Nk/2 bei $T = T_c$.

• Magnetische Zustandsgleichung für kleine h und $T \sim T_c$:

Entwicklung von $m = \tanh \left(\beta (\tilde{J}m + h)\right)$ für $h \ll 1$ und $\Delta T^* = (T - T_c)/T_c \ll 1$:

$$\tanh \alpha = \alpha - \frac{\alpha^3}{3} + \mathcal{O}(\alpha^5)$$

$$\Rightarrow \quad m = \frac{kT_c m + h}{kT} - \frac{1}{3} \frac{(kT_c m + h)^3}{(kT)^3};$$

$$m \sim \sqrt{\Delta T}, \qquad \frac{T_c}{T} = 1 - \frac{T - T_c}{T_c} = 1 - \Delta T^* + \mathcal{O}(\Delta T^{*2});$$

$$m = m(1 - \Delta T^*) + \frac{h}{kT_c} (1 - \Delta T^*) - \frac{1}{3} \left[m(1 - \Delta T^*) + \frac{h}{kT_c} (1 - \Delta T^*) \right]^3$$

$$\Rightarrow \quad h \sim (\Delta T^*)^{3/2}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{h}{kT_c} = \Delta T^* m + \frac{1}{3} m^3} \qquad (VI.7)$$

Zusammenfassung: Kritische Exponenten der MFT des Ising-Modells

$$\begin{split} m_0 &\sim \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{\beta} & \beta = \frac{1}{2} & T < T_c, \quad h = 0 \\ m &\sim h^{1/\delta} & \delta = 3 & T = T_c, \quad h \neq 0 \\ \chi &\sim \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-\gamma} & \gamma = 1 & T \approx T_c, \quad h = 0 \\ c_h &\sim \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-\alpha} & \alpha = 0 \quad (\text{Sprung}) \quad T \approx T_c, \quad h = 0 \end{split}$$

VI.6 Systematische Entwicklung jenseits der Mean-Field-Theorie (Plefka-Entwicklung)

Für ein wechselwirkendes Vielteilchensystem ist die Mean-Field-Theorie (MFT) oder Molekularfeldtheorie ein gutes Werkzeug, um eine erste Näherung zur Berechnung thermodynamischer Größen zu erhalten. Eine wichtige Frage ist jedoch, wie man systematisch Korrekturen zur MFT bestimmen kann. Dies gelingt mit einer Entwicklung der Gibbschen freien Energie in der Wechselwirkung, die sog. *Plefka-Entwicklung* (T. Plefka, 1981). Hier am Beispiel des Ising-Modell, aber auch generell möglich.

Wir betrachten Ising-Modell gekoppelt an lokales äußeres Magnetfeld:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j + \sum_i h_i^{\text{ext}} \cdot \sigma_i, \quad \sigma_i = \pm 1.$$

Einführung eines Entwicklungsparameters α im Wechselwirkungsterm:

$$\mathcal{H}_{\alpha} = -\frac{\alpha}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j + \sum_i h_i^{(\alpha)} \cdot \sigma_i \qquad \mathcal{H} = \mathcal{H}_{\alpha=1}.$$
(VI.8)

 $h_i^{(\alpha)}$ hängt nun von α ab. Wir definieren den Wechselwirkungsterm:

$$K := -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j$$
$$\Rightarrow \qquad \mathcal{H}_{\alpha} = \alpha K + \sum_{i=1}^N h_i^{(\alpha)} \sigma_i$$

• Zustandssumme des kanonischen Ensembles in Gegenwart von α :

$$Z_{\alpha} = \operatorname{Sp}\left(e^{-\beta \mathcal{H}_{\alpha}}\right) \quad \text{und} \quad \rho_{\alpha} = e^{-\beta \mathcal{H}_{\alpha}},$$
$$\left\langle \dots \right\rangle_{\alpha} \coloneqq \operatorname{Sp}\left(\dots \rho_{\alpha}\right).$$

• Freie Energie:

$$F = -\frac{1}{\beta} \log Z_{\alpha}, \quad F = F(\beta, h_i^{(\alpha)}; \alpha)$$

• <u>Gibbs'sche freie Energie</u>: Legendre-Transformation $h_i^{(\alpha)} \leftrightarrow m_i$

$$G_{\alpha} \coloneqq -\frac{1}{\beta} \log Z_{\alpha} - \sum_{i} h_{i}^{(\alpha)} m_{i}$$
(VI.9)

Etabliert die Zwangsbedingung

$$m_i = \langle \sigma_i \rangle_{\alpha} \quad \forall \alpha.$$
 (VI.10)

Totales Differential von G_{α} :

$$dG_{\alpha} = \frac{d\beta}{\beta^{2}} \log Z_{\alpha} - \frac{1}{\beta} \frac{dZ_{\alpha}}{Z_{\alpha}} - \sum_{i} \left(dh_{i}^{(\alpha)} m_{i} + h_{i}^{(\alpha)} dm_{i} \right),$$

$$dZ_{\alpha} = \operatorname{Sp} \left[\left(-d\beta \mathcal{H}_{\alpha} - \beta \, d\alpha \, K - \beta \sum_{i=1}^{N} dh_{i}^{(\alpha)} \sigma_{i} \right) e^{-\beta \mathcal{H}} \right]$$

$$\Rightarrow \frac{dZ_{\alpha}}{Z_{\alpha}} = -d\beta \, \langle \mathcal{H}_{\alpha} \rangle_{\alpha} - \beta \, d\alpha \, \langle K \rangle_{\alpha} - \beta \sum_{i=1}^{N} dh_{i}^{(\alpha)} \, \langle \sigma_{i} \rangle_{\alpha}$$

$$\Rightarrow dG_{\alpha} = \frac{d\beta}{\beta} (-F + \langle \mathcal{H}_{\alpha} \rangle_{\alpha}) + d\alpha \, \langle K \rangle_{\alpha} - \sum_{i=1}^{N} h_{i}^{(\alpha)} \, dm_{i} + \sum_{i} dh_{i}^{(\alpha)} \underbrace{(\langle \sigma_{i} \rangle_{\alpha} - m_{i})}_{=0}}_{=0}$$

$$\Rightarrow \left[dG_{\alpha} = \frac{d\beta}{\beta} (\langle \mathcal{H}_{\alpha} \rangle_{\alpha} - F) + d\alpha \, \langle K \rangle_{\alpha} - \sum_{i=1}^{N} h_{i}^{(\alpha)} \, dm_{i} \right].$$
(VI.11)

Und wir sehen in der Tat, dass $G_{\alpha} = G_{\alpha}(\beta, m_i; \alpha)$.

• Entwicklung im Wechselwirkungsparameter $\alpha :$

$$G_{\alpha} = G^{(0)} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha^n G^{(n)}}{n!} \quad \text{mit} \quad G^{(n)} = \left. \frac{\partial^n G_{\alpha}}{\partial \alpha^n} \right|_{\alpha=0}$$

1) <u>Term nullter Ordnung</u> ist proportional zur Entropie S_0 des freien ($\alpha = 0$) Systems

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i=0}^N h_i^{(0)} \sigma_i$$

Beweis.

$$S_{0} = -\langle \ln \rho_{0} \rangle_{0}$$

= $-\langle \ln e^{-\beta \sum_{i} h_{i}^{(0)} \sigma_{i}} - \ln Z_{0} \rangle_{0}$
= $\ln Z_{0} + \beta \sum_{i} h_{i}^{(0)} \langle \sigma_{i} \rangle_{0} = \ln Z_{0} + \beta \sum_{i} h_{i}^{(0)} m_{i}$
 $\Rightarrow G^{(0)} = -\beta^{-1} S_{0}$

Explizit:

$$Z_{0} = \operatorname{Sp}\left(e^{-\beta \sum_{i} h_{i}^{(0)} \sigma_{i}}\right) = 2^{N} \prod_{i=1}^{N} \operatorname{cosh}\left(\beta h_{i}^{(0)}\right)$$
(VI.12)
$$\Rightarrow \quad G^{(0)} = -\beta^{-1} N \ln 2 - \beta^{-1} \sum_{i=0}^{N} \left(\ln \operatorname{cosh}\left(\beta h_{i}^{(0)}\right) + \beta h_{i}^{(0)} \cdot m_{i}\right)$$

