

MITSCHRIEB ZU THEORETISCHE PHYSIK F: THERMODYNAMIK UND STATISTISCHE PHYSIK

Prof. Dr. Wölfle

Vorlesung Sommersemester 2004

Letzte Aktualisierung und Verbesserung: 26. April 2008

Mitschrieb der Vorlesung THEORETISCHE PHYSIK F
von Herrn Prof. Dr. WÖLFLE im Sommersemester 2004
von MARCO SCHRECK.

Dieser Mitschrieb erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit und Korrektheit.
Kommentare, Fehler und Vorschläge und konstruktive Kritik bitte an Marco.Schreck@gmx.de.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	5
1.1	Lehrbücher	5
1.2	Statistische Beschreibung thermodynamischer Systeme	5
2	Thermodynamik	7
2.1	Begriffe und Definitionen	7
2.2	Erster Hauptsatz	8
2.3	Zweiter Hauptsatz	8
2.3.1	Carnot-Maschine	8
2.4	Definition der Zustandsgröße Entropie	10
2.5	Dritter Hauptsatz	11
2.6	Thermodynamische Fundamentalbeziehung	11
2.7	Thermodynamische Potentiale	11
2.7.1	Großes thermodynamisches Potential ($S \mapsto T, N \mapsto \mu$)	12
2.8	Thermodynamische Responsefunktionen	13
2.8.1	Thermische Responsefunktionen: Spezifische Wärme C	13
2.8.2	Mechanische Responsefunktionen	13
2.8.3	Identitäten zwischen mechanischen und thermischen Responsefunktionen	13
2.9	Grundlagen der statistischen Physik	13
2.9.1	Ziel und Methode	13
2.9.2	Reine und statistische Zustände	14
2.9.3	Berechnung makroskopischer Größen X	14
2.10	Entropie und Wahrscheinlichkeitstheorie	14
2.11	Entropie in der statistischen Physik	16
2.11.1	Additivität der Entropie	16
2.12	Thermodynamisches Gleichgewicht für ein abgeschlossenes System	16
2.12.1	Mikrokanonische Gesamtheit (von Systemen)	16
2.13	Thermodynamisches Gleichgewicht für offene Systeme mit Entropieaustausch	17
2.13.1	Anschluß an die Thermodynamik	17
2.14	Thermodynamisches Gleichgewicht für offene Systeme mit Energie- und Teilchenaustausch	19
2.14.1	Interpretation von μ	20
2.15	Thermodynamische Potentiale und Stabilität	20
3	Ideale Systeme	23
3.1	Mittelwerte und Korrekturen von Spinsystemen	23
3.2	Spinmodelle	24
3.2.1	Thermodynamik des Spinmodells	25
3.3	Lineare Oszillatoren	26
3.4	Ideales BOLTZMANNGas	27
3.5	Systeme identischer Teilchen	30
3.5.1	Besetzungszahldarstellung	31
3.6	Das ideale FERMIGas	31
3.7	Ideales BOSEgas	37
3.8	Gegenüberstellung FERMIGas – BOSEgas	39
3.9	Photonen und Phononen	39

4	Aufbau der statistischen Physik	43
4.1	Zustandsparameter	43
4.1.1	Reine Zustände	43
4.1.2	Statistische Zustände	43
4.1.3	Mittelwerte und Korrelationen	44
4.1.4	Einteilchen-Dichtematrix und Verteilungsfunktion	44
4.2	SCHRÖDINGER- und HEISENBERG-Bild	45
4.2.1	Zeitentwicklungsoperator	45
4.2.2	Mittelwerte	45
4.2.3	Zustandsoperator	46
4.2.4	Zeitabhängige Zustände	46
4.3	Thermodynamische Potentiale	46
4.4	Störungstheorie für den kanonischen Zustand	47
4.4.1	Erste Ordnung Strörungstheorie	48
4.5	Thermodynamisches Variationsverfahren	48
4.6	Klassischer Grenzfall	50
4.6.1	BOHR-SOMMERFELD-Quantisierung	51
4.6.2	Klassischer Grenzfall	51
4.7	Gleichverteilungssatz und Virialsatz	52
4.7.1	Gleichverteilungssatz	52
4.7.2	Virialsatz	52
4.8	Quantenkorrekturen zur klassischen Statistik	53
4.8.1	Freie Energie	54
4.9	Die klassische Zustandsfunktion	54
4.9.1	Verkürzte Zustandsfunktion: BOLTZMANNsche Verteilungsfunktion	55
4.10	Zeitliche Entwicklung der klassischen Zustandsfunktion	55
4.10.1	Zeitliche Bewegung im Phasenraum	56
4.10.2	BOLTZMANNsche Verteilungsfunktion	57
5	Reale Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht, Gleichgewicht und Phasenübergänge	61
5.1	Spinmodelle und Wechselwirkung	61
5.1.1	Wechselwirkung von Spins	61
5.2	Eindimensionales ISING-Modell	63
5.2.1	Korrelationsfunktionen	64
5.3	Näherung des selbstkonsistenten Feldes für das ferromagnetische HEISENBERG-Modell	65
5.3.1	Molekularfeldnäherung oder Näherung des selbstkonsistenten Feldes	65
5.3.2	Molekularfeld-Näherung für das HEISENBERG-Modell	66
5.3.3	Phasenübergang in Molekularfeld-Näherung	67
5.3.4	GINZBURG-LANDAU-Entwicklung der freien Energie	67
5.4	Verdünnte Gase und Lösungen	68
5.5	Virialentwicklung	69
5.6	Van-der-Waals-Zustandsgleichung	71
5.6.1	Anwendung: Flüssig-Gas-Phasenübergang	72

Kapitel 1

Einführung

1.1 Lehrbücher

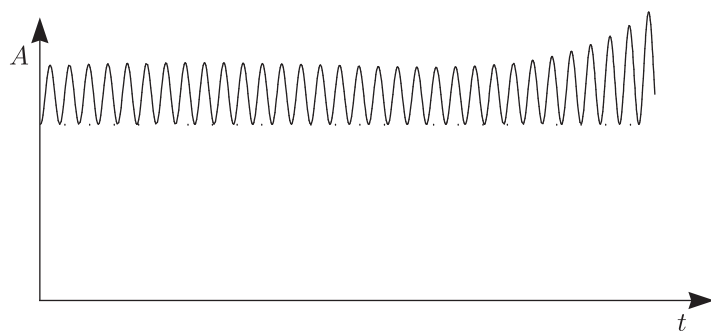
- 1.) T. FLIESSBACH: Statistische Physik
- 2.) W. NOLTING: Statistische Physik
- 3.) W. BREINIG: Statistische Theorie der Wärme
- 4.) L.D. LANDAU, E.M. LIFSCHITZ: Statistische Physik
- 5.) E.L. REICHL: A Modern Course in Statistical Physics
- 6.) R.P. FEYNMAN: Statistical Mechanics

1.2 Statistische Beschreibung thermodynamischer Systeme

Systeme sehr vieler Teilchen ($N \gg 1$) bezeichnet man als **thermodynamische Systeme**. Beispiele hierfür sind Gase, Flüssigkeiten und Festkörper; diese bestehen aus **Atomen** und **Molekülen**. Weitere Systeme sind sogenannte Cluster, Leitungselektronen im Metall, „Weiße Zwerge“, Nukleonen im Atomkern, Neutronensterne und lokale magnetische Momente (Spins) im Festkörper.

Der **mikroskopische Zustand** (**Mikrozustand**) solcher Systeme erfordert eine nicht handhabbare Datenmenge. **Experimentell zugänglich** ist nur ein kleiner Bruchteil dieser gesamten Information. Deshalb möchte man thermodynamische Systeme **statistisch** beschreiben. Hier gibt es zwei Betrachtungsweisen:

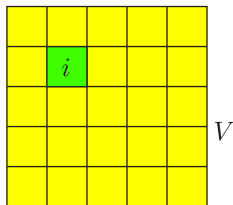
- 1.) Fluktuationen einer Meßgröße A :



Man definiert infolgedessen einen Mittelwert wie folgt:

$$\bar{A} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A(t) dt$$

- 2.) Aufteilung des zu messenden Systems:



Es gilt $i = 1, \dots, N_G$. Damit definieren wir folgenden Mittelwert:

$$\langle A \rangle = \lim_{N_G \rightarrow \infty} \frac{1}{N_G} \sum_{i=1}^{N_G} A_i$$

Identische Teilvolumina bilden eine statistische Gesamtheit (**Ensemble**).

Die **Ergodenhypothese** besagt, daß bei den meisten Systemen diese beiden Mittelwerte gleich sind: $\bar{A} = \langle A \rangle$. Die Voraussetzung dafür ist, daß das System im Laufe der Zeit alle verfügbaren Mikrozustände durchläuft. Für die statistische Beschreibung sind im wesentlichen zwei Schritte erforderlich:

- 1.) Bestimmung der Wahrscheinlichkeitsverteilung, nach der die Mikrozustände gewichtet werden soll (**statistischer Operator, Dichtematrix**)
- 2.) Berechnung der Mittelwerte

Für Nichtgleichgewichtszustände läßt sich keine allgemeine Wahrscheinlichkeitsverteilung angeben; solche Systeme sind sehr kompliziert und auch heutzutage sind nur Teillösungen bekannt. Der makroskopische Zustand eines thermodynamischen Systems ist durch wenige Parameter festgelegt. Diese Parameter sind voneinander abhängig. Die phänomenologische Theorie, welche solche Systeme beschreibt, ist als **Thermodynamik** bekannt.

Kapitel 2

Thermodynamik

2.1 Begriffe und Definitionen

- * Thermodynamisches System: Jedes makroskopische System von N Teilchen, wobei $\sqrt{N} \gg 1$ gilt.
- * Thermodynamischer Zustand: Vollständig bestimmt durch Angabe **thermodynamischer Zustandsgrößen**
 - Druck P , Volumen V , Temperatur T
 - Teilchenzahl N , chemisches Potential μ
 - Magnetfeld \vec{B} , Magnetisierung \vec{M} (magnetische Polarisation)
 - Elektrisches Feld \vec{E} , elektrische Polarisation \vec{P}

Volumen, Teilchenzahl, Magnetisierung und elektrische Polarisation sind sogenannte **extensive Größen**, der Rest bezeichnet man als **intensive Größen**.

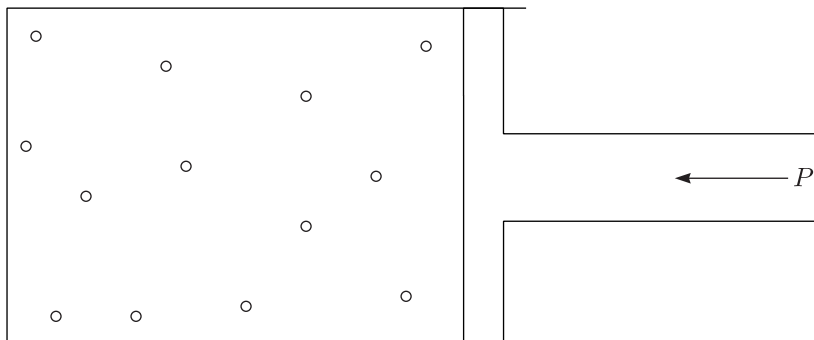
- * Thermodynamisches Gleichgewicht: Ein stabiler, zeitunabhängiger Zustand
- * Zustandsgleichung: Zusammenhang zwischen thermodynamischen Variablen im Gleichgewicht
- * Thermodynamische Zustandsänderungen
 - i.) Quantisierte Zustände: Langsame Änderung, so daß das System im (partiellen) Gleichgewicht bleibt
 - ii.) Reversible Zustände: System geht bei Zeitumkehr in Ausgangszustand zurück.
 - iii.) Irreversible Zustände
 - iv.) Isotherme Zustände: $T = \text{const.}$
 - v.) Adiabatische Zustände: Thermisch isoliert

- * Wärmeinhalt Q :

Bei Temperaturerhöhung ändert sich Q nach $\delta Q = C\delta T$, wobei C die **Wärmekapazität** ist. Bei Temperaturerhöhung wird auch der Wärmeinhalt größer. Wäre dies nicht so, dann würde es sich um ein instabiles System handeln.

- * Thermodynamische Arbeit:

- i.) Mechanische Arbeit: $\delta W = P dV$



ii.) Magnetische Arbeit: $\delta W = \vec{M} d\vec{B}$

iii.) Elektrische Arbeit: $\delta W = \vec{P} d\vec{E}$

* Wärmebad: **Wärmereservoir**, das auf konstanter Temperatur T gehalten wird

2.2 Erster Hauptsatz

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik lautet:

„Wärme ist eine Form von Energie.“ Es gilt der **Energieerhaltungssatz**:

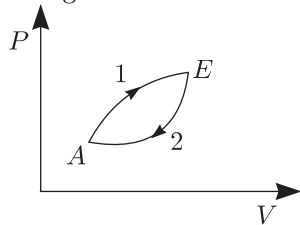
i.) Aufgenommene Wärmemenge δQ

ii.) Geleistete Arbeit δW

iii.) Änderungen der Teilchenzahl

Die Änderung der (**inneren**) **Energie** U ist dann offenbar $dU = \delta Q - \delta W + \mu dN$.

Energie U und Teilchenzahl N sind **Erhaltungsgrößen**:



$$\int_1 dU = \int_2 dU = - \int_{-2} dU \Rightarrow \oint dU = 0, \oint dN = 0$$

dU läßt sich als vollständiges Differential schreiben. Betrachten wir beispielsweise $U = U(T, V, N)$:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} dN$$

Die Indizes bei den partiellen Ableitungen bedeuten, daß diese Größen festgehalten werden. Mit $\delta W = P dV$ folgt

$$P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N} \text{ und ebenso } \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V}$$

2.3 Zweiter Hauptsatz

Es gibt keine thermodynamischen Zustandsänderungen, deren **einzige** Wirkung darin besteht, daß

- i.) eine Wärmemenge einem Wärmespeicher entzogen wird und vollständig in Arbeit umgesetzt wird.
- ii.) eine Wärmemenge einem kälteren Wärmespeicher entzogen wird und dabei einem wärmeren zugeführt wird.
- iii.) Arbeit $W > 0$ geleistet wird.

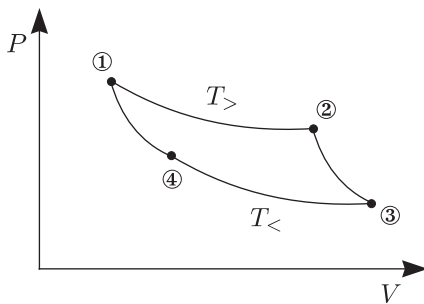
2.3.1 Carnot-Maschine

Eine CARNOT-Maschine ist ein reversibler Kreisprozeß mit 4 Stufen.

- a.) Isotherme Expansion bei $T = T_>$
- b.) Adiabatische Expansion

c.) Isotherme Kompression bei $T = T_<$

d.) Adiabatische Kompression



Bei reversiblen Prozessen ist der Umlaufsinn umkehrbar. Für die geleistete Arbeit gilt:

$$\Delta W = \oint P dV$$

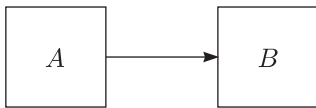
Aus der Energieerhaltung folgt $\Delta U = 0 = \Delta Q - \Delta W$. Da bei adiabatischen Prozessen kein Wärmeaustausch stattfindet ($\delta Q = 0$), gilt $\Delta Q = Q_{12} + Q_{34}$. Der **Wirkungsgrad** einer thermodynamischen Maschine ist definiert durch:

$$\eta = \frac{\text{Geleistete Arbeit}}{\text{Absorbierte Wärme}} = \frac{\Delta W}{Q_{12}} = \frac{Q_{12} + Q_{34}}{Q_{12}} = \boxed{1 - \frac{Q_{43}}{Q_{12}}} \text{ mit } Q_{43} = -Q_{34}$$

Q_{43} stellt die abgegebene Wärme dar.

* Die CARNOTmaschine ist die effektivste Wärmekraftmaschine.

Wir wollen dies beweisen: Gegeben sei dazu eine Wärmekraftmaschine A mit $\eta_A > \eta_{Carnot}$. Unter dieser Voraussetzung kann man eine CARNOTmaschine als Kühlmaschine verwenden, welche Wärme von $T_<$ nach $T_>$ transportiert.

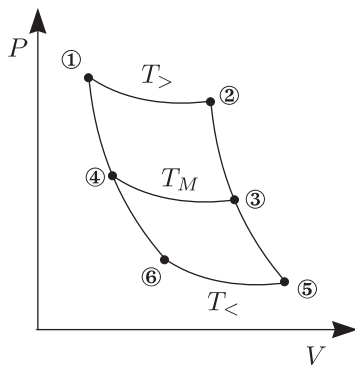


Dies ist ein Widerspruch zum 2.Hauptsatz.