Elimination von $h_i^{(0)}$ via $\frac{\partial G^{(0)}}{\partial h_i^{(0)}}=0$

$$\Rightarrow 0 = \tanh\left(\beta h_i^{(0)}\right) + m_i \tag{VI.13}$$

Definition von $h_i^{(0)}(m_i)$ folgt hieraus:

$$\beta h_i^{(0)} = \operatorname{arctanh}(-m_i) = \frac{1}{2}\ln(1-m_i) - \frac{1}{2}\ln(1+m_i).$$

Einsetzen:

$$\ln \cosh \arctan(m) = -\frac{1}{2} \log(1 - m^2) = -\frac{1}{2} \log(1 - m) - \frac{1}{2} \log(1 + m),$$

da

$$\operatorname{arctanh}(m) = \frac{1}{2} \ln \frac{1+m}{1-m}; \quad \cosh \operatorname{arctanh}(m) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1+m}{1-m}} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1-m}{1+m}} = \frac{1}{\sqrt{1-m^2}}.$$

$$\Rightarrow \quad G^{(0)} = -\beta^{-1} N \ln 2 + \beta^{-1} \sum_{i=1}^{N} \left[\log(1-m_i) \frac{m_i - 1}{2} - \log(1+m_i) \frac{m_i + 1}{2} \right]$$

$$\Rightarrow \quad \left[G^{(0)} = \frac{\beta^{-1}}{2} \sum_{i=1}^{N} \left[(1+m_i) \ln \frac{1}{2} (1+m_i) + (1-m_i) \ln \frac{1}{2} (1-m_i) \right] \right] \quad (VI.14)$$

2) Lineare Ordnung:

$$G^{(1)} = \left. \frac{\partial G_{\alpha}}{\partial \alpha} \right|_{\alpha=0} \stackrel{(\text{VI.11})}{=} \langle K \rangle_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \left< \sigma_i \sigma_j \right>_0 N_0$$

Korrelationsfunktionen in der freien Theorie:

$$\langle \sigma_i \rangle_0 = -\beta^{-1} Z_0^{-1} \frac{\partial}{\partial h_i^{(0)}} Z_0 = -\tanh\left(\beta h_i^{(0)}\right) = m_i,$$

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle_{0,i \neq j} = (-\beta^{-1})^2 Z_0^{-1} \frac{\partial}{\partial h_i^{(0)}} \frac{\partial}{\partial h_j^{(0)}} Z_0 = \tanh\left(\beta h_i^{(0)}\right) \tanh\left(\beta h_j^{(0)}\right) = m_i m_j,$$

$$\langle (\sigma_i)^2 \rangle_0 = \langle 1 \rangle_0 = 1$$

$$\Rightarrow \boxed{G^{(1)} = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} m_i m_j}$$
(VI.15)

Das heißt in linearer Approximation finden wir:

$$G_{\alpha} \approx \frac{\beta^{-1}}{2} \sum_{i=1}^{N} \left[(1+m_i) \ln \frac{1}{2} (1+m_i) + (1-m_i) \ln \frac{1}{2} (1-m_i) \right] - \frac{\alpha}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} m_i m_j + \mathcal{O}(\alpha^2)$$
(VI.16)

Hieraus lässt sich nun die Magnetisierung m_i als Funktion des äußeren Feldes und Temperatur bestimmen:

$$h_i^{(\alpha)} = \frac{\partial G_\alpha}{\partial m_i} = \frac{\beta^{-1}}{2} \ln \frac{1+m_i}{1-m_i} - \alpha \sum_{j \neq i} J_{ij} J_{ij} m_j.$$

 $\label{eq:systeme:} \mbox{Für homogene Systeme:} \quad h_i^{(\alpha)} = h^{(\alpha)}, \quad m_i = m, \quad \alpha = 1,$

$$\Rightarrow h^{(\alpha)} = -m \underbrace{\sum_{j=1}^{N} J(i-j)}_{\tilde{l}} + \frac{kT}{2} \ln \frac{1+m}{1-m}.$$

Dies ist die Mean-Field Relation von zuvor, vergl. (VI.5).

Somit sehen wir, dass die Plefka-Entwicklung bis zur linearen Ordnung identisch zur Mean-Field-Theorie ist. Geht man in höhere Ordnungen, so kann man systematisch Korrekturen zur Mean-Field-Theorie berechnen.

3) Quadratische Ordnung: Erste Korrektur zur Mean-Field-Theorie, der sog. Onsager Term.

$$G^{(2)} = \left. \frac{\partial^2 G_{\alpha}}{\partial \alpha^2} \right|_{\alpha=0} = \frac{\partial}{\partial \alpha} \left\langle K \right\rangle_{\alpha} = \operatorname{Sp}\left(\left. K \frac{\partial}{\partial \alpha} \rho_{\alpha} \right|_{\alpha=0} \right).$$

Nun ist

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \rho_{\alpha} = \left(-\beta K - \beta \sum_{i} \frac{\partial h_{i}^{(\alpha)}}{\partial \alpha} \sigma_{i}\right) \rho_{\alpha} - \rho_{\alpha} Z_{\alpha}^{-1} \frac{\partial}{\partial \alpha} Z_{\alpha};$$

$$Z_{\alpha}^{-1} \frac{\partial}{\partial \alpha} Z_{\alpha} = -\beta \langle K \rangle_{\alpha} - \beta \sum_{i} \frac{\partial h_{i}^{(\alpha)}}{\partial \alpha} \langle \sigma_{i} \rangle;$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial \alpha} \rho_{\alpha} = -\beta \left(K - \langle K \rangle_{\alpha} + \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial h_{i}^{(\alpha)}}{\partial \alpha} (\sigma_{i} - m_{i})\right) \rho_{\alpha}$$

$$\Rightarrow \boxed{G^{(2)} = -\beta \langle K \mathcal{U}_{0} \rangle_{0}} \qquad (VI.17)$$

 mit

$$\mathcal{U}_{\alpha} \coloneqq K - \langle K \rangle_{\alpha} + \sum_{i} \frac{\partial h_{i}^{(\alpha)}}{\partial \alpha} (\sigma_{i} - m_{i}).$$

Maxwell-Relation

$$\frac{\partial h_i^{(0)}}{\partial \alpha} = \left. \frac{\partial^2 G_\alpha}{\partial \alpha \partial m_i} \right|_{\alpha=0} = -\sum_{l=1, l \neq i}^N J_{il} m_l$$

 Somit

$$\Rightarrow \quad \mathcal{U}_0 = K - \langle K \rangle_0 - \sum_{i \neq j} J_{ij} (\sigma_i - m_i) m_j$$
$$= -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} (\sigma_i \sigma_j - m_i m_j - (\sigma_i - m_i) m_j - m_i (\sigma_j - m_j))$$
$$= -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} (\sigma_i - m_i) (\sigma_j - m_j).$$

Es gilt $\langle \mathcal{U}_0 \rangle_0 = 0.$

Zur Berechnung von (VI.17) benötigen wir die Korrelationsfunktion, $\underline{k \neq l}$.

$$\langle \sigma_k \sigma_l \mathcal{U}_0 \rangle_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq l} J_{ij} \langle \sigma_k \sigma_l (\sigma_i - m_i) (\sigma_j - m_j) \rangle_0.$$
(VI.18)

Aus $\langle \sigma_i \rangle_0 = m_i, \langle \sigma_i - m_i \rangle_0 = 0$ und $\langle \sigma_i^2 \rangle_0 = 1$ folgt

$$\langle \sigma_k \sigma_l \mathcal{U}_0 \rangle_0 = -\frac{1}{2} (J_{kl} + J_{lk}) \langle \sigma_k (\sigma_k - m_k) \rangle_0 \langle \sigma_l (\sigma_l - m_l) \rangle_0$$

= $-J_{kl} \langle 1 - m_k \sigma_k \rangle_0 \langle 1 - m_l \sigma_l \rangle_0$
= $-J_{kl} (1 - m_k^2) (1 - m_l^2).$

Und somit

$$\langle K\mathcal{U}_0\rangle_0 = -\frac{1}{2}\sum_{k\neq l} \langle \sigma_k \sigma_l \,\mathcal{U}_0\rangle_0 = \frac{1}{4}\sum_{k\neq l} J_{kl}^2 (1-m_k^2) (1-m_l^2)$$

Somit haben wir den quadratischen Term gefunden!

$$G^{(2)} = -\frac{\beta}{4} \sum_{i \neq j} J_{ij}^2 \left(1 - m_i^2\right) \left(1 - m_j^2\right)$$
(VI.19)

D.h. in quadratischer Approximation ergibt sich die Gibbs'sche freie Energie des Ising-Modells zu:

$$G_{\alpha} \approx \frac{\beta^{-1}}{2} \sum_{i=1}^{N} \left[(1+m_i) \ln \frac{1+m_i}{2} + (1-m_i) \ln \frac{1-m_i}{2} \right] - \frac{\alpha}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} m_i m_j - \frac{\beta \alpha^2}{4} \sum_{i \neq j} J_{ij}^2 (1-m_i^2) (1-m_j^2) + \mathcal{O}(\alpha^3)$$
(VI.20)

Dies führt auf Korrektur der h-m Relation:

$$h_{i} = \frac{\partial G_{\alpha \approx 1}}{\partial m_{i}} = \frac{\beta^{-1}}{2} \ln \frac{1+m_{i}}{1-m_{i}} - \sum_{j=1, j \neq i}^{N} J_{ij} \left[m_{j} - \beta J_{ij} m_{i} \left(1 - m_{j}^{2} \right) \right]$$
(VI.21)

Der letzte Term in der Summe ist der Onsager-Term.

Wir sehen, dass die Plefka-Entwicklung effektiv eine Entwicklung in der Austauschwechselwirkung J_{ij} ist.

4) Dritte Ordnung: (ohne Herleitung)

$$G^{(3)} = -\frac{\beta^2}{3} \sum_{i \neq j} J_{ij}^3 (1 - m_i^2) m_j (1 - m_j^2) - \frac{\beta^2}{2} \sum_{i \neq j \neq k} J_{ij} J_{jk} J_{ki} (1 - m_i^2) (1 - m_j^2) (1 - m_k^2)$$

D.h. wir sehen, dass für $J_{ij} \sim 1/N \pmod{(\infty\text{-range})}$ ist $G^{(0)} + G^{(1)}$ exakt! Anwendung der Entwicklung insbesondere für sog. Spin-Glässer relevant. Hier geht man von zufallsverteilten J_{ij} mit $\overline{J_{ij}} = 0$ und $\overline{J_{ij}^2} \sim N^{-2}$ aus. Dann ist $G^{(1)} = 0$ und $G^{(0)} + G^{(2)}$ exakt im großen N Limes und der Onsager Term von zentraler Bedeutung.

VII Phasenübergänge

Theorie der Phasenübergänge ist eines der wichtigsten Anwendungsgebiete der statistischen Physik. Wir haben die Modellierung von Phasenübergängen beim van-der-Waals Gas und in der Mean-Field Theorie des Ising Modells kennengelernt.

VII.1 Begriffe

Phase:

Mögliche Zustandsform eines makroskopischen Systems im thermischen Gleichgewicht. Ein "Stoff" kann je nach äußeren Bedingungen im unterschiedlichen <u>Phasen</u> existieren.

Phasen lassen sich voneinander abgrenzen durch unterschiedliche Werte von makroskopischen Observablen.

Beispiele:

- i) Dichte: Gas, Flüssigkeit, Festkörper.
- ii) Magnetisierung: Paramagnetismus, Ferromagnetismus, Antiferromagnetismus.
- iii) Elektrische Leitfähigkeit: Isolator, Metall, Supraleiter.
- iv) Kristallstruktur.

Es existieren <u>kritische Bereiche</u>, in denen Änderungen thermodynamischer Variablen wie Temperatur T, Druck P, Magnetfeld **H** Phasenübergänge verursachen.



Abbildung VII.1: Beispiel: Phasendiagramm des Wassers (H₂O)

VII Phasenübergänge

Im Bereich eines Phasenübergangs können zwei oder mehr Phasen miteinander im Gleichgewicht koexistieren.

Gibb'sche Phasenregel (aus der Thermodynamik)

Zusammengesetztes System, das aus α Komponenten besteht und in π koexistierenden Phasen vorliegt.

Geschlossenes System (N = const.): Zahl unabhängiger Variablen:

$$f = 2 + \alpha - \pi$$

Am Beispiel des H₂O ($\alpha = 1$):

 $\begin{array}{ll} \underline{\text{Tripelpunkt}}: \ \alpha = 1, & \pi = 3, & f = 0.\\ \\ \underline{\text{Schmelzkurve}}: \ \alpha = 1, & \pi = 2, & f = 1.\\ \\ \underline{\text{Verdampfungskurve}}: \ \alpha = 1, & \pi = 2, & f = 1.\\ \\ \underline{\text{Verdampfungskurve}}: \ \alpha = 1, & \pi = 2, & f = 1.\\ \end{array}$

Phasenübergang erster Ordnung

Experimentell werden verschiedene Typen von Phasenübergängen beobachtet. <u>Ehrenfest'sche Klassifikation</u> (1933):

Phasenübergang *n*-ter Ordnung:

Freie Enthalpie G(T, P) bzw. freie Energie beim Magneten $F(T, \mathbf{H})$ weist am Übergangspunkt eine Unstetigkeit der *n*-ten Ableitung nach den natürlichen Variablen T und P bzw. T und \mathbf{H} auf.

Phasenübergang erster Ordnung:

i) Maxwell Konstruktion beim realen Gas:


Das Potential ist stetig. Die ersten Ableitungen des Potentials G(T, P) sind unstetig.

In der freien Energie ist der Phasenübergang erster Ordnung durch lineares Teilstück zu erkennen:



ii) Maxwell Konstruktion beim Isingmagneten (Kapitel VI)



Phasenübergange zweiter Ordnung

Sind kontinuierlich. Unstetigkeiten treten in den "Response" Funktionen auf: Diese sind die zweiten Ableitungen von F und G:

Wärmekapazität:

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V,$$
$$C_m = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_m = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_m.$$

Kompressibilität:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T$$

Suszeptibilität:

$$\chi_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial H^2} \right)_T$$

<u>Generell:</u> Phasenübergänge manifestieren sich in nicht-analytischem Verhalten der thermodynamischen Potentiale. Dies ist nur im Grenzfall $N \to \infty$ möglich, wie wir sehen werden.

Ordnungsparameter

Definition VII.1.1 (ORDNUNGSPARAMETER). Makroskopische Variable, die nur für eine der beiden am Übergang beteiligten Phasen sinnvoll zu definieren oder von Null verschieden ist.

 $Phasen "ubergang \iff "Anderung" des Ordnungszustandes.$

Am Beispiel Ising-Modell im ferromagnetischen Fall.

$$F = U - TS.$$

F soll minimiert werden: Wettstreit zwischen U (\leftrightarrow Ausrichtung der Spins $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ für J > 0) und möglich große Entropie (\leftrightarrow Unordnung der Spins $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow$). Temperatur entscheidet, welche Seite gewinnt: min $\langle H \rangle$ oder max S.

Beispiele:

1) Gas-Flüssigkeit



Abkühlung entlang V_c :

$$n_c = \frac{N}{V_c}.$$

Unterhalb T_c zerfällt das System in zwei Phasen mit unterschiedlichen Teilchendichten

$$n_F = \frac{N_F}{V_F}, \qquad n_G = \frac{N_G}{V_G}$$

Ordnungsparameter: $\Delta n = n_F - n_G$.

2) Ferromagnet

Ordnungsparameter für Phasenübergang Ferro-Paramagnet ist die spontane Magnetisierung m_0 .

3) <u>Supraleiter</u>

Im supraleitenden Zustand entsteht eine Energielücke Δ im Ein-Elektronen-Anregungsspektrum

$$E(\mathbf{k}) = \sqrt{[\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu]^2 + \Delta}.$$

$$\varepsilon(\mathbf{k}): \text{Ein-Teilchen-Energie}, \qquad \mu: \text{ chemisches Potential}, \qquad \Delta: \text{Lückenparameter}.$$

Oberhalb T_c ist $\Delta = 0$ und das Material verhält sich normalleitend.

[Allgemein bezeichnen wir den Ordnungsparameter mit Φ]

Tieftemperaturphase $(T < T_c)$ besitzt im Allgemeinen geringere Symmetrie als die Hochtemperaturphase: Phasenübergang geht mit einer Symmetriebrechung über:

Flüssigkeit [Translationsinvarianz]	\longrightarrow	Kristall
		[nur diskrete Translationsinvarianz, Auszeichnung von Achsen]
$\underline{\text{Paramagnet}} [\text{Rotationsinvarianz}]$	\longrightarrow	Ferromagnet [Eine Raumrichtung ist ausgezeichnet]

VII.2 Kritische Fluktuationen

Definition VII.2.1. Korrelationsfunktion der physikalischen Observablen Φ

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \phi(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}')\rangle - \langle \phi(\mathbf{r})\rangle \langle \phi(\mathbf{r}')\rangle$$
(VII.1)

wobei $\phi(\mathbf{r})$ die Dichte von Φ ist: $\Phi = \int d^3 r \, \phi(\mathbf{r})$.