* Alle CARNOTmaschinen mit gleichem $T_>$, $T_<$ haben den gleichen Wirkungsgrad (Beweis wie oben).

$$1 - \eta = \frac{Q_{43}}{Q_{12}} = f(T_>, T_<)$$

Die Bestimmung von f erfolgt durch Betrachtung gekoppelter CARNOTmaschinen.



1.) Oberer Kreisprozeß:

$$\frac{Q_{43}}{Q_{12}} = f(T_>, T_M)$$

2.) Unterer Kreisprozeß:

$$\frac{Q_{65}}{Q_{43}} = f(T_M, T_<)$$

3.) Gesamter Kreisprozeß:

$$\frac{Q_{65}}{Q_{12}} = f(T_{>}, T_{<}) = \frac{Q_{65}}{Q_{43}} \frac{Q_{43}}{Q_{12}} = f(T_M, T_{<}) \cdot f(T_{>}, T_M)$$

Dies stellt eine Funktionalgleichung für die Funktion f dar. Sie kann gelöst werden durch den Ansatz:

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

Wegen $0 \leq f \leq 1$ ist $g(T)$ **monoton fallend**. Die Wahl der Funktion g erfolgt durch (beispielsweise wie aus idealem Gas berechnet) $g = \frac{a}{T}$, wobei T die absolute Temperatur darstellt. Damit erhalten wir als Endergebnis für den Wirkungsgrad der CARNOTmaschine:

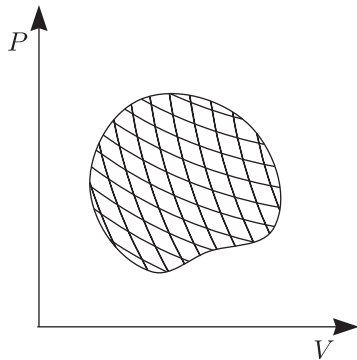
$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_{<}}{T_{>}}$$

2.4 Definition der Zustandsgröße Entropie

Für den CARNOTprozeß gilt:

$$\frac{Q_{43}}{Q_{12}} = -\frac{Q_{34}}{Q_{12}} = \frac{T_{<}}{T_{>}} \Rightarrow \frac{Q_{12}}{T_{>}} + \frac{Q_{34}}{T_{<}} = 0$$

Betrachten wir einen beliebigen reversiblen Kreisprozeß:



Die ausgetauschten Wärmemengen benachbarter Prozesse kompensieren sich; wir müssen nur die Prozesse am Rande berücksichtigen.

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Dies stellt ein vollständiges Differential dar; die Zustandsgröße S bezeichnet man als **Entropie**. Daraus ergibt sich $\delta Q = T dS$. Kreisprozesse mit irreversiblen Vorgängen besitzen einen kleineren Wirkungsgrad:

$$\eta_{irr} = 1 + \frac{Q_{34}}{Q_{12}} < 1 - \frac{T_{<}}{T_{>}} \Rightarrow \frac{Q_{12}}{T_{>}} + \frac{Q_{34}}{T_{<}} < 0 \Rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

Betrachten wir die Zustandsänderung $1 \mapsto 2$, so gilt:

$$\int_{1;irr}^2 \frac{\delta Q}{T} - \int_{1;rev}^2 \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \Rightarrow \int_{1;irr}^2 \frac{\delta Q}{T} \leq \int_{1;rev}^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 dS = \Delta S$$

Für Thermisch isolierte Systeme gilt $\Delta S \geq 0$.

Die Entropie eines isolierten Systems kann im Lauf der Zeit nur zunehmen und nimmt im Gleichgewichtszustand den maximalen Wert an.

2.5 Dritter Hauptsatz

Die Entropie jedes abgeschlossenen thermodynamischen Systems, das einen nichtentarteten quantenmechanischen Grundzustand hat, geht im Limes $T \mapsto 0$ gegen Null.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$$

2.6 Thermodynamische Fundamentalbeziehung

Der 1.Hauptsatz besagt für reversible Prozesse $dU = T dS - P dV + \mu dN$.

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

Da sich dS als totales Differential schreiben läßt, kann man direkt folgende Zusammenhänge ablesen:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = \frac{P}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T}$$

Da U , V und N extensive Größen sind, ist die Entropie S selbst eine extensive Größe. Bei Änderung der Systemgröße um einen Faktor λ :

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$$

Man spricht auch von positiver Homogenität 1.Ordnung. Wir leiten diese Beziehung nach λ ab. Dann folgt unter anderem mit der Kettenregel:

$$\frac{d}{d\lambda}(\lambda S) = S = \frac{\partial S}{\partial U} \cdot U + \frac{\partial S}{\partial V} \cdot V + \frac{\partial S}{\partial N} \cdot N$$

Daraus ergibt sich die thermodynamische Fundamentalbeziehung:

$$TS = U + PV - \mu N$$

Bilden wir das Differential dieser Gleichung:

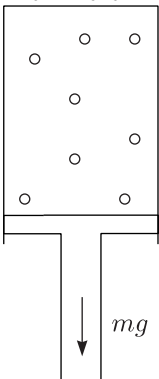
$$d(TS) = T dS + S dT = dU + P dV + V dP - \mu dN - N d\mu$$

Wir erhalten die sogenannte GIBBS-DUHEM-Gleichung:

$$d\mu = -\frac{S}{N} dT + \frac{V}{N} dP$$

2.7 Thermodynamische Potentiale

Die innere Energie U kann als thermisches Potential interpretiert werden.

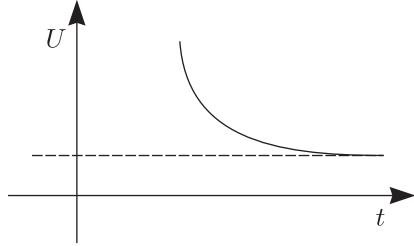


$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W \xrightarrow[\text{Isoliert}]{\text{Bei Kompression}} -\Delta W$$

Minimaleigenschaft für reversible Prozesse:

$$\Delta U \leq \int T dS - \Delta W + \int \mu dN$$

Im abgeschlossenen System sind S , V und N konstant, also gilt $(\delta U)_{S,V,N} \leq 0$.



Weitere thermodynamische Potentiale können mittels der **Legendre-Transformation** hergeleitet werden. Für $f(x, y)$ gilt:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) dy = \xi dx + \eta dy$$

Mit $F(x, \eta) = f - \eta y$ folgt weiter:

$$dF = \xi dx + \eta dy - \eta dy - y d\eta = \xi dx - y d\eta$$

* Enthalpie (für Prozesse mit konstantem P statt V)

$$H(S, P, N) = U + PV = TS + \mu N$$

$$dH = T dS + V dP + \mu dN$$

* HELMHOLTZ Freie Energie ($S \mapsto T$)

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

Bilden wir wieder das Differential:

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN$$

* GIBBS Freie Energie ($S \mapsto T$; $V \mapsto P$)

$$G(T, P, N) = U - TS + PV$$

$$dG = -S dT + V dP + \mu dN$$

2.7.1 Großes thermodynamisches Potential ($S \mapsto T$, $N \mapsto \mu$)

Betrachten wir folgende Funktion:

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

$$d\Omega = -S dT - P dV - N d\mu$$

Alle thermodynamischen Potentiale nehmen im Gleichgewicht ihren Maximalwert an.

a.) 1.Hauptsatz: Hauptsatz für reversible Zustandsänderungen:

$$dU = T dS - P dV + \mu dN$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}; P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N}; \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}$$

Man erhält damit die MAXWELLrelationen:

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

Des weiteren gilt damit:

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

b.) 2.Hauptsatz: $\Delta S \geq 0$ (im abgeschlossenen System)

2.8 Thermodynamische Responsefunktionen

2.8.1 Thermische Responsefunktionen: Spezifische Wärme C

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = T \frac{\partial S}{\partial T}; S = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

Wir betrachten ein p - V -System:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \geq 0 \Rightarrow \boxed{\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \leq 0}$$

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \geq 0 \Rightarrow \boxed{\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \leq 0}$$

2.8.2 Mechanische Responsefunktionen

* Kompressibilität: Es sei N fest und es gelte $n = \frac{N}{V}$:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T \geq 0 \Rightarrow \boxed{\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \leq 0}$$

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right)_S \geq 0 \Rightarrow \boxed{\frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \leq 0}$$

* Volumenänderung bei Temperaturänderung: Thermische Ausdehnung

$$\alpha_P \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right)$$

* Magnetische Responsefunktion

Für die magnetische Suszeptibilität gilt:

$$\chi_{T,S} = \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_{T,S}$$

Der Temperaturkoeffizient der Magnetisierung:

$$\alpha_B = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B$$

2.8.3 Identitäten zwischen mechanischen und thermischen Responsefunktionen

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}; C_P - C_V = T \cdot V \cdot \frac{\alpha_P^2}{\kappa_T} \geq 0$$

Daraus ergibt sich, daß C_P immer größer als C_V ist.

2.9 Grundlagen der statistischen Physik

2.9.1 Ziel und Methode

Man beschreibt thermodynamische Systeme mit statistischen Methoden. (\Rightarrow Wahrscheinlichkeitsaussagen)
 Unser Ziel ist nun:

- 1.) Ableitung der Thermodynamik (und der Transportkurve) aus der mikroskopischen Physik
- 2.) Gleichgewichtsgrößen: Energie, Druck, ...
 Struktur (langreichweitige Ordnung); Phasenübergänge
- 3.) Thermodynamische Responsefunktion und Transportgrößen
- 4.) Mikroskopische Eigenschaften (dynamische Strukturfunktion)

2.9.2 Reine und statistische Zustände

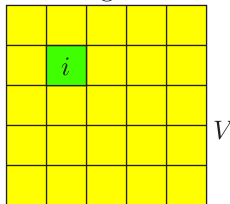
$W(n)$ ist die **Wahrscheinlichkeit**, das System im Zustand $|n\rangle$ zu finden. Wir betrachten reine Zustände $|n\rangle$:

- * Klassisch: $|n\rangle \mapsto \{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}$
- * Quantenmechanisch: Zustandsvektor $|n\rangle$

Wir beschreiben Gleichgewichtszustände mit dem HAMILTONoperator H durch die Eigenwertgleichung $H|n\rangle = E_n|n\rangle$. Die Eigenschaften von $W(n)$ sind:

- * $W(n) \geq 0$
- * $\sum_n W(n) = 1$

Beide Eigenschaften kann man zusammenfassen als $W(n) \leq 1$.



Wir betrachten die statistische Gesamtheit von N_G identischen Systemen. Für diese gilt $W(n) = \frac{N_{G,n}}{N_G}$.

2.9.3 Berechnung makroskopischer Größen X

Der Erwartungswert einer Größe X mit dem zugeordneten quantenmechanischen Operator \hat{X} ist definiert durch:

$$\langle X \rangle = \sum_n \langle n | \hat{X} | n \rangle W(n)$$

Für Schwankungen dieser Größe X gilt $\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \ll (\langle X \rangle)^2$.

2.10 Entropie und Wahrscheinlichkeitstheorie

Die Entropie muß rein aus $W(n)$ zu berechnen sein, da es keine dynamische Größe Entropie gibt. Wir betrachten die Definition und Verknüpfung von Wahrscheinlichkeiten. Dazu schauen wir uns eine Folge von M gleichwertigen Versuche mit Ergebnis aus $\{|n\rangle\}$. M_n sei die Zahl der Versuche mit dem Ergebnis $|n\rangle$. Für die Wahrscheinlichkeiten $W(n)$ gelte:

$$W(n) = \frac{M_n}{M} \text{ und } \sum_n W(n) = 1$$

- * Kombinierte Ereignisse:

$$W_{n \rightarrow m} = \frac{M_{nm}}{M} = \frac{M_{nm}}{M_n} \frac{M_n}{M} = W_m \cdot W_n$$

Das Ergebnis des ersten Versuchs sei hier $|n\rangle$, das des zweiten Versuchs $|m\rangle$.

- * Korrelierte Ereignisse:

$$W_{m|n} = \frac{M_{m|n}}{M_n}, \sum_m W_{n|m} = 1, W_{m,n} = W_{m|n} W_n, \sum_{n,m} W_{n,m} = 1$$

Die Entropie S ist ein Maß für die Unordnung in W_n . Wir stellen folgende Forderungen:

- i.) $S \geq 0$; $S = 0$ für $W_n = \delta_{n,n_0}$
- ii.) $S = S(W_1, W_2, \dots, W_N)$ ist symmetrisch in W_n

iii.) Für zusammengesetzte und korrelierte Ereignisse: $W_{n,m} = W_n \cdot W_{m|n}$

$$S(W_{1,1}, W_{1,2}, \dots, W_{3,M}; W_{2,1}, \dots, W_{2,M}; W_{3,1} \dots) = S\{W_n\} + \sum_n W_n \cdot S\{W_{m|n}\}$$

- a.) $S\{W_{n,m}\} \geq S\{W_n\}$
- b.) $S\{W_{n,m}\} = S\{W_n\}$, falls $W_{m|n} = S_{m|n}$
- c.) $S\{W_{n,m}\} = S\{W_n\} + S\{W_m\}$ für unkorrelierte Ereignisse n, m ($W_{n,m} = W_n W_m$)

Wir nehmen an, daß nur Ereignis $|1\rangle$ durch korreliert und durch weitere Merkmale gekennzeichnet sei.

$$S(\{W_1, W_{m|1}\}, W_2, \dots, W_N) = S(W_1, W_2, \dots, W_N) + W_1 S\{W_{m|1}\}$$

Diese Gleichung läßt sich lösen mittels des Ansatzes $S\{W_n\} = \sum_n f(W_n)$:

$$\sum_m f(W_1 W_{m|1}) + f(W_2) + f(W_3) + \dots + f(W_N) = f(W_1) + f(W_2) + \dots + f(W_N) + W_1 \sum_m f(W_{m|1})$$

$$\sum_m f(W_1 W_{m|1}) = f(W_1) + W_1 \sum_m f(W_{m|1})$$

Diese Funktionengleichung läßt sich nun durch den Ansatz $f(x) = g(x) \ln(x)$ lösen:

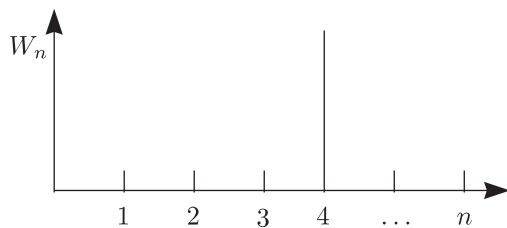
$$\sum_m g(W_1 W_{m|1}) [\ln(W_1) + \ln(W_{m|1})] = g(W_1) \ln(W_1) + W_1 \sum_m g(W_{m|1}) \ln(W_{m|1})$$

$$\ln(W_1) \cdot \left[\sum_n g(W, W_{m|1}) - g(W_1) \right] + \sum_m \ln(W_{m|1}) [g(W_1 W_{m|1}) - W_1 g(W_{m|1})] = 0$$

Die Gleichung wird gelöst durch $g(x) = x$ (oder auch $g(x) = Cx$), denn es gilt:

- i.) $\left(W_1 \sum_m W_{m|1} - W_1 \right) = W_1 \cdot 1 - W_1 = 0$
- ii.) $(W_1 W_{m|1} - W_1 W_{m|1}) = 0$

$$S = S\{W_n\} = -k \cdot \sum_n W_n \ln(W_n) \text{ für } k \geq 0$$



Maximale Entropie: Für N verschiedene Ereignisse ist S maximal für $W_n = \frac{1}{N}$. Damit folgt aus obiger Gleichung $S_{max} = k \ln(N)$.

$$\begin{aligned} S_{max} - S &= k \ln(N) + k \sum_n W_n \ln(W_n) = k \left[\sum_n W_n \ln(N) + \sum_n W_n \ln(W_n) + \sum_n \frac{1}{N} - 1 \right] = \\ &= k \sum_n W_n \left[\ln(N \cdot W_n) + \frac{1}{N W_n} - 1 \right] \text{ mit } \sum_n W_n = 1 \end{aligned}$$

Der Term in der Klammer ist eine Funktion von den Variablen NW_n . Es sei nun $x = NW_n$ und damit gilt:

$$S_{max} - S = k \sum_n W_n \underbrace{\left[\ln(x) + \frac{1}{x} - 1 \right]}_{\geq 0}$$

2.11 Entropie in der statistischen Physik

Postulat:

Einen beliebigen Makrozustand mit Zustandsfunktion $W(n)$ ist die Entropie $S(\{W(n)\}) = -k \sum_n W(n) \ln W(n)$ zugeordnet. S wird maximal für die Zustandsfunktion W , welche dem Gleichgewichtszustand entspricht. In diesem Falle ist S die thermodynamische Entropie. Für die Konstante k gilt $k \simeq 1,38 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{K}}$; man bezeichnet sie als BOLTZMANN-Konstante.