Beispiele:

i) Dichte Korrelation:

 $\phi(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$ (Teilchendichte), $\Phi = N$ (Teilchenzahl).

ii) Spin Korrelation (am Beispiel Ising-Spins σ_i):

 $\phi(\mathbf{r}) \rightarrow \sigma_i$ lokale Spins, $\Phi = m = \sum_i \sigma_i$ magnetisches Gesamtmoment, $g_{ij} = \langle \sigma_i \sigma_j \rangle - \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle$ Spin-Korrelationsfunktion.

Für große Abstände nehmen Korrelationsfunktionen typischerweise ein asymptotisch exponentielles Verhalten an:

$$g(\mathbf{r},\mathbf{r}') \stackrel{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\to\infty}{=} \frac{C_0}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^{\Delta\phi/2}} \exp\left[-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}{\xi(T)}\right]$$
(VII.2)

Exponent $\Delta \phi$ abhängig von Φ .

Korrelationslänge: $\xi(T)$. Die Korrelationslänge ist Maß für die Reichweite der Korrelation. $\overline{\lim_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\to\infty} g(\mathbf{r},\mathbf{r}')} \to 0 \to$ weit entfernte Teilchen "wissen nichts voneinander"

Zusammenhang Suszeptibilität χ_T und Spinkorrelationsfunktion

Zustandssumme des Isingmodells (nächste Nachbarwechselwirkung):

$$Z(T,h) = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp\left[-\beta\left(-J\sum_{\langle ij\rangle}\sigma_i\sigma_j - h\sum_i\sigma_i\right)\right],$$

$$m = \left\langle\sum_i\sigma_i\right\rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial h}\ln Z(T,h) \quad \text{Magnetisierung,}$$

$$\chi_T = \frac{\partial m}{\partial h} = \frac{\partial}{\partial h}\left\langle\sum_i\sigma_i\right\rangle = \frac{\partial}{\partial h}\frac{1}{Z}\sum_{\{\sigma_i\}}\sum_i\sigma_i e^{-\beta\mathcal{H}}$$

$$= \left(\left\langle\left(\sum_i\sigma_i\right)\left(\sum_j\sigma_j\right)\right\rangle - m^2\right)\beta = \beta\sum_{i,j}g_{ij}.$$

$$\Rightarrow \left| \chi_T = \beta \sum_{i,j} g_{ij} \right| \qquad "Fluktuations-Dissipations-Theorem"$$

Bemerkungen

i) Wegen $-1 \leq \langle \sigma_i \sigma_j \rangle \leq +1$ ist $-2 \leq g_{ij} \leq 2$ d.h. $|\chi_T| \leq \beta \cdot 2^{2N}$, dennoch divergiert χ_T bei Phasenübergängen zweiter Ordnung bei Annäherung am kritischen Punkt $\chi_T \xrightarrow[T \to T_c]{T_c} \infty$ in der MFT.

Nur möglich aufgrund thermodynamischen Limes $N \to \infty, V \to \infty, N/V = \text{const.}$

ii) Aus (VII.2) folgt ein bedeutendes Merkmal für <u>Phasenübergänge zweiter Ordnung</u> (kontinuierliche Phasenübergänge):

$$\xi(T) \xrightarrow[T \to T_c]{\infty} \infty$$

Korrelationslänge divergiert im kritischen Bereich.

- iii) Wenn $\xi(T \sim T_c) \gg \Lambda$ mit Λ : Längenskala der mikroskopischen Wechselwirkung (etwa Gitterkonstante a) \Rightarrow <u>Kritische Phänomene</u>.
 - <u>Universalität</u>: Physikalische Eigenschaften unterschiedlichster Systeme zeigen völlig analoge Gesetzmäßigkeiten am kritischen Punkt \Rightarrow Details der lokalen Wechselwirkung werden unwichtig.

• <u>Kritische Fluktuationen</u>: Fluktuationen von Systemobservablen erreichen makroskopische Dimension, sonst in der Regel von einigen Å.

VII.3 Kritische Exponenten

Phasenübergänge zweiter Ordnung haben stetige Ordnungsparameter Φ . Physikalische Größen zeigen Potenzgesetze in $(T - T_c)$ mit kritischen Exponenten, vergleiche Kap. V und VI:

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

Typisches Verhalten einer physikalischen Größe F am kritischen Bereich:

$$F(\varepsilon) = a\varepsilon^y (1 + b\varepsilon^x + \dots), \quad x > 0, \quad y \in \mathbb{R}.$$

Wir schreiben dann $F(\varepsilon) \sim \varepsilon^y$, y: kritischer Exponent, ist im Allgemeinen wegabhängig. h bezeichnet allgemein ein äußeres Feld.

Ordnungsparameter: β

$$\Phi \sim (-\varepsilon)^{\beta}, \qquad (T < T_c, \quad h = 0).$$

Soll von Null verschieden sein nur für $T < T_c$.

Wärmekapazitäten: α, α'

$$C_V \sim \begin{cases} (-\varepsilon)^{-\alpha'}, & T < T_c; \\ \varepsilon^{-\alpha}, & T > T_c. \end{cases} \qquad C_h \sim \begin{cases} (-\varepsilon)^{-\alpha'}, & T < T_c, & h = 0; \\ \varepsilon^{-\alpha}, & T > T_c, & h = 0. \end{cases}$$

Suszeptibilitäten: γ,γ'

$$\kappa_T \sim \begin{cases} (-\varepsilon)^{-\gamma'}, & T < T_c, & (h=0); \\ \varepsilon^{-\gamma}, & T > T_c, & (h=0). \end{cases}$$

<u>Kritische Isotherme</u>: δ bei $T = T_c$,

Magnet:
$$h \sim m^{\delta}$$
, reales Gas: $P - P_c \sim (\rho - \rho_c)^{\delta}$.

Korrelationslänge: ν, ν'

$$\xi(T) \sim \begin{cases} (-\varepsilon)^{-\nu'}, & T < T_c, & (h=0); \\ \varepsilon^{-\nu}, & T > T_c, & (h=0). \end{cases}$$

<u>Korrelationsfunktion</u>: η (Potenzgesetz!), d: Dimension des Systems,

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \approx \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{d-2+\eta}}, \quad \text{bei} \quad T = T_c \quad (P = P_c, h = 0).$$

Kritische Exponenten $\alpha, \alpha', \beta, \beta', \gamma, \gamma', \nu, \nu'$ alle positiv!

Bei kurzreichweitigen Wechselwirkungen $(r^{-(d+2+x)} \text{ und } x > 0)$ treten <u>Universalitätsklassen</u> von kritischen Exponenten auf, die nur von

i) Dimension d des Systems

ii) Symmetrie des Ordnungsparameters (Anzahl der Komponenten bei Vektoren, oder bestimmte Kristallsymmetrien)

abhängen.

	$\alpha = \alpha'$	β	$\gamma = \gamma'$	δ	$\nu = \nu'$	η	
Mean Field, klass. Theorie (Landau)	0 (Sprung)	1/4	1	3	1/4	0	Exakt
d = 2ISING	0 (logarithmisch)	1/8	1,75	1,5	1	1/4	Exakt
d = 3 Ising	0,11	0,325	0,124	4,82	0,63	0,03	Approximativ
d = 3 Heisenberg	?	0,365	1,39	4,80	0,705	0,034	Approximativ

Tabelle VII.1: Abhängigkeit von Gitterdimension und Spindimension

VII.4 Skalengesetze

Wir wollen nun aufzeigen, welche Beziehungen zwischen kritischen Exponenten bestehen: Diese sind nicht unabhängig voneinander!

Am Beispiel des Ising-Modells: Kadanoff-Konstruktion.

<u>Idee</u>: Am kritischen Punkt gilt $\xi(T) \to \infty$, d.h. das System sollte sich unter einer Skalentransformation homogen verändern: Freie Energie F(T, h),

$$\overline{F(\lambda^{a_{\varepsilon}}\varepsilon,\lambda^{a_{n}}h) = \lambda F(\varepsilon,h)} \qquad \varepsilon = \frac{T-T_{c}}{T},$$
(VII.3)

mit geeigneten $a_{\varepsilon}, a_n \in \mathbb{R}, \lambda$: Skalenparameter.