2.11.1 Additivität der Entropie

Wir betrachten ein System bestehend aus zwei näherungsweise unabhängigen Teilsystemen:

$$W(n) = W_1(n_1) \cdot W_2(n_2); \quad \sum_{n_1} W_1(n_1) = 1 = \sum_{n_2} W_2(n_2)$$

$$\begin{aligned} S(\{W(n)\}) &= -k \sum_{n_1, n_2} W_1(n_1) W_2(n_2) [\ln W_1(n_1) + \ln W_2(n_2)] = \\ &= -k \left[\sum_{n_1} W_1(n_1) \ln W_1(n_1) + \sum_{n_2} W_2(n_2) \ln W_2(n_2) \right] = S_1 + S_2 \end{aligned}$$

2.12 Thermodynamisches Gleichgewicht für ein abgeschlossenes System

2.12.1 Mikrokanonische Gesamtheit (von Systemen)

Es gilt $W(n) = 0$, falls $E_n \neq E$; E ist die Energie der betrachteten Systeme. Wir suchen das Maximum von S unter der Bedingung, daß

$$\sum_{\substack{n \\ E_n = E}} W(n) = \sum_n W(n) = 1$$

Wir haben dann folgendes Variationsproblem zu lösen:

$$\max_{\{W(n)\}, \lambda} S_M(\{W(n)\}, \lambda) = \max \left\{ -k \sum_n W(n) \ln W(n) + \lambda \left[\sum_n W(n) - 1 \right] \right\}$$

Die beiden EULERGleichungen lauten:

- 1.) $\frac{\partial S_M}{\partial \lambda} = 0 = \sum_n W(n) - 1$
- 2.) $\frac{\partial S_M}{\partial W(n)} = -k \ln W(n) - k + \lambda = 0$

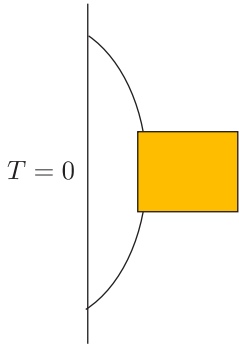
Aus der zweiten Gleichung folgt $W(n) = \text{const.}$ Mittels der 1. Gleichung läßt sich dann folgende Form für $W_M(n)$ angeben:

$$W_M(n) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)} & \text{für } E_n = E \\ 0 & \text{für } E_n \neq E \end{cases} \quad \text{mit } \Omega(E) = \sum_n 1 = 1$$

Es wird also über die Zahl der Zustände mit $E = E_n$ summiert.

$$S_M(E) = k \ln \Omega(E)$$

2.13 Thermodynamisches Gleichgewicht für offene Systeme mit Entropieaustausch



Ein System ist in Kontakt mit einem Wärmebad, so daß die mittlere Energie erhalten ist:

$$\langle E \rangle = \sum_n W(n) E_n = \text{const.}$$

Viele solche Systeme bezeichnet man als **kanonische Gesamtheit (Ensemble)**. Wir betrachten das erweiterte Entropiefunktional:

$$S_K(\{W(n)\}, \lambda, \eta) = \sum_n [-kW(n) \ln W(n) + \lambda W(n) + \eta E_n W(n)] - \lambda - \eta \langle E \rangle$$

Bestimmen wir wieder die EULERgleichungen:

- 1.) $\frac{\partial S_k}{\partial \lambda} = \sum_n W(n) - 1 = 0$
- 2.) $\frac{\partial S_k}{\partial \eta} = \sum_n E_n W(n) - \langle E \rangle = 0$
- 3.) $\frac{\partial S_k}{\partial W(n)} = -k \ln W(n) - k + \lambda + \eta E_n = 0 \Rightarrow \exp\left(-\frac{\eta E_n}{k}\right) \propto W(n)$

Wir setzen $\eta = \frac{1}{T}$, wobei T die absolute Temperatur darstellt.

$$W_k(n) = \frac{1}{Z_k} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \quad \text{und} \quad Z_k = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)$$

Den zweiten Term bezeichnet man auch als Zustandssumme.

$$F = \langle E \rangle - TS = \sum_n W_k(n) \left[E_n + kT \left(\ln \frac{1}{Z_k} - E_n \frac{1}{kT} \right) \right] = \boxed{-kT \ln Z_k}$$

2.13.1 Anschluß an die Thermodynamik

- 1.) Reversible Temperaturänderung $T \mapsto T + dT$

$$d\langle E \rangle = \sum_n E_n dW_k(n)$$

$$dS = -k \sum_n dW_k(n) [\ln W_k(n) + 1] = -k \sum_n dW_k(n) \left[-\frac{E_n}{kT} - \ln Z_k + 1 \right]$$

$$\sum_n W_k(n) = 1 \Rightarrow \sum_n dW_k(n) = 0$$

Daraus erhalten wir:

$$dS = \frac{1}{T} \sum_n E_n dW_k(n) = \frac{1}{T} d\langle E \rangle \Rightarrow \boxed{d\langle E \rangle = dU = T dS}$$

Die oben definierten Größen S und T sind identisch mit den thermodynamisch definierten.

2.) Stabilitätseigenschaften der Responsefunktion

$$C_V = \frac{\partial}{\partial t} \langle E \rangle \Big|_V = \frac{\partial}{\partial T} \left[\sum_n E_n W_k(n) \right] = \sum_n E_n \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{Z_k} \right) \exp \left(-\frac{E_n}{kT} \right) + \frac{1}{Z_k} \frac{\partial}{\partial T} \exp \left(-\frac{E_n}{kT} \right) \right]$$

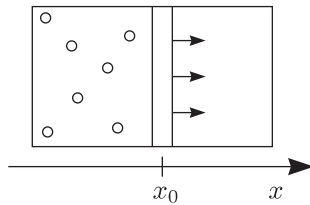
Machen wir zuvor eine kleine Nebenrechnung:

$$\frac{1}{Z_k} \frac{\partial}{\partial T} Z_k = \frac{1}{Z_k} \sum_n \frac{\partial}{\partial T} \exp \left(-\frac{E_n}{kT} \right) = \frac{1}{Z_k} \sum_n E_n \frac{1}{kT^2} \exp \left(-\frac{E_n}{kT} \right) = \frac{\langle E \rangle}{kT^2}$$

Damit folgt:

$$\begin{aligned} C_V &= \sum_n E_n \left[-\frac{1}{Z_k} \cdot \frac{\langle E \rangle}{kT^2} \cdot \exp \left(-\frac{E_n}{kT} \right) + \frac{1}{Z_k} \cdot \frac{E_n}{kT^2} \cdot \exp \left(-\frac{E_n}{kT} \right) \right] = \frac{1}{kT^2} [\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2] = \\ &= \frac{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle}{kT^2} \geq 0 \end{aligned}$$

Äußere Kräfte: Mechanische Kopplung



H sei der HAMILTONoperator des ungestörten Systems. Der HAMILTONoperator des gestörten Systems ist dann $H \mapsto H + dH = H + \frac{\partial H}{\partial a} da$. Damit verschieben sich auch die Energieeigenwerte:

$$E_n \mapsto E_n + dE_n \text{ mit } dE = \left\langle n \left| \frac{\partial H}{\partial a} \right| n \right\rangle da; W_k(n) \mapsto W_n(n) + dW(n)$$

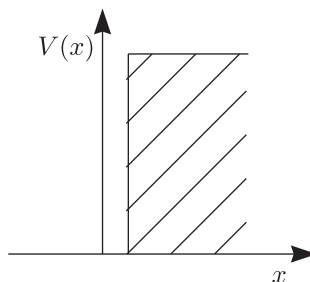
$$dS = -k \sum_n d(W(n) \ln W(n)) = -k \sum_n dW(n) \ln W_k(n) = \frac{1}{T} \sum_n dW(n) E_n$$

$$d\langle E \rangle = \sum_n E_n dW(n) + \sum_n W_k(n) dE_n = T dS + \sum_n W_k(n) \left\langle n \left| \frac{\partial H}{\partial a} \right| n \right\rangle da$$

Sei beispielsweise $da = dV$ die Änderung des Volumens; dann gilt $d\langle E \rangle = T dS - P dV$. Hieraus können wir dann durch Vergleich ablesen:

$$P = - \sum_n W_k(n) \left\langle n \left| \frac{\partial H}{\partial V} \right| n \right\rangle$$

Interpretation:



$$H = H_0 + \sum_{i=1}^N V_W(\vec{r}_i)$$

Mit den vorherigen Definitionen können wir dann schreiben:

$$dH = \sum_{i=1}^N \left(\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} V_W \right) d\vec{x} = \sum_{i=1}^N \left(\vec{n} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} V_W \right) dx$$

$-\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} V_W$ ist dann die Kraft, welche von der Wand auf das Teilchen i ausgeübt wird. Damit ergibt sich für den Druck:

$$P = - \sum_n W_k(n) \left\langle n \left| \frac{\partial H}{\partial V} \right| n \right\rangle = \boxed{- \sum_n W_k(n) \left\langle n \left| \frac{1}{F} \sum_{i=1}^N \left(\vec{n} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} V_W \right) \right| n \right\rangle}$$

Zusammenfassung: Grundlagen der statistischen Physik

- * Mikrozustand $|n\rangle$, beispielsweise $H|n\rangle = E_n|n\rangle$
- * Wahrscheinlichkeit $W(n)$: „Zustandsfunktion“
- * Entropie: $S = -k \sum_n W(n) \ln W(n)$

Wir haben gefordert, daß S im Gleichgewicht maximal ist. Wir bestimmen $W(n)$ im Gleichgewicht.

- * Abgeschlossenes System: Mikrokanonische **Gesamtheit**

Die Energie E ist vorgegeben und die Teilchenzahl N fest.

$$W_M(n) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)} & \text{für } E_n = E \\ 0 & \text{für } E_n \neq E \end{cases}$$

Hierbei gilt $\Omega(E) = \sum_n 1$.

$$\boxed{S = k \ln(\Omega(E))}$$

- * Offenes System mit Energieaustausch: Kanonische Gesamtheit
- $\langle E \rangle$ (und N) ist vorgegeben.

$$W_K(n) = \frac{1}{Z_k} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \text{ mit der Zustandssumme } Z_k = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)$$

In der Literatur ist es üblich, $\beta = \frac{1}{kT}$ zu substituieren. Betrachten wir die HELMHOLTZsche freie Energie:

$$F(T, V, N) = U - TS = -kT \ln Z_k$$

2.14 Thermodynamisches Gleichgewicht für offene Systeme mit Energie- und Teilchenaustausch

Die Teilchenzahl ist nur im Mittel festgelegt:

$$\langle N \rangle = \sum_n N_n W(n) = \text{const.}$$

Zeitlich gilt $\langle E \rangle = \text{const}$ und $\sum_n W(n) = 1$ (\Rightarrow Großkanonische Gesamtheit).

$$S_G(\{W(n)\}, \lambda, \eta, \xi) = \sum_n [-kW(n) \ln W(n) + \lambda W(n) + \eta E_n W(n) + \xi N_n W(n)] - \lambda - \eta \langle E \rangle - \xi \langle N \rangle$$

Schreiben wir die EULERSchen Gleichungen dieses Problems auf:

$$\frac{\partial S_G}{\partial W(n)} = -k \ln W(n) - k + \lambda + \eta E_n + \xi N_n = 0$$

Daraus ergibt sich:

$$W_G(n) = \frac{1}{Z_G} \exp\left(-\frac{E_n - \mu N_n}{kT}\right) \text{ mit } Z_G = \sum_n \exp\left(\frac{-(E_n - \mu N_n)}{kT}\right)$$

$$\eta = \frac{1}{T}, \xi = -\frac{\mu}{T}$$

Für das große thermodynamische Potential ergibt sich dann, wobei die genaue Berechnung als Übung durchgeführt werden kann:

$$\Omega = U - TS - \mu N = -kT \ln Z_G$$

An dieser Stelle formen wir den Ausdruck für Z_G noch etwas um:

$$Z_G = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n - \mu N_n}{kT}\right) = \sum_{N=0}^{\infty} \left(\sum_{N \text{ fest}} \exp\left(-\frac{E_{n'}}{kT}\right) \right) \exp\left(\frac{\mu N}{kT}\right) = \sum_{N=0}^{\infty} Z_K^{(N)} z^N \text{ mit } z = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)$$

Die Größe z bezeichnet man auch als **Fugazität**.

2.14.1 Interpretation von μ

Wir betrachten die Zustandsänderung $\mu \mapsto \mu + d\mu$; $T \mapsto T + dT$.

$$dS = -k \sum_n dW_G(n) \ln W_G(n) = k \sum_n dW_G(n) \left[\frac{E_n}{kT} - \frac{\mu N_n}{kT} \right]$$

$$d\langle E \rangle = dU = \sum_n E_n dW_G(n); \quad dN = \sum_n N_n dW_G(n)$$

$$dS = \frac{dU}{T} - \frac{\mu dN}{T} \Rightarrow dU = TS + \mu dN$$

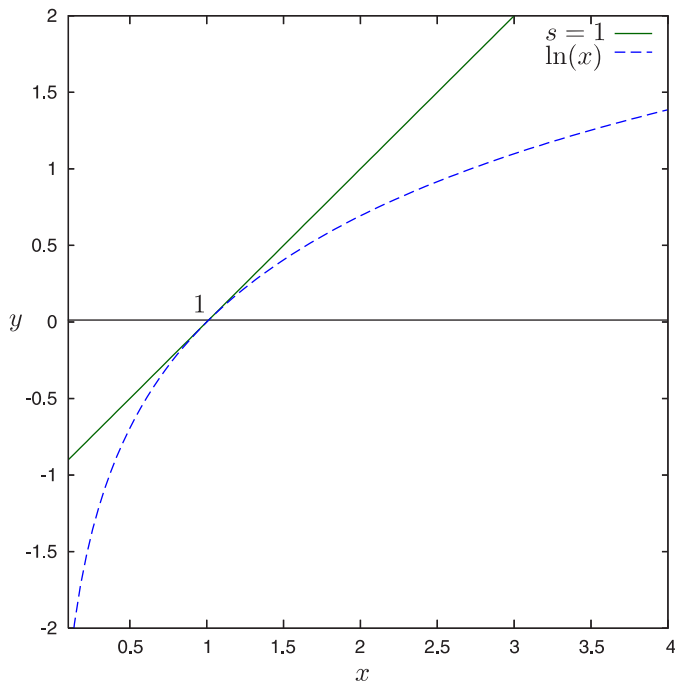
2.15 Thermodynamische Potentiale und Stabilität

Sind die gefundenen Gleichgewichtszustände **global** stabil, so spricht man von der kanonischen Gesamtheit:

$$S_K = -k \sum_n W_K(n) \ln W_K(n) = -k \sum_n W(n) \ln W_K(n) = k \ln Z_K + k\beta U$$

Dies gilt für beliebige $W(n)$ mit

$$\sum_n E_n W(n) = U; \quad \sum_n W(n) = 1$$



$$S(\{W(n)\}) - S_K = k \sum_n W(n) \ln \left(\frac{W_K(n)}{W(n)} \right) \leq k \sum_n W(n) \left[\frac{W_K(n)}{W(n)} - 1 \right] = 0$$

S_K ist globales Maximum der Entropie. Ähnlich geht dies für die HELMHOLTZsche freie Energie:

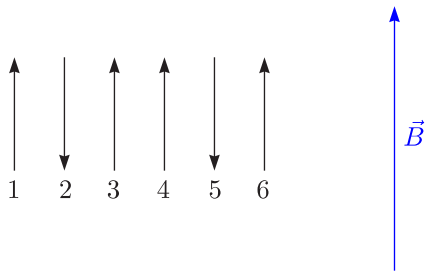
$$F(\{W(n)\}) = U - TS = \sum_n W(n) [E_n - kT \ln W(n)]$$

Nach längerer Rechnung erhalten wir $F(\{W(n)\}) \geq F(\{W_K(n)\})$.