Kadanoff-Konstruktion

"Vergrößerung des Systems" $a \ll La \ll \xi(T_c)$

×	0	×	×	×	×	×	0	×	$\times \hat{=} \sigma = +1$
×	×	0	0	×	0	×	0	0	$\circ \hat{=} \sigma = -1$
0	0	×	×	×	×	×	0	×	
×	×	0	0	0	×	×	0	×	\neg \neg a : Gitterkonstante
0	0	0	0	0	0	×	0	×	$\begin{bmatrix} a \\ - \end{bmatrix} La$ L: Skalenfaktor
0	0	0	0	×	×	0	×	×	

Aufteilung des Spingitters in Blöcke mit je L^d Einzelspins.

Block α ($\alpha = 1, 2, ..., A = N/L^d$). Blockspin $\hat{\sigma}_{\alpha} = \sum_{i \in \alpha} \sigma_i, \quad \hat{\sigma}_{\alpha} \in [-L^d, L^d].$

Am kritischen Punkt kommt es zu Domänenbildung, d.h. innerhalb einer Domäne (eines Clusters) werden die Blockspin nur zwei Einstellmöglichkeiten haben

$$\hat{\sigma}_{\alpha} \underset{T \sim T_{\alpha}}{\approx} \pm L^{d}.$$

Das heißt im kritischen Bereich verhalten sich Blockspins wie elementare Spins.

Blockspins: Wiederum Ising-Modell mit neuen Kopplungskonstanten:

$$\hat{\beta}\hat{\mathcal{H}} = -\hat{j}\sum_{\alpha,\beta}\hat{\sigma}_{\alpha}\hat{\sigma}_{\beta} - \hat{h}\sum_{\alpha}\hat{\sigma}_{\alpha}$$

 $\label{eq:D.h.} {\rm D.h.}~j \rightarrow \hat{j}, \quad h \rightarrow \hat{h}, \quad \varepsilon \rightarrow \hat{\varepsilon}.$

Aufgrund der Extensitivität der freien Energie erwarten wir für die freie Energie pro Block

$$f(\hat{\varepsilon}, \hat{h}) = L^d f(\varepsilon, h)$$
(VII.4)

<u>Ansatz</u>: $\hat{\varepsilon} = a(L)\varepsilon$, $\hat{h} = b(L)h$.

Hintereinanderausführung zweier Blocktransformationen zeigt, dass a(L) und b(L) Potenzfunktionen sein müssen:

$$(L_1L_2)^d f(\varepsilon, h) = L_1^d f(a(L_2)\varepsilon, b(L_2)h)$$

= $f(a(L_1)a(L_2)\varepsilon, b(L_1)b(L_2)h)$
 $\stackrel{!}{=} f(a(L_1L_2)\varepsilon, b(L_1L_2)h),$
 $\Rightarrow \quad a(L_1)a(L_2) = a(L_1L_2) \Rightarrow \quad a(L) = L^x,$
 $b(L_1)b(L_2) = b(L_1L_2) \Rightarrow \quad b(L) = L^y.$

Somit $f(L^x \varepsilon, L^y h) = L^d f(\varepsilon, h)$ bzw. mit $\lambda = L^d$ folgt die Skalenhypothese (VII.3)

$$\Rightarrow f(\lambda^{x/d}\varepsilon, \lambda^{y/d}h) = \lambda f(\varepsilon, h)$$
(VII.5)

Bis auf Einschränkung ist λ frei wählbar,

$$1 \ll L = \lambda^{1/d} \ll \frac{\xi}{a} \xrightarrow[T \to T_c]{\infty} \infty.$$

Man spricht von einer verallgemeinerten Homogenität in der Skalierung.

Konsequenzen aus (VII.5) für kritische Exponenten

• Spontane Magnetisierung: β

Ableitung von (VII.5) nach h mit $m = -\left(\frac{\partial f}{\partial h}\right)$

$$\lambda^{y/d} m(\lambda^{x/d}\varepsilon, \lambda^{y/d}h) = \lambda m(\varepsilon, h).$$
(VII.6)

Spontane Magnetisierung m_s beim Nullfeld h = 0,

$$\Rightarrow \quad \lambda^{y/d} m_s(\lambda^{x/d}\varepsilon, 0) = \lambda m(\varepsilon, 0).$$

$$\underline{\text{Wahl}:} \quad \lambda = (-\varepsilon)^{-d/x} \Rightarrow \varepsilon^{-y/x} m_s(-1, 0) = \varepsilon^{-d/x} m(-\varepsilon, 0),$$

$$\Rightarrow m(-\varepsilon, 0) \sim \varepsilon^{(d-y)/x}.$$

$$\Rightarrow \boxed{\beta = \frac{d-y}{x}}$$

• Kritische Isotherme: δ

Start bei (VII.6) für $\varepsilon = 0$ und Wahl $\lambda = h^{-d/y}$,

$$\Rightarrow h^{-1}m(0,1) = h^{-d/y}m(0,h),$$

$$\Rightarrow m(0,h) \sim h^{(d-y)/y} \Rightarrow h \sim m(0,h)^{y/(d-y)},$$

$$\Rightarrow \boxed{\delta = \frac{y}{d-y}}$$

• Suszeptibilität: γ,γ'

 $\chi_T = \left(\frac{\partial m}{\partial h}\right)_T,$ noch malige Ableitung von (VII.6) nach h:

$$\lambda^{2y/d}\chi_T(\lambda^{x/d}\varepsilon,\lambda^{y/d}h) = \lambda\chi_T(\varepsilon,h).$$

Im Nullfeld h = 0 und Wahl $\lambda = (\pm \varepsilon)^{-d/x}$

$$\Rightarrow \quad \chi_T(\varepsilon, 0) \sim (\pm \varepsilon)^{-(2y-d)/x},$$
$$\Rightarrow \boxed{\gamma = \gamma' = \frac{2y-d}{x}}$$

Wärmekapazität: α, α'

Analoge Überlegungen^{*} über zweimalige Ableitung von (VII.5) nach ε liefert:

$$C_h(\varepsilon, 0) \sim (\pm \varepsilon)^{-(2x-d)/x}$$

 $\Rightarrow \boxed{\alpha = \alpha' = \frac{2x-d}{x}}$

D.h. die kritischen Exponenten $\alpha, \alpha', \beta, \gamma, \gamma', \delta$ sind nicht unabhängig voneinander, sondern hängen nur von zwei freien Variablen x und y ab.

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline \mathbf{Skalengesetze} & \alpha = \alpha'; \quad \gamma = \gamma', \\ \hline \alpha + 2\beta + \gamma = 2; & \alpha + \beta(1+\delta) = 2; & [\gamma = \beta(\delta - 1)]. \\ \hline & \text{redundant} \end{array}$$
(VII.7)

 $\begin{array}{l} {}^{*}C_{h} = -T\left(\frac{\partial^{2}F}{\partial T^{2}}\right)_{h}, \\ \\ \lambda^{2x/d}C_{h}(\lambda^{x/d}\varepsilon, 0) = \lambda C_{h}(\varepsilon, 0), \quad \lambda = (\pm\varepsilon)^{-d/x} \quad \Rightarrow \quad C_{h}(\varepsilon, 0) \sim (\pm\varepsilon)^{-(2x-d)/x}. \end{array}$

Korrelationsfunktion

Wendet man die Blockspintransformation auf die Spinkorrelationsfunktion $g_{ij} = \langle \sigma_i \sigma_j \rangle - \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle$ an, zeigt sich, dass auch $g_{ij}(r, \varepsilon)$, $(r = \frac{\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j}{a}$ Abstand), eine verallgemeinerte homogene Funktion ist:

$$g_{ij}(\lambda^{a_r}r,\lambda^{a_\varepsilon}\varepsilon) = \lambda g_{ij}(r,\varepsilon)$$

 mit

$$a_r = \frac{1}{2(y-d)}, \qquad a_\varepsilon = -\frac{x}{2(y-d)}$$

Hieraus folgert man:

$$\xi(\varepsilon) \sim (\pm \varepsilon)^{1/y} \Rightarrow \boxed{\nu = \nu' = \frac{1}{y}}$$

und

$$d - 2 + \eta = \frac{2\beta}{\nu}$$

Damit werden Skalengesetze (VII.7) um zwei Gleichungen

$$\gamma = (2 - \eta)\nu; \qquad \alpha = 2 - d\nu$$
 (VII.8)

erweitert. D.h. von neun kritischen Exponenten $\alpha, \alpha', \beta, \gamma, \gamma', \delta, \nu, \nu', \eta$ sind nur <u>zwei</u> unabhängig!