Kapitel 3

Ideale Systeme

3.1 Mittelwerte und Korrekturen von Spinsystemen



Der Spin $1/2$ besitzt zwei mögliche Spineinstellungen, nämlich $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$. Das magnetische Moment eines Spins sei μ_0 damit ergibt sich die Energie im Magnetfeld:

$$E_{s_i} = -2 \cdot \mu_0 \cdot B \cdot s_i$$

s_i sind die Spinquantenzahlen $\pm \frac{1}{2}$. An dieser Stelle wollen wir den Zustand statistisch beschreiben:

$$E(\{s_i\}) = - \sum_{i=1}^N 2\mu_0 \cdot B \cdot s_i = -m \cdot \mu_0 \cdot B$$

Stehen alle Spins nach oben, so liegt die niedrigste Energie vor; zeigen alle Spins nach unten, so haben wir die maximale Energie. Es gilt also $-\mu_0 \cdot B \cdot N \leq \mu_0 \cdot B \cdot N$. Hier ist außerdem $m = N_{\uparrow} - N_{\downarrow}$ die sogenannte Spinpolarisation, wobei $N_{\uparrow, \downarrow}$ die Zahl der Spins \uparrow, \downarrow ist.

a.) Mikrokanonische Gesamtheit:

Betrachten wir nun ein abgeschlossenes System. Aus $E = \text{const}$ ergibt sich $m = \text{const}$ und damit:

$$N_{\uparrow} = \frac{N+m}{2}; N_{\downarrow} = \frac{N-m}{2}$$

Wir suchen die Zahl der Zustände mit N Spins und festem m .

$$\Omega(N, m) = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \cdot \left(\frac{N-m}{2}\right)!} \text{ mit } W(n) = \frac{1}{\Omega}$$

Damit ist es nun möglich, den Mittelwert eines Spins s_1 berechnen:

$$\langle s_1 \rangle = \frac{1}{\Omega} \cdot \frac{1}{2} \cdot \left[N \left(s_1 = \frac{1}{2} \right) - N \left(s_1 = -\frac{1}{2} \right) \right]$$

$$N \left(s_1 = \frac{1}{2} \right) = \Omega(N-1, m \mp 1), \langle s_1 \rangle = \frac{1}{2} \frac{m}{N}$$

Wir berechnen die Schwankung um den Mittelwert:

$$\langle (s_1 - \langle s_1 \rangle)^2 \rangle = \langle s_1^2 \rangle - \langle s_1 \rangle^2 = \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \left(\frac{m}{N} \right)^2$$

b.) Kanonische Gesamtheit:

$$\begin{aligned}
 W_K &= \frac{1}{Z_K} \exp\left(+\frac{2\mu_0 B}{kT} \sum_{i=1}^N s_i\right) \\
 Z_K &= \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) = \sum_{\{s_i\}} \exp\left(\frac{2\mu_0 B}{kT} \sum_{i=1}^N s_i\right) = \\
 &= \sum_{\{s_i\}} \exp\left(\frac{2\mu_0 B}{kT} s_1\right) \cdot \exp\left(\frac{2\mu_0 B}{kT} s_2\right) \cdot \dots \cdot \exp\left(\frac{2\mu_0 B}{kT} s_N\right) = \\
 &= \left[\sum_{s_1} \exp\left(\frac{2\mu_0 B}{kT} s_1\right) \right] \cdot \left[\sum_{s_2} \exp\left(\frac{2\mu_0 B}{kT} s_2\right) \right] \cdot \dots \cdot \left[\sum_{s_N} \exp\left(\frac{2\mu_0 B}{kT} s_N\right) \right] = (Z_0)^N
 \end{aligned}$$

Dies gilt mit der Zustandssumme **eines** Spins:

$$Z_0 = \sum_{s_1 = \pm \frac{1}{2}} \exp\left(\frac{2\mu_0 B}{kT} s_1\right) = 2 \cosh\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right)$$

$$W_K = \prod_{i=1}^N W_K^{(i)} = \prod_{i=1}^N \frac{1}{Z_0} \exp\left(\frac{2\mu_0 B}{kT} s_i\right)$$

$$\langle s_i s_i \rangle = \langle s_i \rangle \langle s_i \rangle; \langle (s_i - \langle s_i \rangle) (s_j - \langle s_j \rangle) \rangle = 0$$

Wir drücken $\langle s_i \rangle$ und $(\Delta s_i)^2$ durch Hyperbolicusfunktionen aus:

$$\langle s_i \rangle = \sum_{s_i = \pm \frac{1}{2}} s_i W_K^{(i)} = \frac{1}{2} \frac{\exp\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\mu_0 B}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{\mu_0 B}{kT}\right)} = \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right)$$

$$(\Delta s_i)^2 = \langle (s_i - \langle s_i \rangle)^2 \rangle = \frac{1}{4} - \langle s_i \rangle^2 = \frac{1}{4 \cosh^2\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right)}$$

Betrachten wir nun eine Gruppe von ν Spins:

$$s^{(\nu)} = \sum_{i=1}^{\nu} s_i$$

$$\langle (s^{(\nu)})^2 \rangle = \sum_{i,j=1}^{\nu} \langle s_i s_j \rangle = \sum_{i,j=1}^{\nu} s_{ij} \frac{1}{4} = \frac{\nu}{4} + \nu^2 \langle s_i \rangle^2, \quad \langle s^{(\nu)} \rangle = \sum_{i=1}^{\nu} \langle s_i \rangle = \nu \langle s_i \rangle$$

Damit ergibt sich dann weiter:

$$(\Delta s^{(\nu)})^2 = \langle (s^{(\nu)} - \langle s^{(\nu)} \rangle)^2 \rangle = \langle (s^{(\nu)})^2 \rangle - \langle s^{(\nu)} \rangle^2 = \frac{\nu}{4}$$

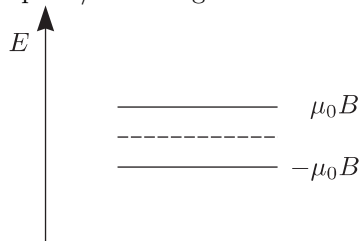
Also ist das Schwankungsquadrat proportional zu ν und es ergibt sich für die relative Schwankung:

$$\frac{\Delta s^{(\nu)}}{\langle s^{(\nu)} \rangle} = \frac{1}{2\sqrt{\nu}} \frac{1}{\langle s_i \rangle} \mapsto 0 \text{ für } \nu \mapsto \infty$$

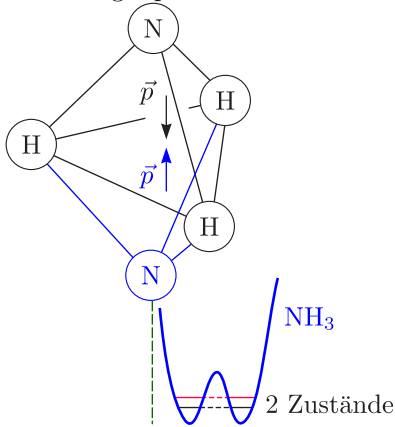
3.2 Spinmodelle

Motivation:

Spin 1/2 im Magnetfeld:



Das Energiespektrum ist diskret und nach oben beschränkt.



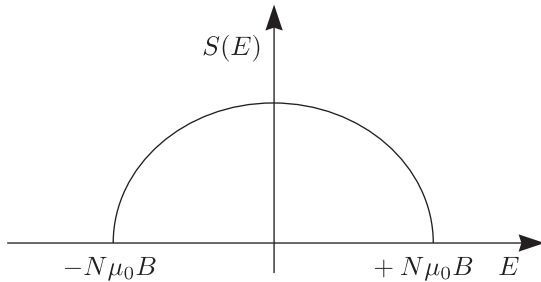
3.2.1 Thermodynamik des Spinmodells

1.) Mikrokanonische Gesamtheit:

Mittels der STIRLING-Formel $n! \simeq \left(\frac{N}{e}\right)^N$ ergibt sich:

$$S_M(E) = -k \left(\frac{N+m}{2} \ln \left(\frac{N+m}{2N} \right) + \frac{N-m}{2} \ln \left(\frac{N-m}{2N} \right) \right)$$

Mit $E = -m\mu_0 B$ und $m = -\frac{E}{\mu_0 B}$ können wir S als Funktion der Energie betrachten:



$$dE = T dS; \quad \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial m} \left(-\frac{1}{\mu_0 B} \right) = \frac{k}{2\mu_0 B} \ln \left(\frac{1 + \frac{m}{N}}{1 - \frac{m}{N}} \right) = \frac{k}{2\mu_0 B} \ln \left[\frac{1 - \frac{E}{\mu_0 B N}}{1 + \frac{E}{\mu_0 B N}} \right]$$

Wir können diesen Ausdruck nach der Energie auflösen:

$$\boxed{E = -\mu_0 B N \tanh \left(\frac{\mu_0 B}{kT} \right)} = -\mu_0 B \sum_i 2 \langle s_i \rangle$$

2.) Kanonische Gesamtheit:

$$Z_K = (Z_0)^N$$

$$Z_0 = \sum_{s=\pm\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{E(s)}{kT} \right) = \exp \left(-\frac{\mu_0 B}{kT} \right) + \exp \left(+\frac{\mu_0 B}{kT} \right) = 2 \cosh \left(\frac{\mu_0 B}{kT} \right)$$

$$\langle s_i \rangle = \frac{1}{2} \tanh \left(\frac{\mu_0 B}{kT} \right)$$

Mit $Z_K = (Z_0)^N$ erhalten wir für die freie Energie:

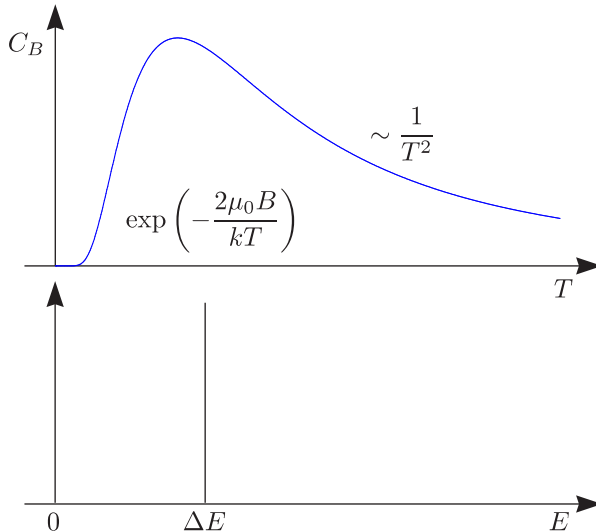
$$F(T, B) = -kT \ln Z_K = -kTN \ln Z_0$$

Außerdem gilt $F = U - TS$ und damit $dF = -S dT - M dB$ und für die Entropie folgt:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk \left[\ln(Z_0) - \frac{\mu_0 B}{kT} \tanh\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right) \right]$$

Wir können außerdem die spezifische Wärme berechnen:

$$C_B = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_B = Nk \left(\frac{\mu_0 B}{kT} \right)^2 \cdot \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right)}$$



Darüber hinaus ist es möglich, noch weitere Größen zu berechnen:

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B} = N\mu_0 \tanh\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right) = N \cdot 2\mu_0 \langle s_i \rangle$$

$$\left. \frac{\partial M}{\partial B} \right| = \chi = N \frac{\mu_0^2}{kT} \frac{1}{\coth^2\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right)} \xrightarrow{B \rightarrow 0} N \frac{\mu_0^2}{kT}$$

Dies stellt das CURIE-Gesetz dar. Für die innere Energie folgt damit:

$$U = F + TS = -N\mu_0 B \tanh\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right) = -MB$$

$$U = \langle E \rangle = \sum_i -2\mu_0 B \langle s_i \rangle$$

3.3 Lineare Oszillatoren

Wir betrachten N unabhängige, gleichartige Oszillatoren. Die Energieeigenwerte des i -ten Oszillators lauten:

$$E_{n_i} = \hbar\omega \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \text{ mit } n_i = 0, 1, 2, \dots$$

Ein Mikrozustand wird beschrieben durch $|n\rangle = |n_1, n_2, \dots, n_N\rangle$ mit der Energie:

$$E_n = \sum_{i=1}^N \hbar\omega \left(n_i + \frac{1}{2} \right) = \sum_i E_{n_i}$$

Damit folgt für die kanonische Zustandssumme:

$$Z_K = \sum_{\{n_i\}} \exp\left(-\sum_i \frac{\hbar\omega(n_i + \frac{1}{2})}{kT}\right) = \sum_{n_1=0}^{\infty} \exp\left(\frac{\varepsilon_{n_1}}{kT}\right) \cdot \sum_{n_2=0}^{\infty} \exp\left(\frac{\varepsilon_{n_2}}{kT}\right) \cdot \dots \cdot \sum_{n_N=0}^{\infty} \exp\left(\frac{\varepsilon_{n_N}}{kT}\right) = (Z_K^0)^N$$

$$Z_K^0 = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \cdot \left[\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right]^n$$

An dieser Stelle benutzen wir den Grenzwert der geometrischen Reihe:

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$$

$$Z_K^0 = \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)} = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)}$$

a.) Freie Energie: $F = -kTN \ln(Z_K^0)$

b.) Entropie:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk \left[-\ln\left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right) + \frac{\frac{\hbar\omega}{kT}}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} \right] =$$

$$= \begin{cases} Nk \ln\left(\frac{kT}{\hbar\omega}\right) & \text{für } kT \gg \hbar\omega \\ Nk \ln\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) & \text{für } kT \ll \hbar\omega \end{cases}$$

c.) Innere Energie: $U = F + TS$

$$U = F + TS = N \left[\frac{1}{2} \hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} \right]$$

d.) Mittlere Besetzungszahl und spezifische Wärme:

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n \frac{1}{Z_K^0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}$$

Damit können wir die mittlere Energie eines Oszillators berechnen:

$$U = N \left\langle \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \right\rangle = N \left[\hbar\omega \langle n \rangle + \frac{1}{2} \right]$$

Für die spezifische Wärme folgt:

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} = Nk \cdot \left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^2 \cdot \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)} = \begin{cases} Nk & \text{für } kT \gg \hbar\omega \\ Nk \cdot \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \cdot \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) & \text{für } kT \ll \hbar\omega \end{cases}$$

* Hochtemperaturverhalten:

Bei hohen Temperaturen gilt der Gleichverteilungssatz: „Für jeden Freiheitsgrad, der im HAMILTONoperator quadratisch auftritt, ergibt sich ein Beitrag zu C von $\frac{1}{2}k$.“

3.4 Ideales Boltzmann gas

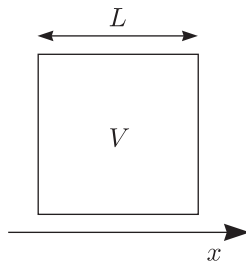
Wir betrachten gleichartige Teilchen in einem Volumen V (ohne Wechselwirkung) und unterscheidbar. Ein Mikrozustand läßt sich darstellen mittels des Tensorproduktes: $|n\rangle = |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes \dots \otimes |n_N\rangle$.

* Einteilchenzustände:

$$H_i = \frac{\vec{p}_i^2}{2m}; H_{total} = \sum_{i=1} H_i$$

* Impulseigenzustände:

$$|\vec{p}_i\rangle, \varepsilon_{p_i} = \frac{\vec{p}_i^2}{2m}$$



Wir betrachten periodische Randbedingungen:

$$\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle = \exp\left(i \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar}\right) = \langle \vec{r} + L \hat{e}_x | \vec{p} \rangle = \exp\left(i \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{\hbar}\right) \cdot \underbrace{\exp\left(i \frac{\vec{p} \cdot \hat{e}_x L}{\hbar}\right)}_{\equiv 1}$$

Die letzte Exponentialfunktion ist genau dann gleich 1, wenn gilt:

$$p_{ix}L = 2\pi n_{ix}\hbar$$

Zulässige Impulswerte sind damit:

$$p_{ix} = \frac{2\pi\hbar}{L} n_{ix} \text{ mit } n_{ix} = 0, \pm 1, \dots$$

Für die Energie des gesamten Systems resultiert also:

$$E_n = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^2 [n_{1x}^2 + n_{1y}^2 + n_{1z}^2 + n_{2x}^2 + \dots + n_{Nz}^2]$$

Des Weiteren ist es möglich, die Zustandssumme zu berechnen, wobei $Z_K = (Z_0)^{N \cdot D}$ (mit der Dimension D) ist:

$$Z_0 = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp\left(-n^2 \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2kT}\right)$$

Machen wir den Grenzübergang $L \mapsto \infty$, so ist es möglich, die Summe durch ein Integral zu ersetzen:

$$\lim_{L \rightarrow \infty} Z_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-n^2 \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2kT}\right) dn = \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} L = \frac{L}{\lambda_T} \text{ mit } \lambda_T = \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{-\frac{1}{2}}$$

Hierbei handelt es sich um die thermische DE BROGLIE-Wellenlänge; es handelt sich um die Wellenlänge von Teilchen der Energie $E = kT$. In mehreren Dimensionen gilt dann:

$$Z_K = \left(\frac{L}{\lambda_T}\right)^{N \cdot D}$$

* Freie Energie:

$$F = -NkT \ln\left(\frac{V}{\lambda_T^D}\right) = -NkT \ln\left(\frac{kT}{\Delta}\right)^{\frac{D}{2}} \text{ mit } \Delta = \frac{2\pi\hbar^2}{mL^2}$$

Δ nennt man charakteristische Energie (1.angeregter Zustand).

* Entropie:

$$S = Nk \frac{D}{2} \ln\left(\frac{kT}{\Delta}\right) + Nk \left(\frac{D}{2}\right)$$

* Innere Energie:

$$U = F + TS = Nk \frac{D}{2} T$$

Dies folgt nach dem Gleichverteilungssatz.

* Spezifische Wärme:

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \boxed{Nk \frac{D}{2}}$$

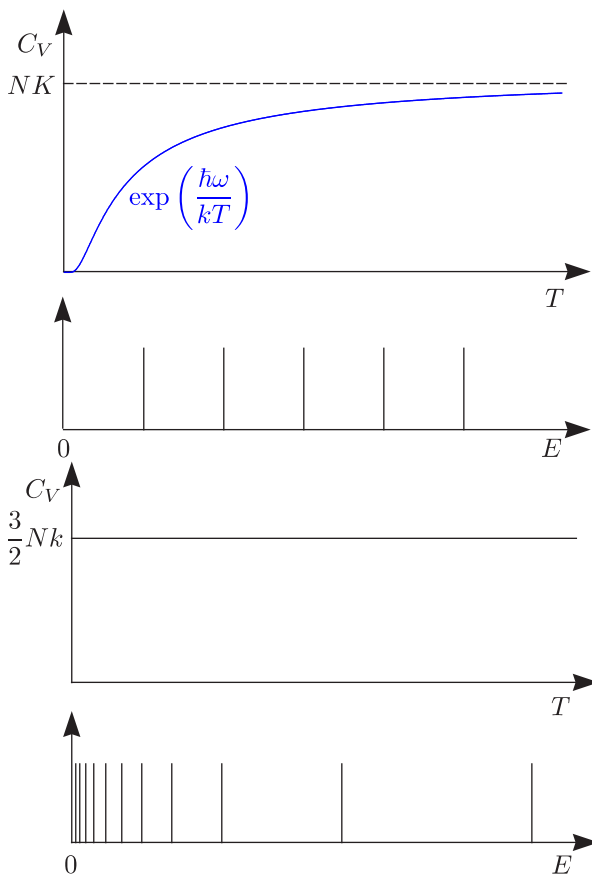
* Druck:

$$P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = \frac{NkT}{V}$$

Dies ist gerade das ideale Gasgesetz.

* Chemisches Potential:

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = \boxed{-\frac{D}{2} kT \ln \left(\frac{kT}{\Delta} \right)}$$



$$\lambda_r = \frac{2\pi\hbar}{p_r} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}} \text{ mit } \frac{p_r^2}{2m} = 2\pi kT$$

Die Bedingung ist $\Delta = kT_x$. Wir machen eine Abschätzung für $m \approx 10^{-26}$ kg (Atom). Dann ergibt sich mit $L_0 = 10^{-7}$ m, $\hbar \approx 6,6 \cdot 10^{-34}$ Js, $k_B \approx 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ ein Wert T_x von $\approx 10^{-15}$ K. Für $L = 10^{-3}$ m erhält man $T_x \approx 1$ K.

Für ultratiefe Temperaturen gilt $kT \ll \Delta$. Damit brauchen wir in Z_0 nur die ersten Terme zu berücksichtigen:

$$Z_0 = 1 + 2 \exp\left(-\frac{\pi\Delta}{kT}\right) + \dots$$

Damit ergibt sich für die freie Energie

$$F = -2kTN \exp\left(-\frac{\pi\Delta}{kT}\right)$$

und für die Entropie

$$S = 2kN \frac{\pi\Delta}{kT} \exp\left(-\frac{\pi\Delta}{kT}\right)$$

3.5 Systeme identischer Teilchen

Wir betrachten ein System von N identischen Teilchen. Dann ergibt sich mittels der Einteilchen-HAMILTONoperatoren $h(j)$:

$$H(1, 2, \dots, N) = \sum_{i=1}^N h(j)$$

Für diese Einteilchen-HAMILTONoperatoren gilt die Eigenwertgleichung $h|\lambda\rangle = \varepsilon_\lambda|\lambda\rangle$. Die Zustände des Systems lassen sich als **Produktzustände** aufschreiben:

$$\Phi^P(1, 2, \dots, N) = \varphi_{\lambda_1}(1)\varphi_{\lambda_2}(2)\dots\varphi_N(N), j = (\vec{r}_j, \sigma_j)$$

Die Einteilchenzustände sind orthonormiert und vollständig:

$$\int dj \varphi_\lambda^*(j)\varphi_{\lambda'}(j) = \delta_{\lambda\lambda'}; \sum_\lambda \varphi_\lambda^*(j)\varphi_\lambda(j') = \delta_{j,j'}$$

Damit ist auch Φ^P orthonormiert und vollständig:

$$\langle \Phi_n^P | \Phi_{n'}^P \rangle = \int d1 \dots dN \Phi_n^{P*}(1, \dots, N) \Phi_{n'}^P(1, \dots, N) = \delta_{\lambda_1, \lambda'_1} \dots \delta_{\lambda_N, \lambda'_N}$$

$$H|\Phi_n^P\rangle = E_n|\Phi_n^P\rangle; E_n = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{\lambda_j}$$

Postulat:

Zustände, die sich nur durch den Austausch identischer Teilchen unterscheiden, sind **äquivalent**.

Definition:

Es sei \hat{P} der Permutationsoperator (beispielsweise Transposition \hat{P}_{ij}) mit der Wirkung

$$\hat{P}_{ij}\phi(1, 2, \dots, i, j, \dots, N) = \phi(1, 2, \dots, j, i, \dots, N)$$

Jedes \hat{P} ist durch ein Produkt von „ \hat{P}_{ij} “ darstellbar. Aus $\hat{P}\Phi = \exp(i\theta)\Phi$ ergeben sich unitär äquivalente Zustände. In $D = 3$ Dimensionen gibt es zwei Klassen von Zuständen:

- 1.) Total symmetrische Zustände:

$$\hat{P}|\Phi_s\rangle = |\Phi_s\rangle \text{ für alle } \hat{P}$$

Solche Teilchen nennt man **Bosonen**.

- 2.) Total antisymmetrische Zustände:

$$\hat{P}|\Psi_a\rangle = (-1)^P|\Psi_a\rangle$$

P ist gerade oder ungerade, je nachdem ob es sich um eine gerade oder ungerade Permutation handelt. Eine Permutation ist genau dann gerade [ungerade], wenn sie sich durch eine gerade [ungerade] Anzahl von Transpositionen darstellen läßt. Solche Teilchen heißen **Fermionen**.

Bemerkungen:

i.) Genauere Untersuchung:

$D = 3$	$\theta = 0, \pi$
$D = 2$	θ beliebig (für $\theta \neq 0, \pi$: „Anyonen“)
$D = 1$	θ beliebig; aber irrelevant, weil kein Austausch möglich

ii.) Quantenfeldtheorie mit den Eigenschaften Lokalität, Kausalität und LORENTZinvarianz

In den 50er Jahren wurde das Spin-Statistik-Theorem bewiesen.

- * Fermionen: Halbzahliges Spin $S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$
- * Bosonen: Ganzzahliges Spin: $S = 0, 1, \dots$

3.5.1 Besetzungszahldarstellung

$$|\Phi_{s,a}\rangle = |n_1, n_2, \dots\rangle_{s,a} \equiv |\{n_\lambda\}\rangle_{s,a} \equiv |n\rangle$$

Die Zustände sind orthonormal

$$\langle \{n_\lambda\} | \{n'_\lambda\} \rangle = \delta_{n_1, n'_1} \delta_{n_2, n'_2} \dots$$

und natürlich auch vollständig:

$$\sum_{\{n_\lambda\}} |\{n_\lambda\}\rangle \langle \{n_\lambda\}| = \mathbf{1}$$

Für die Teilchenzahl N ergibt sich:

$$N = \sum_\lambda n_\lambda; \hat{N}|\{n_\lambda\}\rangle = N(\{n_\lambda\})|\{n_\lambda\}\rangle$$

Für nichtwechselwirkende Systeme gilt:

$$\hat{H}|\{n_\lambda\}\rangle = E(\{n_\lambda\})|\{n_\lambda\}\rangle; E(\{n_\lambda\}) = \sum_\lambda n_\lambda \varepsilon_\lambda$$

3.6 Das ideale Fermigas

$$H = \sum_{j=1}^N h(j) \text{ mit } h(j) = \frac{-\Delta}{2m}$$

$$h|\lambda\rangle = \varepsilon_\lambda|\lambda\rangle \text{ mit } \varepsilon_\lambda = \varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$$

Ein Mikrozustand $|\Phi\rangle$ wird beschrieben durch $|\Phi\rangle = |n_1, n_2, n_3, \dots\rangle$ mit $n_\lambda = 0, 1$ (Fermionen), wobei $\lambda = 1, 2, 3, \dots$ ist. Beispielsweise sei $\lambda = (k, \sigma)$ mit $\sigma = \pm 1 \equiv \uparrow, \downarrow$.

$$E_n = E(\{n_\lambda\}) = \sum_\lambda \varepsilon_\lambda n_\lambda, N_\alpha = N(\{n_\lambda\}) = \sum_\lambda n_\lambda$$

Wir betrachten N identische nichtwechselwirkende Fermionen:

$$\begin{aligned} W_G &= \frac{1}{Z_G} \exp\left(-\frac{E(\{n_\lambda\}) - \mu N(\{n_\lambda\})}{kT}\right) = \frac{1}{Z_G} \exp\left[-\sum_\lambda \frac{n_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)}{kT}\right] = \\ &= \frac{1}{Z_G} \left[\exp\left(-\frac{n_1 (\varepsilon_1 - \mu)}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{n_2 (\varepsilon_2 - \mu)}{kT}\right) \cdot \dots \right] \end{aligned}$$

$$Z_G = \sum_{n_1} \exp\left(-\frac{n_1 (\varepsilon_1 - \mu)}{kT}\right) \cdot \sum_{n_2} \exp\left(-\frac{n_2 (\varepsilon_2 - \mu)}{kT}\right) \cdot \dots = \prod_\lambda Z_\lambda \text{ mit } Z_\lambda = \sum_{n_\lambda} \exp\left(-\frac{n_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)}{kT}\right)$$

Die Antisymmetrie der Wellenfunktion erzwingt $n_\lambda = 0, 1$. Für die mittlere Besetzungszahl gilt:

$$\langle n_{\lambda_0} \rangle = \sum_{\{n_{\lambda_0}\}} n_{\lambda_0} W_G = \sum_{n_{\lambda_0}=0}^1 n_{\lambda_0} \cdot \frac{\exp\left[-\frac{n_{\lambda_0}(\varepsilon_{\lambda_0}-\mu)}{kT}\right]}{Z_{\lambda_0}} = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_{\lambda_0}-\mu}{kT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\lambda_0}-\mu}{kT}\right)} = \boxed{\frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_{\lambda_0}-\mu}{kT}\right) + 1}}$$

Dies ist genau die FERMI-DIRAC-Verteilung. Berechnen wir außerdem die Schwankung von n_λ :

$$\langle (n_\lambda - \langle n_\lambda \rangle)^2 \rangle = \langle n_\lambda^2 \rangle - (\langle n_\lambda \rangle)^2 = \langle n_\lambda \rangle - (\langle n_\lambda \rangle)^2 = \langle n_\lambda \rangle (1 - \langle n_\lambda \rangle) \leq \langle n_\lambda \rangle$$

Wir verwenden nun die Notation $\langle n_\lambda \rangle = f(\varepsilon_\lambda - \mu) = f_\lambda$.

$$\langle n_\lambda n_{\lambda'} \rangle = \langle n_\lambda \rangle \langle n_{\lambda'} \rangle$$

$$\langle N \rangle = \sum_\lambda f_\lambda; (\Delta N)^2 = \langle \hat{N}^2 \rangle - (\langle \hat{N} \rangle)^2 = \sum_\lambda f_\lambda (1 - f_\lambda) \leq \langle N \rangle \mapsto \frac{\Delta N}{\langle N \rangle} \leq \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \boxed{0}$$

Betrachten wir folgendes thermodynamisches Potential:

$$\Omega = \Omega(T, V, N) = -kT \ln(Z_G) = -kT \sum_\lambda \ln \left[1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon_\lambda - \mu}{kT}\right) \right]$$

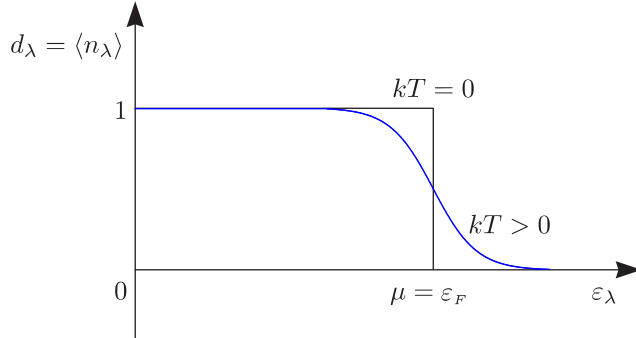
Damit ergibt sich weiter:

$$N = \langle N \rangle = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \sum_\lambda f_\lambda \equiv \sum_\lambda \langle n_\lambda \rangle$$

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = -\frac{\Omega}{T} + \sum_\lambda \frac{\varepsilon_\lambda - \mu}{T} f_\lambda$$

$$p = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T, \mu} = -\frac{\Omega}{V}$$

Der Grenzfall ergibt sich für $T = 0$: $f_\lambda \mapsto \Theta(\mu - \varepsilon_\lambda)$.

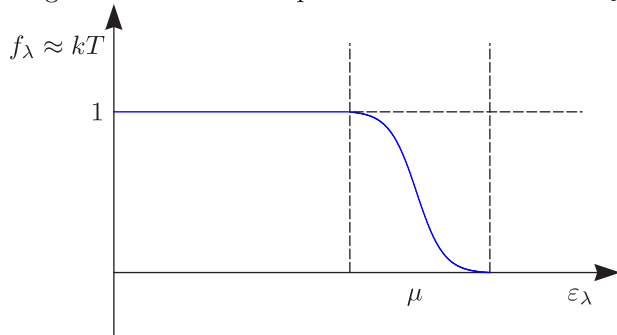


Betrachten wir den Grenzfall $T = 0$: $f_\lambda \mapsto \Theta(\mu - \varepsilon_\lambda)$.

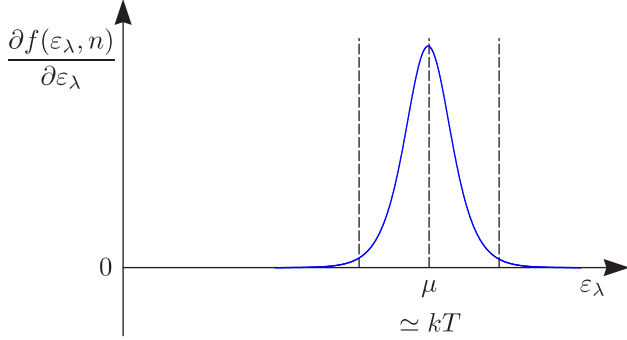
$$\Omega = \sum_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu) \Theta(\mu - \varepsilon_\lambda)$$

$$N = \sum_\lambda \Theta(\mu - \varepsilon_\lambda), \quad \mu|_{T=0} = \varepsilon_F$$

Es gelte nun für die Temperatur $T > 0$ und $kT \ll \varepsilon_F$.

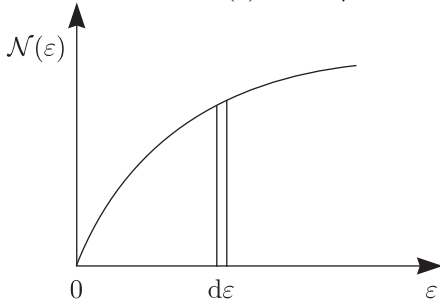


Betrachten wir die Ableitung der FERMIVerteilung nach ε_λ :



$$\Omega = -kTV(2s+1) \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \mathcal{N}(\varepsilon) \ln \left[1 + \exp \left(-\frac{\varepsilon - \mu}{kT} \right) \right] \quad \text{mit } \mathcal{N}(\varepsilon) = \frac{1}{V(2s+1)} \sum_{\lambda} \delta(\varepsilon - \varepsilon_\lambda)$$

$\mathcal{N}(\varepsilon)$ ist die sogenannte Zustandsdichte. Für λ gilt $\lambda = (\vec{k}, m_s)$ mit $m_s \in \{-S, \dots, +S\}$. Beispielsweise gilt für freie Fermionen: $\mathcal{N}(\varepsilon) = C \cdot \sqrt{\varepsilon}$ mit einer Konstanten C .