VII.5 Landau-Theorie

Phänomenologisches Modell zur Beschreibung kontinuierlicher (zweiter Ordnung) Phasenübergänge. <u>Ausgangspunkt</u>: Abhängigkeit der freien Energie $F(\Phi)$ vom Wert des Ordnungsparameters Φ , betrachten Differenzen zum ungeordneten Zustand:

$$f(\Phi) \coloneqq \frac{F(\Phi) - F(0)}{V}, \quad \Phi: \text{ Ordnungsparameter.}$$

Verhalten im kritischen Bereich:

$$\Phi = \int d^3x \,\varphi(x) = \begin{cases} 0, & \text{für } T > T_c; \\ \neq 0, & \text{für } T < T_c. \end{cases}$$

 $\varphi(x)$: Dichte des Ordnungsparameters (z.B. lokale Magnetisierung $\mathbf{M}(\mathbf{x})$ beim Ferromagneten).

Da $\varphi({\bf r}) \to 0$ für $T \to T_c$: Potenzreihenentwicklung der freien Energie bei $T \sim T_c$:

$$F(T,\varphi) = \int d^3x \left[f_0(\mathbf{x}) + h(\mathbf{x})\varphi(\mathbf{x}) + a(T)\varphi^2(\mathbf{x}) + b(T)\varphi^4(\mathbf{x}) + c(T)\left(\vec{\nabla}\varphi(\mathbf{x})\right)^2 + \dots \right] \quad (\text{VII.9})$$

 $h(\mathbf{x})$: externes Feld.

Aus Symmetriegründen $\varphi\to-\varphi$ keine ungeraden Potenzen von φ jenseits der Kopplung an externes Feld.

Spezialfall: $\varphi(\mathbf{x})$ und $h(\mathbf{x})$ ortsunabhängig, dann ist $\Phi = V \varphi$ und

$$\Rightarrow \quad F(T,\Phi) = F(T,\Phi=0) - h\Phi + \frac{1}{V}a(T)\Phi^2 + \frac{1}{V^3}b(T)\Phi^4.$$

Bei verschwindenden externen Feld h = 0 muss das Minimum von $F(T, \Phi)$ ($\hat{=}$ Gleichgewichtswert) bei $\Phi = 0$ ($T > T_c$) bzw. $\Phi \neq 0$ ($T < T_c$) liegen:



Somit:

$$\begin{split} \left(\frac{\partial F}{\partial \Phi}\right)_{T,h=0} &= 0 = \frac{2}{V}a(T)\Phi + \frac{4}{V^3}b(T)\Phi^3,\\ \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \Phi^2}\right)_{T,h=0,\Phi=0} &= \frac{2}{V}a(T) \begin{cases} > 0, \quad \text{für } T > T_c;\\ < 0, \quad \text{für } T < T_c. \end{cases} \end{split}$$

D.h. a(T) hat Vorzeichenwechsel bei $T = T_c$, <u>Ansatz</u>:

$$a(T) = a_0(T - T_c)$$

<u>Minimum</u>: $(\Phi_0(T) \text{ ist stetig})$

$$\Phi_0(T) = \begin{cases} 0, & \text{für } T > T_c; \\ \pm \sqrt{-V^2 \frac{a_0(T - T_c)}{2b(T)}}, & \text{für } T < T_c. \end{cases}$$

Wobei $a(T) + \frac{6}{V^2}b(T)\Phi_0^2 > 0$ erfüllt ist.

Setzt man weiterhin an: $b(T) = b_0 = \text{const.} > 0$, so folgt:

$$\boxed{\Phi_0 \sim (T - T_c)^{1/2}} \Rightarrow \qquad \text{kritischer Exponent:} \quad \beta = \frac{1}{2}$$

Wärmekapazität:

$$\begin{split} C_{h=0} &= -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{h=0}. \\ F(T, \Phi_0(T)) &= \begin{cases} F_0, & T > T_c; \\ F_0 + \frac{1}{V} a(T) \Phi_0^2 + \frac{1}{V^3} b \Phi_0^4 \\ &= F_0 - V \frac{a^2(T)}{2b_0} + V \frac{a^2(T)}{4b_0} = F_0 - V \frac{a^2(T)}{4b_0}, & T < T_c. \end{cases} \\ \Rightarrow & \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{h=0} = \begin{cases} \frac{\partial^2 F_0}{\partial T^2}, & T > T_c; \\ \frac{\partial^2 F_0}{\partial T^2} - \frac{V}{2b_0} a_0^2, & T < T_c. \end{cases} \\ \Rightarrow & C_h(T = T_c^-) = \begin{cases} C_{h=0}(T = T_c^+), & T > T_c; \\ C_{h=0}(T = T_c^+) - \frac{T_c V}{2b_0} a_0^2, & T < T_c. \end{cases} \end{split}$$

Sprung der Wärmekapazität bei $T \sim T_c:$



Kritische Isotherme:

Extremal bedingung für $h\neq 0:$

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial F}{\partial \phi} \end{pmatrix}_{T=T_c} = 0 = -h + \frac{2}{V} a(T_c) \Phi_0 + \frac{4}{V^3} b(T_c) \Phi_0^3,$$
(VII.10)
$$\Rightarrow \quad h = \frac{4}{V^3} b_0 \quad (T = T_c),$$
$$\Rightarrow \quad h \sim \phi^3 \quad \boxed{\delta = 3}$$

Isotherme Suszeptibilität:

Hierzu leitet man die Extremalbedingung (VII.10) nach h ab:

mit
$$\left(\frac{\partial \Phi_0}{\partial h}\right)_T = k^{-1}\chi_T \Rightarrow 1 = \frac{2a(T)}{kV}\chi_T + \frac{12b_0}{kV^3}\Phi_0^2\chi_T.$$

i) Nähern wir uns T_c in der Tieftemperaturphase, ist
 $\Phi_0^2=-V^2\frac{a(T)}{2b_0}$ einzusetzen:

$$T \to T_c^-: \qquad 1 = -\frac{4a(T)}{kV}\chi_T$$
$$\Rightarrow \boxed{\chi_T = \frac{kV}{4a_0}|T - T_c|^{-1}, \quad T \leq T_c}$$

ii) Nähern wir uns T_c aus der Hochtemperaturphase, so ist $\Phi_0=0$ zu setzen:

$$\chi_T = \frac{kV}{2a_0} |T - T_c|^{-1}, \quad T \ge T_c \qquad \text{und} \qquad \boxed{\gamma = \gamma' = 1}$$

Korrelationsfunktion:

Erlaubt man in (VII.9) auch ortsabhängige $\varphi(\mathbf{r})$, dann lassen sich Aussagen zur Korrelationslänge und Korrelationsfunktion machen.

Man findet:

$$\xi(T) \sim |T - T_c|^{-1/2}, \quad T \gtrless T_c \quad \Rightarrow \quad \boxed{\nu = \nu' = \frac{1}{2}}$$
$$g(r, r') \sim \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad \text{bei} \quad T = T_c \quad \Rightarrow \quad \boxed{d = 3, \quad \eta = 0}$$

Dies sind die kritischen Exponenten der "klassischen Theorie" nach Landau.

VII.6 Das eindimensionale Ising-Modell: exakte Lösung

Das Modell:

$$\mathcal{H} = -J\sum_{i=1}^{N}\sigma_i\sigma_{i+1} - h\sum_{i=1}^{N}\sigma_i \quad \sigma_i = \pm 1$$

mit periodischen Randbedingungen:

$$\sigma_{N+1} = \sigma_1.$$

Für die Zustandssumme interessiert uns die Kombination:

$$\beta \mathcal{H} = -j \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \sigma_{i+1} - b \sum_{i=1}^{N} \sigma_i$$

mit $j \coloneqq \beta J$ und $b \coloneqq \beta h$.

Kanonische Zustandssumme:

$$Z_N = \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \dots \sum_{\sigma_N} e^{-\beta \mathcal{H}}.$$

Berechnung mittels <u>Transfermatrix</u>:

$$T_{i,l} := \exp\left[j\sigma_i\sigma_l + \frac{b}{2}(\sigma_i + \sigma_l)\right]$$

<u>Bzw.</u>: In Matrixschreibweise:

$$\langle \sigma_i | \hat{T} | \sigma_l \rangle = \begin{pmatrix} e^{j+b} & e^{-j} \\ e^{-j} & e^{j-b} \end{pmatrix}$$



in der Basis $|\sigma_i\rangle = \{|+\rangle, |-\rangle\}.$

Insbesondere ist

$$T_{i,i+1} = \exp\left[j\sigma_i\sigma_{i+1} + \frac{b}{2}(\sigma_i + \sigma_{i+1})\right]$$

und wir können schreiben:

$$e^{-\beta\mathcal{H}} = T_{1,2}T_{2,3}T_{3,4}\dots T_{N-1,N}T_{N,1}$$

$$\Rightarrow \quad Z_N = \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \dots \sum_{\sigma_N} T_{1,2}T_{2,3}\dots T_{N,1}$$

$$= \sum_{\sigma_1} \dots \sum_{\sigma_N} \langle \sigma_1 | \hat{T} | \sigma_2 \rangle \langle \sigma_2 | \hat{T} | \sigma_3 \rangle \dots \langle \sigma_N | \hat{T} | \sigma_1 \rangle$$

$$= \sum_{\sigma_1} \langle \sigma_1 | \hat{T}^N | \sigma_1 \rangle = \operatorname{Sp}\left(\hat{T}^N\right).$$

Spur unabhängig von Basis:

$$\operatorname{Sp}\left(\hat{T}^{N}\right) = E_{+}^{N} + E_{-}^{N}, \quad \operatorname{mit} E_{\pm}: \operatorname{Eigenwerte \ von} T_{i,j}.$$
$$\det\left(\begin{array}{c} e^{j+b} - E & e^{-j} \\ e^{-j} & e^{j-b} - E \end{array}\right) = \left(e^{j+b} - E\right)\left(e^{j-b} - E\right) - e^{-2j} \stackrel{!}{=} 0$$
$$\Rightarrow \boxed{E_{\pm} = e^{j}\left[\cosh b \pm \sqrt{\cosh^{2}(b) - 2e^{-2j}\sinh(2j)}\right]}$$

Wegen $E_+ > E_-$ spielt für asymptotisch große Systeme (thermodynamischer Grenzfall) nur E_+ eine Rolle:

$$\lim_{N \to \infty} Z_N = E_+^N + E_-^N \approx E_+^N.$$

D.h. Zustandssumme des 1D-Ising-Modells $(N\gg1)$

$$Z_N = e^{Nj} \left[\cosh b + \sqrt{\cosh^2(b) - 2e^{-2j}\sinh(2j)} \right]^N$$
(VII.11)

Bei abgeschalteten äußerem Magnetfeld $\left(b=0\right)$ folgt:

$$E_{+}(b=0) = e^{j} \left[1 + \sqrt{1 - e^{-2j}(e^{2j} - e^{-2j})} \right] = e^{j} + e^{-j}$$

= 2 \cosh j.

 Somit

$$Z_N(b=0) = 2^N \cosh^N(j) \quad \text{für } N \gg 1.$$
(VII.12)

Thermodynamik des 1D-Ising-Modells

• Magnetisierung:
$$M = \frac{N}{\beta} \frac{1}{E_+} \frac{\partial E_+}{\partial h}$$

 $E_+ = e^{\beta J} \bigg[\cosh(\beta h) + \sqrt{\cosh^2(\beta h) - 2e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J)} \bigg],$

$$\begin{split} \frac{\partial E_{+}}{\partial h} &= \beta e^{\beta J} \left[\sinh(\beta h) + \frac{\sinh(\beta h) \cdot \cosh(\beta h)}{\sqrt{\cosh^{2}(\beta h) - 2e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J)}} \right] \\ &= \beta \frac{\sinh(\beta h)}{\sqrt{\cosh^{2}(\beta h) - 2e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J)}} E_{+}. \end{split}$$

$$\Rightarrow \boxed{M = N \frac{\sinh(\beta h)}{\sqrt{\cosh^{2}(\beta h) - 2e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J)}}}$$

 $\underline{\text{Plot}}$:



Für h = 0 ist $M = 0 \implies$ keine spontane Magnetisierung bei einer endlichen Temperatur T.



Modell für alle T > 0 paramagnetisch.

Lediglich für T = 0 ($\beta \to 0$) lässt sich ein Phasenübergang argumentieren. $M = \pm N$ für T = 0.

• Freie Energie:

Für h = 0 folgt für die freie Energie:

$$F = -kT \ln Z_N = -NkT \ln \left[2\cosh(\beta J)\right].$$

• Entropie:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk\{\ln\left[2\cosh(\beta J)\right] - \beta J\tanh(\beta J)\}.$$





• Wärmekapazität:



VII.7 Mikroskopische Theorie des Phasenübergangs

Phasenübergang \Leftrightarrow Singularität, Nicht-Analytizität oder Diskontinuität einer sonst analytischen thermodynamischen Funktion.

Von zentraler Bedeutung: thermodynamischer Limes:

$$\begin{cases} N \to \infty \\ V \to \infty \end{cases} \quad \text{mit} \quad n = \frac{N}{V} = \text{endl.} \end{cases}$$

- i) Gültigkeit der thermodynamischen Beziehungen (Zustandsgleichungen, intensive vs. extensive Größen)
- ii) Äquivalenz der verschiedenen statistischen Ensembles.
- iii) Auftreten von Phasenübergängen.

"Katastrophische" vs. stabile Potentiale

Frage: Existient Zustandssumme $Z_N(T, V)$ überhaupt im thermodynamischen Limes?

Klassische Diskussion:

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_{i}^{2}}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i\neq j} \varphi(\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{j}), \quad \text{Potential: } \varphi(|\mathbf{r}|).$$
$$\overline{Z_{N} = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int_{V} d^{3N} r \, e^{-\beta u(\{\mathbf{r}\})} \quad \text{mit} \quad u(\{\mathbf{r}\}) = \frac{1}{2} \sum_{i\neq j} \varphi(\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{j})} \quad (\text{VII.13})$$

i) Katastrophisches Potential:

Ein Potential ist katastrophisch, wenn selbst für endliches Volumen V die großkanonische Zustandssumme nicht existiert. Solche Potential haben keine Abstoßung zwischen Teilchen, Beispiel:



Für den Spezialfall eines "kleinen" Volumens $V=V_0=4\pi a^3/3$ lässt sich die Zustandssumme leicht berechnen:

$$Z_N(T, V_0) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V_0}{\lambda^3}\right)^N e^{\frac{1}{2}\beta u N(N-1)}.$$

da N(N-1)/2 Paarwechselwirkungen vorkommen. Der Integrand in (VII.13) ist positiv definit, deshalb gilt für $V > V_0$:

$$Z_N(T,V) \ge Z_N(T,V_0) \sim e^{\frac{\beta u}{2}N^2} \xrightarrow[N,V \to \infty]{\infty} \infty.$$

Die großkanonische Zustandssumme divergiert:

$$Z_{\rm GK}(T,V) \geqslant \sum_{N=0}^{\infty} \frac{Z^N}{N!} \left(\frac{V_0}{\lambda^3}\right)^N e^{\frac{1}{2}\beta u N(N-1)} = \infty$$

ii) <u>Stabile Potentiale</u>:

Stabilitätskriterium:

$$u(\{\mathbf{r}_i\}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \varphi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \ge -N \cdot B \quad \text{mit} \quad B = \text{const.} \quad \forall N, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N.$$

Dann gilt nämlich die Abschätzung

$$Z_N(T,V) = \frac{1}{\lambda^{3N}N!} \int_V d^{3N}r \, e^{-\beta u} \leqslant \frac{e^{\beta BN}}{\lambda^{3N}N!} \int_V d^{3N}r = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} e^{\beta B}\right)^N$$

und somit die Existenz der großkanonischen Zustandssumme

$$Z_{\rm GK} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T, V) \leqslant \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(z \frac{V}{\lambda^3} e^{\beta B} \right)^N = \exp\left(\frac{zV}{\lambda^3} e^{\beta B}\right) < \infty.$$

Entscheidendes Kriterium ist $Z_N \sim e^{\# \cdot N}$. <u>Beispiele für stabile Potent</u>iale:

a) Es gelte
$$\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N} \varphi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \ge 0$$
, $\forall N, \mathbf{r}_i \text{ und } \varphi(0) > 0$.

$$\Rightarrow \quad \frac{1}{2} \sum_{i,j} \varphi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \varphi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \frac{N}{2} \varphi(0) \ge 0$$

$$\Rightarrow \quad \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \varphi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \ge -\frac{N}{2} \varphi(0) \quad \Rightarrow \quad B = \frac{\varphi(0)}{2}.$$

b) Potentiale mit "hard core" Anteil und endlicher Reichweite b



In einem solchen Fall kann jedes klassisches Teilchen lediglich mit $n = b^3/a^3$ anderen Teilchen wechselwirken, da nur so viele in eine Kugel mit Volumen $4\pi b^3/3$ hineinpassen; jede Kugel hat eine harte Schale von Volumen $4\pi a^3/3$. Somit gilt dann:

$$\boxed{u(\{\mathbf{r}_i\}) \geqslant -N \cdot n \cdot u} \quad \Rightarrow \quad B = \frac{b^3}{a^3}u.$$