Durch zweimalige partielle Integration ergibt sich:

$$\Omega = -V(2s+1) \int_{-\infty}^{\infty} b(\varepsilon) [-f'(\varepsilon - \mu)] d\varepsilon \quad \text{mit } b(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\varepsilon} a(\varepsilon') d\varepsilon', \quad a(\varepsilon') = \int_{-\infty}^{\varepsilon'} \mathcal{N}(\varepsilon'') d\varepsilon''$$

Wir machen eine TAYLOREntwicklung:

$$b(\varepsilon) = b(\mu) + b'(\mu)(\varepsilon - \mu) + \frac{1}{2}b''(\mu)(\varepsilon - \mu)^2 + \dots$$

Mit dieser TAYLORreihe berechnen wir Ω :

$$\Omega = -V(2s+1) \left[b(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} [-f'(\varepsilon)] d\varepsilon + b'(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon [-f'(\varepsilon)] d\varepsilon + \frac{1}{2}b''(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon^2 [-f'(\varepsilon)] d\varepsilon + \dots \right]$$

Für die Integrale gilt nun:

$$\int_{-\infty}^{\infty} [-f'(\varepsilon)] d\varepsilon = 1, \quad \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon [-f'(\varepsilon)] d\varepsilon = 0, \quad \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon^2 [-f'(\varepsilon)] d\varepsilon = \frac{\pi^2}{3}(kT)^2$$

Und damit erhalten wir:

$$\boxed{\Omega = \Omega(T, V, N) = V(2s+1) \left[-b(\mu) - \frac{\pi^2}{6} \mathcal{N}(\mu)(kT)^2 + O(T^4) \right]}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon^n [-f'(\varepsilon)] d\varepsilon = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon^n}{4kT \cosh^2 \left(\frac{\varepsilon}{2kT} \right)} d\varepsilon$$

Mit der Substitution $x := \frac{\varepsilon}{kT}$ und $\varepsilon = kT \cdot x$ erhalten wir:

$$(kT)^2 \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{4} \frac{x^n}{\cosh^2 \left(\frac{x}{2} \right)} dx$$

Man will nun das chemische Potential μ eliminieren: $N(T, V, \mu) = N(= \text{const.}) \Rightarrow \mu = \mu(T, V, N)$. Beispielsweise ist es dann möglich $C_V(T, V, \mu)$ in $C_V(T, V, N)$ zu transformieren.

$$N(T, V, \mu) = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = V(2s+1) \left[\frac{\partial b}{\partial \mu} + \frac{\pi^2}{6} \frac{\partial \mathcal{N}(\mu)}{\partial \mu} (kT)^2 + \dots \right]$$

mit $\frac{\partial b}{\partial \mu} = a(\mu) = a(\varepsilon_F) + a'(\varepsilon_F)(\mu - \varepsilon_F) + \dots$ und $a'(\varepsilon_F) = \mathcal{N}(\varepsilon_F)$

Bei $T = 0$ gilt $\mu = \varepsilon_F$ und für $T > 0$ $(\mu - \varepsilon_F) \simeq 0$.

$$a(\varepsilon_F) = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \mathcal{N}(\varepsilon) d\varepsilon = \lim_{T \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{N}(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu) d\varepsilon = \mathcal{N}|_{T=0} \cdot \frac{1}{V(2s+1)} \text{ mit } \mathcal{N}|_{T=0} \equiv \mathcal{N} = \text{const.}$$

Durch Einsetzen und Auflösen erhalten wir:

$$\mu(T, V, N) = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6} \frac{\mathcal{N}'(\varepsilon_F)}{\mathcal{N}(\varepsilon_F)} (kT)^2 + O(T^4)$$

$$S(T, V, \mu) = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{\mu, V} = \frac{\pi^2}{3} V(2s+1) \mathcal{N}(\mu) k^2 T \text{ mit } \mathcal{N}(\mu) = \mathcal{N}(\varepsilon_F) + \mathcal{N}'(\varepsilon_F)(\mu - \varepsilon_F) + \dots$$

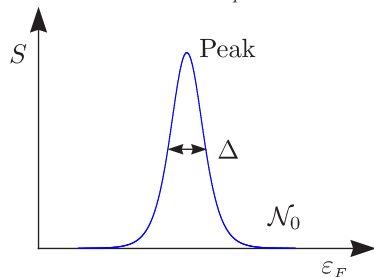
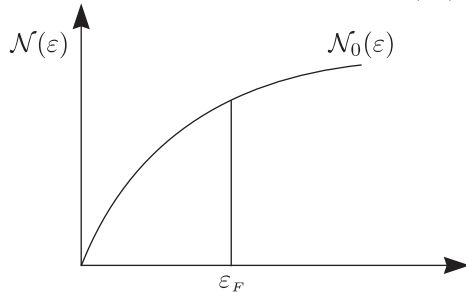
Es gilt $\mu - \varepsilon_F \sim T^2$.

$$S(T, V, N) = V(2s+1) \frac{\pi^2}{3} \mathcal{N}(\varepsilon_F) k^2 T + O(T^3)$$

$$\boxed{C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N} = S} \text{ und } \boxed{C_V = \gamma T \text{ mit } \gamma \propto \mathcal{N}(\varepsilon_F)}$$

$$\mathcal{N}(\varepsilon_F) \equiv \mathcal{N}_0 \Rightarrow \gamma \propto \mathcal{N}_0$$

Für schwere Fermionen gilt $\gamma \propto \mathcal{N}(\varepsilon_F) \approx 1000 \cdot \mathcal{N}_0$.



Beispiel:

Wir betrachten freie Fermionen, welche sich in einem Kasten mit dem Volumen $V = L^D$ befinden (periodische Randbedingung). Die Eigenvektoren lauten:

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x \text{ mit } n_x = 0, \pm 1, \pm 3, \dots$$

$$\varepsilon_\lambda = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(\frac{2\pi\hbar}{L} \right)^2 [n_x^2 + n_y^2 + n_z^2]$$

Wir setzen dies in die Zustandsdichte $\mathcal{N}(\varepsilon)$ ein:

$$\mathcal{N}(\varepsilon) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{p}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{p}}) \text{ mit } \sum_{\sigma=\pm 1} (2s+1) = 2, \sum_{p_x} = \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right) \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \text{ falls } V \mapsto \infty$$

* $D = 3$:

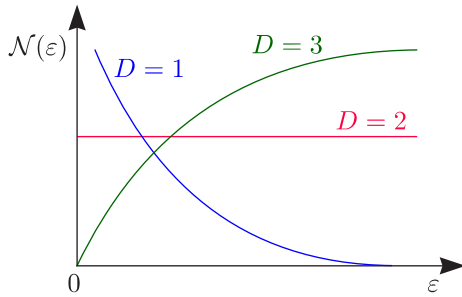
$$\mathcal{N}(\varepsilon) = \frac{mp(s)}{2\pi^2\hbar^3} \Rightarrow \mathcal{N}(\varepsilon_F) = \frac{mp_F}{2\pi^2\hbar^3} \text{ mit } p(\varepsilon) = \sqrt{2m\varepsilon}, p_F = p(\varepsilon_F)$$

* $D = 2$:

$$\mathcal{N}(\varepsilon) = \frac{m}{2\pi\hbar^2} = \text{const.}$$

* $D = 1$:

$$\mathcal{N}(\varepsilon) = \frac{m}{\pi\hbar p(\varepsilon)} \propto \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}$$



Weitere thermodynamische Größen sind:

* Kompressibilität:

$$\eta_T = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_T, n = \frac{N}{V}$$

Betrachten wir die GIBBS-DUHEMSche Gleichung:

$$d\mu = -\frac{S}{N} dT + \frac{V}{N} dp$$

Für $dT = 0$ gilt:

$$dp = \frac{N}{V} d\mu \equiv n d\mu \Rightarrow \eta_T = \frac{1}{n^2} \left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_T$$

$$n = \frac{1}{V} \cdot 2 \cdot \sum_{\vec{p}} f_{\vec{p}} = 2 \cdot \int \mathcal{N}(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu) d\varepsilon \Rightarrow \frac{\partial n}{\partial \mu} = 2 \int \mathcal{N}(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f(\varepsilon - \mu)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \Big|_{T=\text{const.}}$$

$$\eta_T = \frac{1}{n^2} 2\mathcal{N}(\varepsilon_F) + O(T^2)$$

* Spinsuszeptibilität:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} \text{ mit } M = \mu_0 \sum_{\vec{p}} [f(\varepsilon_{\vec{p}} - \mu - \mu_0 B) - f(\varepsilon_{\vec{p}} - \mu + \mu_0 B)]$$

$$\varepsilon_{\vec{p}\sigma} = \frac{p^2}{2m} - \mu_0 B \sigma \text{ mit } \sigma = \pm 1$$

$$\chi(T, V, N) = 2V(\mu_0)^2 \mathcal{N}(\varepsilon_F) + O(T^2)$$

Man kennt diese Größe aus der Festkörperphysik (Experimentalphysik V) als PAULISCHE Spinsuszeptibilität.

Wir betrachten hohe Temperaturen $kT \gg \varepsilon_F$. Wir nehmen an, daß $-\frac{\mu}{kT} \gg 1$ ist und damit gilt:

$$f(\varepsilon_\lambda - \mu) \simeq \exp\left[-\frac{\varepsilon_\mu}{kT}\right]$$

Für die Teilchendichte resultiert dann:

$$n = \frac{N}{V} = 2 \cdot \frac{1}{V} \sum_{\vec{p}} f(\varepsilon_{\vec{p}} - \mu) = 2 \int d\varepsilon \mathcal{N}(\varepsilon) \exp\left[-\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right], \lambda = (\vec{p}, \sigma)$$

$$\mathcal{N}(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2m^3}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon} \text{ mit } C_3 = \frac{\sqrt{2m^3}}{2\pi^2 \hbar^3}$$

$$n = 2C_3 \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \int_0^\infty d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) = \tilde{C}_3 \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) (kT)^{\frac{3}{2}} \text{ mit } \tilde{C}_3 = 2C_3 \int_0^\infty \sqrt{x} \exp(-x) dx = 2C_3 \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

Aus $\frac{N}{V} = n = n(T, V, \mu)$ ergibt sich:

$$\begin{aligned} \mu = \mu(T, V, N) &= kT \ln \left[\frac{n}{\tilde{C}_3 (kT)^{\frac{3}{2}}} \right] = kT \ln \left[\left(\frac{\lambda(T)}{\lambda_F} \right)^3 \frac{4}{3\pi} \right] = \\ &= \underbrace{\frac{3}{2} kT \ln \left(\frac{\varepsilon_F}{kT} \right) + \text{const.}}_{T \mapsto \infty: \mu(T) \mapsto -\infty} \text{ mit } \lambda(t) = \left(\frac{2\pi \hbar^2}{mkT} \right)^{\frac{1}{2}}, \lambda_F = \frac{2\pi \hbar}{p_F} \end{aligned}$$

λ_F steht etwa für den mittleren Teilchenabstand. Betrachten wir nun das thermische Potential:

$$\Omega = -kTV \int d\varepsilon \mathcal{N}(\varepsilon) \ln \left[1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) \right] \simeq -kTV \int d\varepsilon \mathcal{N}(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) \equiv -kTN(T, V, \mu)$$

* Druck:

$$p = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} = kT \left(\frac{\partial N}{\partial V} \right)_{T, \mu} = \boxed{kT \frac{\mu}{V}}$$

Also ergibt sich hier die ideale Gasgleichung $pV = NkT$. Außerdem können wir die Entropie S und innere Energie U berechnen:

$$\boxed{S = \frac{3}{2} Nk \ln \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right) + \text{const.}}$$

$$U = \frac{3}{2} NkT \Rightarrow \boxed{C_V = \frac{3}{2} Nk}$$

* Kompressibilität:

$$\chi_T = \frac{1}{nkT} = \boxed{\frac{V}{NkT}}$$

* Suszeptibilität:

$$\chi = \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_{B=0} = \boxed{\frac{N (\mu_0)^2}{V kT}}$$

Dies ist gerade das CURIESche Gesetz. Für $T \mapsto 0$ gilt $\chi = \text{const.} \approx \mathcal{N}(\varepsilon_F) (\mu_0)^2$.

3.7 Ideales Bosegas

Mikrozustände werden beschrieben durch:

$$|\phi\rangle_{Boson} = |n_1, n_2, n_3, \dots\rangle \text{ für } n_\lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$E(\{n_\lambda\}) = \varepsilon_1 n_1 + \varepsilon_2 n_2 + \dots \text{ mit } h|\lambda\rangle = \varepsilon_\lambda |\lambda\rangle$$

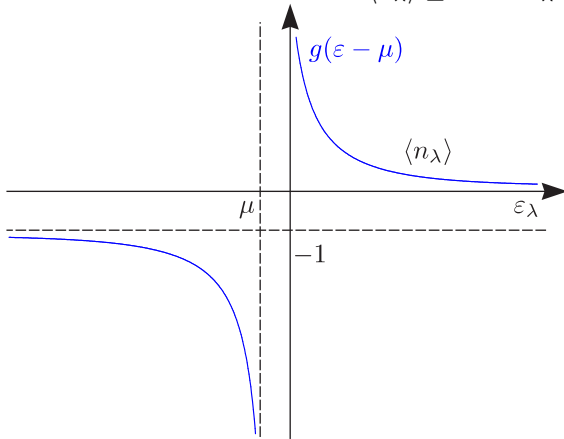
Beispielsweise gilt für freie Teilchen $\lambda = (\vec{p})$ und $\varepsilon_\lambda \mapsto \varepsilon_{\vec{p}} = \frac{\vec{p}^2}{2m}$. Wir wollen nun großkanonisch rechnen. Für die Zustandssumme gilt:

$$Z_L = \sum_{\{n_\lambda\}} \exp \left[-\frac{E(\{n_\lambda\}) - \mu N(\{n_\lambda\})}{kT} \right] = \prod_\lambda Z_\lambda \text{ mit } Z_\lambda = \sum_{n_\lambda=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{(\varepsilon_\lambda - \mu)n_\lambda}{kT} \right] = \frac{1}{1 - \exp \left[-\frac{\varepsilon_\lambda - \mu}{kT} \right]}$$

Für die mittlere Besetzungszahl ergibt sich:

$$\langle n_\lambda \rangle = \frac{1}{Z_\lambda} \sum_{n_\lambda=0}^{\infty} n_\lambda \exp \left[-\frac{(\varepsilon_\lambda - \mu)n_\lambda}{kT} \right] = -kT \frac{\partial}{\partial \varepsilon_\lambda} \ln(Z_\lambda) = \frac{1}{\exp \left(\frac{\varepsilon_\lambda - \mu}{kT} \right) - 1} \equiv g(\varepsilon_\lambda - \mu)$$

g nennt man BOSE-Funktion. Aus $\langle n_\lambda \rangle \geq 0$ und $\varepsilon_\lambda \geq 0$ ergibt sich $\mu \leq 0$.



* Potential:

$$\Omega(T, V, \mu) = -kT \ln(Z_G) = +kT \sum_\lambda \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\varepsilon_\lambda - \mu}{kT} \right) \right]$$

* Entropie:

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = -\frac{\Omega}{T} + \sum_\lambda \frac{\varepsilon_\lambda - \mu}{T} g(\varepsilon_\lambda - \mu)$$

* Innere Energie:

$$U = \sum_\lambda \varepsilon_\lambda g(\varepsilon_\lambda - \mu)$$

Bei **hohen Temperaturen** gilt:

$$-\frac{\mu}{kT} \gg 1 \Rightarrow g(\varepsilon_\lambda - \mu) = \langle n_\lambda \rangle \simeq \exp \left[-\frac{\varepsilon_\lambda - \mu}{kT} \right]$$

Aus $N(T, V, \mu)$ ergibt sich $\mu(T, V, N)$:

$$\mu(T, V, N) = 3kT \ln \left(\frac{\lambda(T)}{a_0} \right) + \text{const. mit } a_0 = \left(\frac{N}{V} \right)^{-\frac{1}{3}}$$

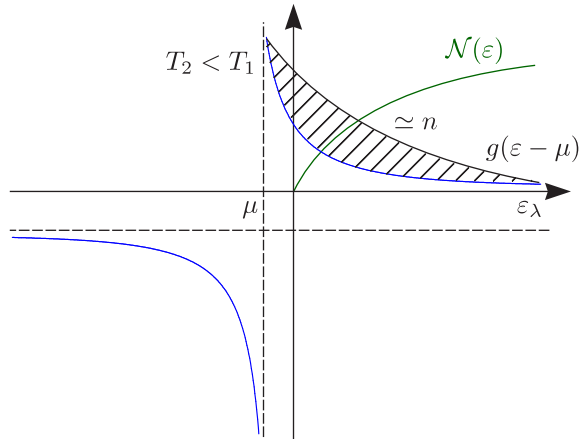
Man bezeichnet dieses als **BOLTZMANN-Gas**. Bei tiefen Temperaturen gilt ($\lambda = \vec{p}$):

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{p}} g(\varepsilon_{\vec{p}} - \mu) = \int d\varepsilon \mathcal{N}(\varepsilon) \frac{1}{\exp \left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT} \right) - 1} \leq \int d\varepsilon \mathcal{N}(\varepsilon) \frac{1}{\exp \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right) - 1} \Leftrightarrow \mu \leq 0$$

Damit können wir n berechnen:

$$n \leq C_3(kT)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{\exp(x) - 1} = C_3(kT)^{\frac{3}{2}} \cdot \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

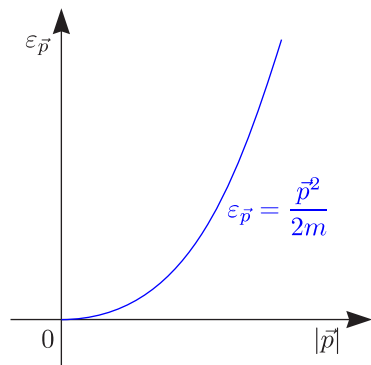
$$n \leq \frac{1}{\lambda(T)^3} \cdot \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \alpha \cdot T^{\frac{3}{2}} \text{ mit } \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2,612$$