Unmöglichkeit eines Phasenübergangs in endlichen Systemen mit stabilen Potentialen

Für $\varphi(\mathbf{r})$ stabiles Potential existiert $Z_{\text{GK}}(T, V, z)$ für alle Werte der Fugazität:

$$Z_{\rm GK}(T,V,z) = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} z^N Z_N(T,V)$$
 (VII.14)

• Druck: (Gibbs-Duhem)

$$P = \frac{1}{V\beta} \log Z_{\rm GK}(T, V, z) \qquad PV = -\Phi, \quad \left(\Phi = -\frac{\log Z_{\rm GK}}{\beta}\right).$$

• Spezifisches Volumen: $v = V/\langle N \rangle$,

$$v = \frac{z}{V} \frac{\partial}{\partial z} \ln Z_{\rm GK} = \beta z \frac{\partial}{\partial z} P(T, v, z)$$

Phasenübergang: Nicht-analytisches Verhalten in P oder v bzw. deren Ableitungen!

 $Z_{\rm GK}$ existiert stets, lediglich Nullstellen führen zu Polen in log $Z_{\rm GK}$:

Nullstellen von
$$Z_{\text{GK}}(T, V, z) \quad \Leftrightarrow \quad \text{Phasenübergang}$$

Wo liegen diese?

Satz von Yang-Lee (1952)

Sei $\varphi(\mathbf{r})$ Potential mit "hard core "Anteil: d.h. wir können uns die Teilchen als harte Kugeln vorstellen. Dann gibt es eine maximale Zahl an Teilchen $N^*(V)$, die in ein gegebenes Volumen hineinpassen: Für $N > N^*(V)$ wird

$$u(\{\mathbf{r}\}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \varphi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \infty.$$

 $Z_N(T, V) = 0$ falls $N > N^*(V)$.

Die großkanonische Zustandssumme Z_{GK} ist somit ein Polynom in z vom Grad $N^*(V)$:

$$Z_{\rm GK} = 1 + zZ_1(T, V) + z^2 Z_2(T, V) + \dots + z^{N^*} Z_{N^*}(T, V).$$

Da die $Z_N(T, V)$ positiv und reell sind, müssen alle Nullstellen von Z_{GK} bei negativ reellen z oder paarweise konjugiert komplex sein:



Im physikalischen Gebiet $0 \leq z = e^{\beta \mu} < \infty$ hat $Z_{GK}(z)$ <u>keine</u> reelle, positive Nullstelle solange V endlich ist.

 \Rightarrow $\ \$ In einem endlichen System gibt es keinen Phasenübergang

Für thermodynamischen Limes $(V \to \infty)$ gilt:

z

- i) Zahl der Nullstellen nimmt zu, da $N^*(V) \to \infty.$
- ii) Nullstellenmenge $z \in \mathbb{C}$ wächst und ändert sich.
- iii) Isolierte Nullstellen können sich zu kontinuierlichen Verteilungen zusammenlagern.
- iv) Einzelne Punkte auf der reellen Achse können zu Häufigkeitspunkten der Nullstellenmenge von $Z_{\rm GK}$ werden.



kont. Verteilung Im z G_1 G_2 G_1 G_2 G_2 $G_$

endliches System

System im thermodynamischen Limes

- Gebiete G_1, G_2 etc.: "**Phasen**"
- Phasenübergänge bei Häufungspunkten = Nullstellen von $Z_{\rm GK}$ im thermodynamischen Limes.

VII.8 Mathematisches Modell eines Phasenübergangs

Den Sachverhalt des Yang-Lee Theorems wollen wir durch ein mathematisches Beispiel verdeutlichen. Ein fiktives System besitze die großkanonische Zustandssumme:

$$Z_{\rm GK} = (1+z)^V \frac{1-z^{V+1}}{1-z}$$
(VII.15)

mit $z = e^{\beta\mu}$ (Fugazität). Hierbei sei V ein dimensionsloses Volumen, etwa $(L/a)^3$. Wir wollen es als ganzzahlig annehmen.

Aus den Reihen:

$$\sum_{k=0}^{V} z^{k} = \frac{1 - z^{V+1}}{1 - z} \qquad (1 + z)^{V} = \sum_{l=0}^{V} \binom{V}{V - l} z^{l}$$
$$\Rightarrow \boxed{Z_{\text{GK}} = \sum_{k,l=0}^{V} \binom{V}{V - l} z^{k+l} = \sum_{N=0}^{2V} z^{N} Z_{N}(V)} \qquad N = k + l \qquad (\text{VII.16})$$

mit

$$Z_N(V) = \sum_{l=0}^{\min(N,2V-N)} \binom{V}{V-l}$$

Wo liegen die Nullstellen von Z_{GK} ?

Aus (VII.15) liest man ab, dass

i) $z_0 = -1$: V-fache Nullstelle

ii)
$$z_n = e^{i\varphi_n}$$
, $\varphi_n = \frac{2\pi}{V+1} \cdot n$, $n = 1, 2, \dots, V$ einfache Nullstellen sind.

Das macht Sinn, da $Z_{\rm GK}$ nach (VII.16) Polynom von Grad 2V in z ist, dessen Nullstellen auf dem Einheitskreis der komplexen z-Ebene liegen mit Winkelabständen $\Delta \varphi = \frac{2\pi}{V+1}$:



z=1ist <u>keine</u> Nullstelle nach L'Hospital:

$$\lim_{z \to 1} \frac{1 - z^{V+1}}{1 - z} = \lim_{z \to 1} \frac{(V+1) \cdot (-z)^V}{-1} = V + 1 \neq 0$$



Im thermodynamischen Limes nähern sich die beiden z = 1 nächstgelegen komplexen Nullstellen z = 1 an:



Es kommt zu einer kontinuierlichen Nullstellenmenge auf dem Einheitskreis \Rightarrow Beiz=1ist ein Phasenübergang möglich.

• <u>Bestimmung des Drucks im thermodynamischen Limes</u>: $P = \frac{1}{V\beta} \log Z_{\text{GK}}$ |z| < 1: $\lim_{V \to \infty} \frac{1}{V} \log Z_{\text{GK}} = \lim_{V \to \infty} \left[\log(1+z) + \frac{1}{V} \ln(1-z^{V+1}) - \frac{1}{V} \ln(1-z) \right]$ $= \ln(1+z).$

|z| > 1:

$$\lim_{V \to \infty} \frac{1}{V} \log Z_{\text{GK}} = \ln(1+z) + \lim_{V \to \infty} \frac{1}{V} \left(\ln z^{V} + \frac{\ln\left(1 - \frac{1}{z^{V+1}}\right)}{\ln\left(1 - \frac{1}{z}\right)} \right)$$
$$= \ln(1+z) + \ln z$$
$$\Rightarrow \boxed{\beta P(z) = \begin{cases} \ln(1+z), & |z| < 1; \\ \ln z(1+z), & |z| > 1. \end{cases}}$$
(VII.17)

Stetig bei z = 1.

• Spezifisches Volumen:
$$v = \frac{V}{\langle N \rangle} = \beta \left[z \frac{\partial}{\partial z} P(z) \right]^{-1}$$

 $\Rightarrow \quad v(z) = \begin{cases} \frac{1+z}{z}, & \text{für } |z| < 1; \\ \frac{1+z}{1+2z}, & \text{für } |z| > 1. \end{cases}$

Hier sehen wir Unste
tigkeit bei $z=1{:}$

$$\label{eq:phasenubergang} {\rm Phasenubergang} \qquad \begin{cases} \lim_{\searrow 1} v(z) = \frac{2}{3}; \\ \lim_{\nearrow 1} v(z) = 2. \end{cases}$$

Zustandsgleichung:

• |z| < 1 "Gasphase"

$$v = \frac{1+z}{z} \Rightarrow 1+z = \frac{v}{v-1}$$
 in (VII.17) einsetzen
 $\Rightarrow P = \frac{1}{\beta} \ln \frac{v}{v-1}$

• |z| > 1 "Flüssigkeitsphase"





Sehr ähnlich zur Maxwellkonstruktion des realen Gases!