Der Fehler ist, daß $g(\varepsilon_{\vec{p}} - \mu)$ bei $\varepsilon_{\vec{p}=\vec{0}} = 0$ nicht glatt ist.

$$n = \frac{N}{V} = \sum_{\vec{p}} g(\varepsilon_{\vec{p}} - \mu) = \langle n_{\vec{p}=\vec{0}} \rangle + \sum_{\vec{p} \neq \vec{0}} g(\varepsilon_{\vec{p}} - \mu) \Rightarrow n = \langle n_{\vec{p}=\vec{0}} \rangle + \int d\varepsilon \mathcal{N}(\varepsilon) g(\varepsilon - \mu)$$

$$\langle n_{\vec{p}=\vec{0}} \rangle \Rightarrow n_0(T) = \frac{N_0(T)}{V}$$

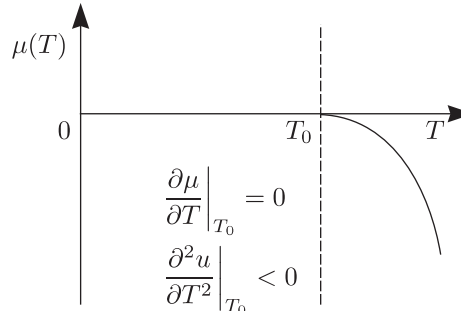
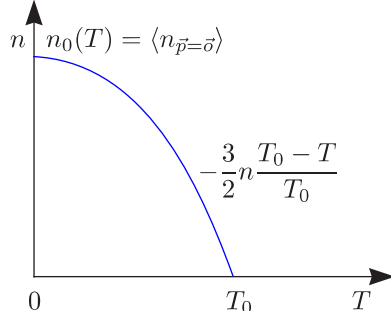


Für $T < T_0$ ($\mu = 0$) findet die BOSE-Kondensation statt: $\langle n_{\vec{p}=\vec{0}} \rangle = n_0(T) \simeq 1$ ($N_0(T) \simeq 10^{23}$, makroskopisch!).

$$n_0(T) = n \left[1 - \left(\frac{a_0}{\lambda(T)} \right)^3 \cdot \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \right] = n \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

$$T_0 = \frac{1}{k} \cdot 2\pi \cdot \left[\zeta\left(\frac{3}{2}\right) \right]^{-\frac{2}{3}} \cdot \frac{\hbar^2}{ma_0} \propto \frac{1}{a_0} = \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \text{ mit } \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 3,31$$

Wir veranschaulichen die BOSE-Kondensation:

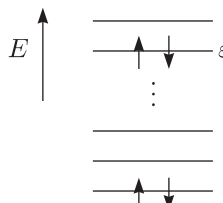

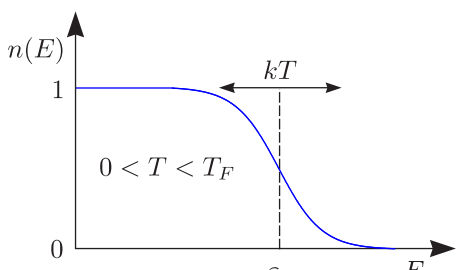
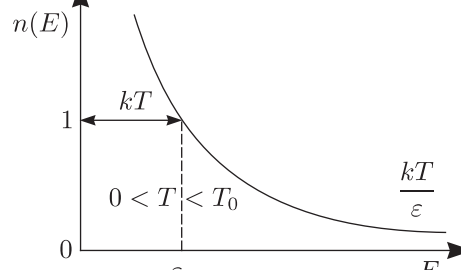
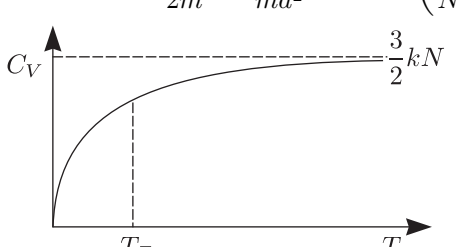
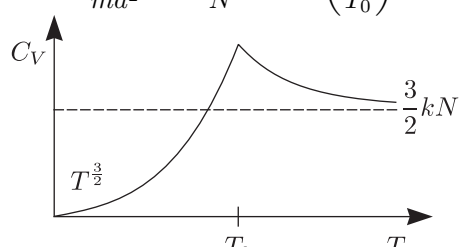


$$\langle n_\lambda \rangle \sim N$$

Das Kondensat kann mit **einer** Wellenfunktion beschrieben werden:

$$\psi(\vec{r}) = |\psi| \exp(i\Theta(\vec{r}))$$

3.8 Gegenüberstellung Fermigas – Bosegas

	FERMIGAS	BOSEGAS
Symmetrie	$\psi(\vec{r}_1\sigma_1, \dots, \vec{r}_N\sigma_N)$ total antisymmetrisch	total symmetrisch
Besetzung	$n_\lambda = 0, 1$	$n_\lambda = 0, 1, 2, \dots, \infty$
Grundzustand		
Spezifische Wärme	 $kT_F = \epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{ma^2} \text{ mit } a = \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}}$	 $kT_0 \sim \frac{\hbar^2}{ma^2} \text{ mit } \frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}$
		

Ein schwach wechselwirkendes BOSEgas wird durch die Kondensatwellenfunktion $\psi_0 = |\psi_0| \exp(i\phi(\vec{r}))$ mit dem suprafluiden Strom $\vec{j}_s = \rho_s \vec{v}_s$ beschrieben, wobei $\vec{v}_s \approx \vec{\nabla}\phi$ ist.

3.9 Photonen und Phononen

Systeme harmonischer Oszillatoren: Nicht wechselwirkende BOSEsysteme der als Teilchen interpretierten Oszillatorquanten

Oszillator	Bosonen
Eigenschwingung λ	Einteilchenzustand λ
Anregungszahl n_λ (Zahl der Oszillationen)	Besetzungszahl n_λ
$E_n = \sum_\lambda \hbar\omega_\lambda \left(n_\lambda + \frac{1}{2}\right)$	$E_n = \sum_\lambda \epsilon_\lambda n_\lambda$
Der Unterschied ist, daß die Zahl der Oszillatorquanten nicht erhalten ist.	
$\mu = 0$	$\mu \leq \epsilon_{min}$
$\sum_\lambda n_\lambda$ beliebig	$\sum_\lambda n_\lambda = N$ fest

1.) Quantisiertes elektromagnetisches Feld

Betrachten wir die Lösungen der MAXWELLGleichungen, beispielsweise für da elektrische Feld:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \hat{e}_s E_0 \exp \left[i \left(\vec{k} \vec{r} - \omega t \right) \right] \text{ mit } \omega = \omega_k = ck$$

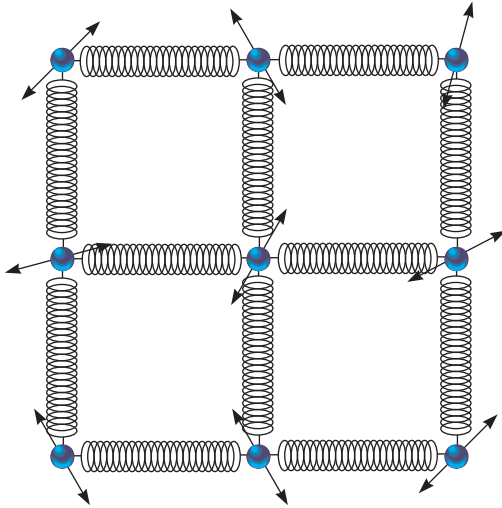
Wir setzen diesen Ansatz in die Wellengleichung ein:

$$\left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \vec{\nabla}^2 \right) \vec{E}(\vec{r}, t) = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \omega_k^2 \right)$$

Vergleiche mit dem harmonischen Oszillator $\ddot{x} + \omega_0^2 x = 0$. Die Energie werden quantisiert durch $\varepsilon_{\vec{k}} = \hbar \omega_{\vec{k}} = c|\vec{p}|$ und die Impuls durch $\vec{p} = \hbar \vec{k}$. Das elektromagnetische Strahlungsfeld läßt sich darstellen durch unabhängige lineare Oszillatoren für jede Wellenzahl \vec{k} und Polarisisation s . Jeder von diesen Oszillatoren befindet sich in einem Zustand, welcher von einer bestimmten Zahl $n_{\vec{k},s}$ von Quanten besetzt ist.

$$E_n = \sum_{\vec{k},s} \varepsilon_{\vec{k},s} \left(n_{\vec{k},s} + \frac{1}{2} \right)$$

2.) Gitterschwingungen im Festkörper



Die Eigenmoden des harmonisch gekoppelten Kristallgitters werden durch Wellenvektoren \vec{k} und den Polarisationsvektor s bezeichnet. Betrachten wir die Energie (akustischer Gitterschwingungen) einer solchen Probe:

$$\varepsilon_{\vec{k},s} = \hbar \omega_{\vec{k},s} = c_s |\vec{p}| \text{ mit } \vec{p} = \hbar \vec{k} \text{ wobei } |\vec{k}|a \ll 1$$

a ist hierbei die Gitterkonstante.

Kommen wir zum großen thermodynamischen Potential:

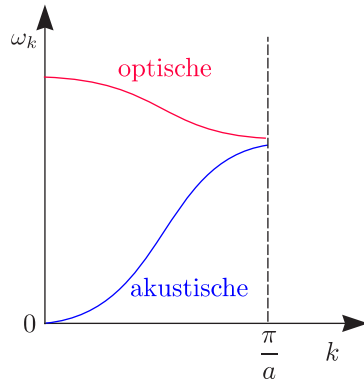
$$\Omega(T, V; \mu = 0) = kT \sum_{\vec{k},s} \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\varepsilon_{\vec{k},s}}{kT} \right) \right] = kTV \int_0^{+\infty} d\omega \mathcal{N}(\omega) \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar\omega}{kT} \right) \right]$$

Die Zustandsdichte für $\omega = ck$ im dreidimensionalen Raum lautet:

$$\mathcal{N}(\omega) = 2 \cdot \frac{4\pi p^2}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \frac{\hbar dk}{d\omega} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}$$

Der Faktor zwei kommt von den zwei möglichen Polarisationen.

$$\Omega = V \cdot \frac{(kT)^4}{\pi^2 \cdot (\hbar c)^3} \int_0^{\infty} x^2 \ln(1 - \exp(-x)) dx = V \cdot \frac{(kT)^4}{\pi^2 \cdot (\hbar c)^3} \cdot \left(-\frac{\pi^4}{15} \right) = \boxed{-\gamma VT^4}$$



* Spezifische Wärme: $C_V = 12 \cdot \gamma \cdot V \cdot T^3$

* Strahlungsdruck: $P = -\frac{\partial \Omega}{\partial V} = \gamma \cdot T^4$

Betrachten wir außerdem die Strahlungsenergie pro Frequenzintervall $d\omega$:

$$\frac{dE_\omega}{d\omega} = V \mathcal{N}(\omega) \cdot \hbar \omega \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right) - 1} = \boxed{V \cdot \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right) - 1}}$$

Dies ist gerade das bekannte PLANCKsche Strahlungsgesetz.

$$\langle n_{\vec{k},s} \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_{\vec{k},s}}{kT}\right) - 1}$$

$$\frac{dE_\omega}{d\omega} = V \frac{\omega^2}{\pi^2 c^2} \begin{cases} kT & \text{für } \hbar \omega \ll kT \quad \text{RAYLEIGH - JEANS} \\ \hbar \omega \exp\left(-\frac{\hbar \omega}{kT}\right) & \text{für } \hbar \omega \gg kT \quad \text{WIEN} \end{cases}$$

Kapitel 4

Aufbau der statistischen Physik

4.1 Zustandsparameter

4.1.1 Reine Zustände

Wir betrachten ein N -Teilchensystem, welches sich im Zustand $|\psi_i\rangle$ befinden soll. Der Zustand werde durch die Wellenfunktion $\psi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N | \psi_i \rangle$. Der Erwartungswert einer physikalischen Größe X im Zustand ψ_i sei:

$$X_i = \langle \psi_i | \hat{X} | \psi_i \rangle = \sum_{n,m} \langle \psi_i | n \rangle \langle n | \hat{X} | m \rangle \langle m | \psi_i \rangle$$

$\{|n\rangle\}$ sei hierbei eine orthogonale, vollständige Basis:

$$\sum_n |n\rangle \langle n| = \mathbf{1}$$

Bei $\langle \psi_i | n \rangle$ handelt es sich um Skalarprodukte, also reelle Zahlen, womit gilt:

$$X_i = \sum_{n,m} \langle n | \hat{X} | m \rangle \langle m | \psi_i \rangle \langle \psi_i | n \rangle = \sum_n \langle n | \hat{X} \hat{P}_i | n \rangle = \text{Sp}(\hat{X} \hat{P}_i)$$

Wir haben hierbei den Projektor auf den Zustand $|\psi_i\rangle$ eingeführt, nämlich $\hat{P}_i = |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$.

4.1.2 Statistische Zustände

Wir betrachten eine Gesamtheit von identischen Systemen. Die relative Häufigkeit (Wahrscheinlichkeit), einen Zustand $|\psi_i\rangle$ zu finden, bezeichnen wir mit γ_i :

$$\sum_i \gamma_i = 1 \text{ mit } 0 \leq \gamma_i \leq 1$$

(Die $|\psi_i\rangle$ bilden eine vollständige, aber nicht notwendig orthogonale Basis.) Der statistische Mittelwert von X erhält man als:

$$\langle X \rangle = \sum_i \gamma_i \langle \psi_i | \hat{X} | \psi_i \rangle = \sum_i \gamma_i \cdot \text{Sp}(\hat{X} \hat{P}_i) = \text{Tr}(\hat{X} \hat{W}) \text{ mit } \boxed{\hat{W} = \sum_i \gamma_i \hat{P}_i}$$

Man nennt \hat{W} den **Zustandsoperator**. Fassen wir die Eigenschaften von \hat{W} zusammen:

1.) Normiertheit: $\text{Sp}(\hat{W}) = 1$

$$\text{Sp}(\hat{W}) = \sum_n \langle n | \hat{W} | n \rangle = \sum_i \gamma_i \sum_n \langle n | \psi_i \rangle \langle \psi_i | n \rangle = \sum_i \gamma_i \sum_n \langle \psi_i | n \rangle \langle n | \psi_i \rangle = \sum_i \gamma_i \cdot \langle \psi_i | \psi_i \rangle = \sum_i \gamma_i = 1$$

2.) Hermitizität: $\hat{W}^\dagger = \hat{W}$

Dies folgt aus $(|\psi_i\rangle \langle \psi_i|)^\dagger = |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$ und $\gamma_i = \gamma_i^*$.

3.) Positivität: $\langle \psi | \hat{W} | \psi \rangle \geq 0$ mit beliebigem $|\psi\rangle$

Hermitesche Operatoren besitzen Eigenzustände, welche orthogonal sind und reelle Eigenwerte haben. Sei also $A = A^\dagger$ mit $A|\nu\rangle = a_\nu|\nu\rangle$, wobei a_ν reell ist und $\langle\nu|\nu'\rangle = \delta_{\nu,\nu'}$ gelte.

$$\hat{W}|\mu\rangle = w_\mu|\mu\rangle \Rightarrow \hat{W} = \sum_{\mu} w_\mu|\mu\rangle\langle\mu|$$

4.1.3 Mittelwerte und Korrelationen

* Mittelwert:

Mit $\text{Sp}(AB) = \text{Sp}(BA)$ und $(\langle\psi|A|\psi\rangle)^* = \langle\psi|A^\dagger|\psi\rangle$ ergibt sich:

$$\langle\hat{X}\rangle = \text{Sp}(\hat{X}\hat{W}) = \text{Sp}(\hat{X}^\dagger\hat{W}^\dagger) = \text{Sp}(\hat{W}^\dagger\hat{X}^\dagger) = \text{Sp}((\hat{X}\hat{W})^\dagger) = (\text{Sp}(\hat{X}\hat{W}))^*$$

Damit ist $\langle\hat{X}\rangle$ reell.

* Schwankungen:

Mit $\hat{W}^2 = \hat{W}$ ergibt sich:

$$\left\langle (\hat{X} - \langle\hat{X}\rangle)^2 \right\rangle = \langle\hat{X}^2\rangle - (\langle\hat{X}\rangle)^2 = \text{Sp}(\hat{X}^2\hat{W}) - (\text{Sp}(\hat{X}\hat{W}))^2$$

* Wahrscheinlichkeitsverteilung einer physikalische Größe X :

$$P(x) = \frac{1}{2}\text{Sp} \left[\delta(X - \hat{X}) \hat{W} + \hat{W} \delta(X - \hat{X}) \right]$$

* Korrelationspunkt:

Wir betrachten zwei Meßgrößen X und Y :

$$\left\langle (\hat{X} - \langle\hat{X}\rangle) (\hat{Y} - \langle\hat{Y}\rangle) \right\rangle = \langle\hat{X}\hat{Y}\rangle - \langle\hat{X}\rangle\langle\hat{Y}\rangle, \text{ falls } [\hat{X}, \hat{Y}] = 0$$

$$\left\langle (\hat{X} - \langle\hat{X}\rangle) (\hat{Y} - \langle\hat{Y}\rangle) \right\rangle \left\langle \frac{1}{2} (\hat{X}\hat{Y} + \hat{Y}\hat{X}) \right\rangle - \langle\hat{X}\rangle\langle\hat{Y}\rangle, \text{ falls } [\hat{X}, \hat{Y}] \neq 0$$

4.1.4 Einteilchen-Dichtematrix und Verteilungsfunktion

Wir teilen den HILBERT-Raum in zwei Unterräume auf: $|n\rangle = |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle = |n_1, n_2\rangle$. Wenn die Observable X_1 nur von $|n_1\rangle$ abhängt, gilt $\langle n'|\hat{X}_1|n\rangle = \langle n_1|\hat{X}_1|n'_1\rangle\delta_{n'_2, n_2}$.

$$\langle\hat{X}_1\rangle = \text{Sp}(\hat{X}_1\hat{W}) = \text{Tr}_1(\hat{X}_1\hat{W}_1); \langle n'_1|\hat{W}_1|n_1\rangle = \sum_{n_2} \langle n'_1, n_2|\hat{W}|n_1, n_2\rangle$$

Man spricht von einem **verkürzten Zustandsoperator**. Betrachten wir als Beispiel die Ortsraumdarstellung:

$$|n\rangle = |\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\rangle \text{ mit } |n_1\rangle = |\vec{r}_1\rangle, |n_2\rangle = |\vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\rangle$$

$$\langle\vec{r}'_1|\hat{W}_1|\vec{r}_1\rangle = \int d^3r_2 \dots d^3r_N \langle\vec{r}_N, \dots, \vec{r}_2; \vec{r}'_1|\hat{W}|\vec{r}_1; \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\rangle$$

Für den Einteilchen-Dichteoperator gilt $\hat{\rho} = \hat{X}_1 = \delta(\hat{r}_1 - \vec{r}_0)$.

$$\langle\vec{r}'_1|\hat{X}_1|\vec{r}_1\rangle = \delta(\vec{r}'_1 - \vec{r}_1)\delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_0)$$

$$\langle\hat{\delta}\rangle = \langle\vec{r}_0|\hat{W}_1|\vec{r}_0\rangle$$

4.2 Schrödinger- und Heisenberg-Bild

$$\hat{W} = \sum_i \gamma_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$$

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

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} = H |\psi_i\rangle \langle \psi_i| - |\psi_i\rangle \langle \psi_i| H$$

Schreiben wir $|\psi_i\rangle \langle \psi_i|$ als \hat{P}_i , so gilt also:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{P}_i = [H, \hat{P}_i] \Rightarrow \boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W} = [H, \hat{W}]}$$

Dies ist die sogenannte VON-NEUMANN-Gleichung.

4.2.1 Zeitentwicklungsoperator

Mittels des Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}(t)$ läßt sich ein Zustand zum Zeitnullpunkt zu einem Zustand zur Zeit t entwickeln: $|\psi_i, t\rangle = \hat{U}(t) |\psi_i, 0\rangle$. Damit gilt:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t) = \hat{H} \hat{U}(t) \text{ mit } \hat{U}(0) = \mathbf{1}$$

Falls \hat{H} zeitunabhängig ist, läßt sich diese Differentialgleichung lösen durch:

$$\boxed{\hat{U}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \cdot t\right)} \quad \boxed{\hat{W}(t) = \hat{U}(t) \hat{W}(0) \hat{U}^\dagger(t)}$$

4.2.2 Mittelwerte

$$\langle \hat{X}(t) \rangle = \text{Sp}(\hat{X} \hat{W}(t)) = \text{Sp}(\hat{X} \hat{U}(t) \hat{W}(0) \hat{U}^\dagger(t)) = \text{Sp}(\hat{U}^\dagger \hat{X} \hat{U}(t) \hat{W}(0)) = \text{Sp}(\hat{X}(t) \hat{W}(0))$$

$$\hat{X}_H(t) = \hat{U}^\dagger(t) \hat{X}(0) \hat{U}(t) \Rightarrow \boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{X}_H(t) = [\hat{X}_H(t), \hat{X}]}$$

Dies ist die HEISENBERG-Gleichung.

	SCHRÖDINGER	HEISENBERG
Zustände	$ \psi_S\rangle = \psi_i(t)\rangle$	$ \psi_H\rangle = \psi_i(0)\rangle$
Operator	$\hat{X}_S = \hat{X}(0)$	$\hat{X}_H = \hat{U}^\dagger \hat{X}(0) \hat{U}$
Zustandsoperator	$\hat{W}_S = \hat{U} \hat{W}(0) \hat{U}^\dagger$	$\hat{W}_H = \hat{W}(0)$

Für zeitabhängige Korrelationsfunktionen gilt:

$$\langle \hat{X}(0) \hat{Y}(t) \rangle = \text{Tr}(\hat{X}(0) \hat{Y}(t) \hat{W}_H)$$

Beispiel:

Wir betrachten die HAMILTON-Funktion eines harmonischen Oszillators:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

Dann erhalten wir die beiden Gleichungen:

$$1.) \quad i\hbar \frac{\partial p}{\partial t} = [p, H] = -i\hbar m \omega^2 x$$

$$2.) \quad i\hbar \frac{\partial x}{\partial t} = i \cdot \frac{\hbar}{m} \cdot p$$

Diese Gleichungen werden bekanntlich gelöst durch den Ansatz:

$$\hat{p}(t) = \hat{p}_1 \cos(\omega t) + \hat{p}_2 \sin(\omega t)$$

$\hat{p}(0)$ und $\hat{x}(0)$ seien vorgegeben:

$$\hat{p}_1 = \hat{p}(0); \quad \hat{p}_2 = \frac{1}{\omega} \cdot \dot{\hat{p}}(0) = -m\omega \hat{x}(0)$$

Damit erhalten wir:

$$\hat{p}(t) = \hat{p}(0) \cos(\omega t) - m\omega \hat{x}(0) \sin(\omega t), \quad \hat{x}(t) = \hat{x}(0) \cos(\omega t) + \frac{1}{m\omega} \hat{p}(0) \sin(\omega t)$$

$$\langle \hat{x}(0) \hat{x}(t) \rangle = \cos(\omega t) \cdot \langle \hat{x}(0) \hat{x}(0) \rangle + \frac{1}{m\omega} \sin(\omega t) \langle \hat{x}(0) \hat{p}(0) \rangle$$

$$\langle \hat{x}(0) \hat{p}(t) \rangle = \cos(\omega t) \cdot \langle \hat{x}(0) \hat{p}(0) \rangle - m\omega \sin(\omega t) \langle \hat{x}(0) \hat{x}(0) \rangle$$

4.2.3 Zustandsoperator

Gegeben ist ein quantenmechanisches System vieler Teilchen. Durch Messung des Zustandes erhält man $|\psi_i\rangle$, also einen möglichen Zustand der Menge aller möglichen Meßergebnisse $\{|\psi_i\rangle\}$. Wir betrachten die Gesamtheit von N_G identischen Kopien des Systems (präpariert unter identischen Nebenbedingungen). Die Messung des Zustands aller Systeme der Gesamtheit ergibt den Zustand $|\psi_i\rangle$ mit der relativen Häufigkeit γ_i . Damit kommt man auf den statistischen Mittelwert einer Beobachtungsgröße X :

$$\langle X \rangle = \sum_i \gamma_i \langle \psi_i | \hat{X} | \psi_i \rangle = \text{Sp}(\hat{X} \hat{W})$$

$$\hat{W} = \sum_i \gamma_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$$

Für den Zustandsoperator gilt $\text{Sp}(\hat{W}) = 1$, $\hat{W}^\dagger = \hat{W}$ und $\langle \psi | \hat{W} | \psi \rangle \geq 0$.

4.2.4 Zeitabhängige Zustände

$$\hat{W} = \hat{W}(t) = \sum_i \gamma_i |\psi_i(t)\rangle \langle \psi_i(t)|$$

$$\langle X(t) \rangle = \text{Sp}(\hat{X} \hat{W}(t)) = \text{Sp}(\hat{X}_H(t) \hat{W}(0)) \quad \text{mit} \quad \hat{X}_H(t) = \hat{U}^\dagger(t) \hat{X}(0) \hat{U}(t) \quad \text{im HEISENBERG-Bild}$$

4.3 Thermodynamische Potentiale

Ein Gleichgewichtszustand ist zeitunabhängig; es handelt sich um einen stationären Zustand.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{W} = 0 = [\hat{J}, \hat{W}]$$

Damit sind $|\psi_i\rangle$ simultane Eigenzustände von \hat{H} und \hat{W} ; es gelten also die Eigenwertgleichungen:

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle, \quad \hat{W}|n\rangle = W(n)|n\rangle$$

$W(n)$ besitzt folgende Eigenschaften:

- 1.) $\text{Sp}(\hat{W}) = 1 \Rightarrow \sum_n W(n) = 1$
- 2.) $\hat{W}^\dagger = \hat{W} \Rightarrow W(n)$ ist reell.
- 3.) $\langle \psi | \hat{W} | \psi \rangle \geq 0 \Rightarrow W(n) \geq 0$

$$\langle X \rangle = \text{Sp}(\hat{X} \hat{W}) = \sum_n \langle n | \hat{X} | n \rangle W(n)$$

Die Entropie $S([\hat{W}]) = -k \text{Sr}(\hat{W} \ln \hat{W})$ ist maximal im Gleichgewicht. Damit müssen wir S mit unter den Nebenbedingungen maximieren und man erhält $\hat{W}_{\text{Gleichgewicht}}$.

1.) Mikrokanonische Gesamtheit: $\text{Sp}(\hat{W}) = 1$

$$\hat{W}_H = \frac{1}{\Omega(E)} \Delta(\hat{H} - E) \text{ mit } \Delta(\hat{H} - E) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{\eta^2}{(\hat{H} - E)^2 + \eta^2} = \begin{cases} 1 & \text{für } E_n = E \\ 0 & \text{für } E_n \neq E \end{cases}$$

$$\Omega(E) = \text{Sp}(\Delta(\hat{H} - E)), S(E) = k \ln \Omega(E)$$

2.) Kanonische Gesamtheit: $\text{Sp}(\hat{W}) = 1, \text{Sp}(\hat{H}\hat{W}) = E$

$$\hat{W}_K = \frac{1}{Z_K} \exp\left(-\frac{\hat{H}}{kT}\right) \text{ mit } Z_K = \text{Sp}\left[\exp\left(-\frac{\hat{H}}{kT}\right)\right]$$

$$F = -kT \ln Z_K$$

3.) Großkanonische Gesamtheit: $\text{Sp}(\hat{W}) = 1, \text{Sp}(\hat{H}\hat{W}) = E, \text{Sp}(\hat{N}\hat{W}) = N$

$$\hat{W}_G = \frac{1}{Z_G} \exp\left[-\frac{\hat{H} - \mu\hat{N}}{kT}\right] \text{ mit } Z_G = \text{Sp}\left[\exp\left(-\frac{\hat{H} - \mu\hat{N}}{kT}\right)\right]$$

$$\Omega(T, \mu) = -kT \ln Z_G$$

4.4 Störungstheorie für den kanonischen Zustand

Wir betrachten den HAMILTON-Operator $\hat{H} = \hat{H}_0 + g\hat{V}$, wobei \hat{V} mit $g \ll 1$ ein Störoperator ist. Wir führen also Störungstheorie in \hat{V} durch.

$$\hat{W}_K = \hat{W}_0 + g\hat{W}_1 + g^2\hat{W}_2 + \dots \text{ mit } \hat{W}_0 = \frac{1}{Z_0} \exp\left(-\frac{\hat{H}_0}{kT}\right)$$

$$Z_K = Z_0 + gZ_1 + \dots \text{ mit } Z_0 = \text{Sp}\left[\exp\left(-\frac{\hat{H}_0}{kT}\right)\right]$$

$$F = F_0 + gF_1 + \dots \text{ mit } F_0 = -kT \ln Z_0$$

Außerdem führen wir einen Operator \hat{S} ein mit:

$$\exp\left(-\frac{\hat{H}}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\hat{H}_0 + g\hat{V}}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\hat{H}_0}{kT}\right) \cdot \hat{S}\left(\frac{1}{kT}\right) \text{ mit } \hat{S}(\beta) = \exp(\beta \cdot \hat{H}_0) \exp(-\beta \cdot \hat{H})$$

Wir differenzieren \hat{S} nach β :

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \hat{S}(\beta) = \exp(\beta \hat{H}_0) \cdot (\hat{H}_0 - \hat{H}) \cdot \exp(-\beta \hat{H}) = \exp(\beta \hat{H}_0) \cdot (-g\hat{V}) \cdot \exp(-\beta \hat{H}) = -g\hat{V}(\beta) \hat{S}(\beta) \text{ mit}$$

$$\hat{V}(\beta) = \exp(\beta \hat{H}_0) \hat{V} \exp(-\beta \hat{H}_0)$$

$$\hat{S}(\beta) = \mathbf{1} - g \int_0^\beta d\beta' \hat{V}(\beta') \hat{S}(\beta') + \dots =$$

$$= \mathbf{1} - g \int_0^\beta d\beta' \hat{V}(\beta') + g^2 \int_0^\beta d\beta' \int_0^{\beta'} d\beta'' \hat{V}(\beta') \hat{V}(\beta'') - \dots = \mathbf{1} + \sum_{n=1}^{\infty} g^n \hat{S}_n(\beta)$$

Hierbei gilt:

$$\hat{S}_n(\beta) = (-1)^n \int_0^\beta d\beta_1 \int_0^{\beta_1} d\beta_2 \dots \int_0^{\beta_{n-1}} d\beta_n \hat{V}(\beta_1) \hat{V}(\beta_2) \dots \hat{V}(\beta_n) \text{ mit } \beta_n < \beta_{n-1} < \dots < \beta_1 < \beta$$

Also ergibt sich:

$$\exp\left(-\frac{\hat{H}}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\hat{H}_0}{kT}\right) \cdot \left[1 + gS_1\left(\frac{1}{kT}\right) + g^2S_2\left(\frac{1}{kT}\right) + \dots\right]$$

$$\hat{S}(\beta) = \hat{T}_\beta \left[\exp\left(-g \int_0^\beta d\beta' V(\beta')\right) \right] \quad \text{mit} \quad \hat{T}_\beta(V(\beta_1)V(\beta_2)) = \begin{cases} V(\beta_1)V(\beta_2) & \text{für } \beta_1 > \beta_2 \\ V(\beta_2)V(\beta_1) & \text{für } \beta_2 > \beta_1 \end{cases}$$

\hat{T}_β ist hierbei der sogenannte **Ordnungsoperator**.

4.4.1 Erste Ordnung Strörungstheorie

$$\begin{aligned} gZ_1 &= -g \text{Sp} \left[\exp\left(-\frac{H_0}{kT}\right) \cdot \int_0^{\frac{1}{kT}} d\beta \hat{V}(\beta) \right] = -g \cdot \text{Sp} \left[\int_0^{\frac{1}{kT}} d\beta \exp(-\beta H_0) \cdot \exp\left(-\frac{H_0}{kT}\right) \cdot \exp(\beta H_0) \hat{V} \right] = \\ &= -g \cdot \frac{Z_0}{kT} \cdot \text{Sp} \left(\frac{\exp(-\beta H_0)}{Z_0} \cdot \hat{V} \right) = -g \cdot \frac{Z_0}{kT} \cdot \langle \hat{V} \rangle_0 \\ g\hat{W}_1 &= \exp\left(-\frac{\hat{H}_0}{kT}\right) \cdot \left[-g \cdot \frac{Z_1}{Z_0^2} - \frac{g}{Z_0} \cdot \int_0^{\frac{1}{kT}} d\beta V(\beta) \right] = -g\hat{W}_0 \int_0^{\frac{1}{kT}} d\beta (V(\beta) - \langle \hat{V} \rangle) \quad \text{mit} \quad \frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_0} \left(1 - \frac{g \cdot Z_1}{Z_0} + \dots\right) \end{aligned}$$

$$gF_1 = -kt \frac{g \cdot Z_1}{Z_0} = g \cdot \langle \hat{V} \rangle_0$$

$$\ln(Z_0 + gZ_1 + \dots) = \ln Z_0 + \frac{gZ_1}{Z_0} + \dots$$

4.5 Thermodynamisches Variationsverfahren

Wir wissen aus der Quantenmechanik, daß die Energie als Erwartungswert des HAMILTON-Operators berechnet werden kann. Mit dem RITZsche Variationsverfahren betrachtet man nun das Energiefunktional:

$$E[|\psi\rangle] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \geq E_0 \quad \text{mit} \quad \langle \psi | \psi \rangle = 1$$

In der Praxis schreibt man $|\psi\rangle = |\psi(\lambda_1, \lambda_2, \dots)\rangle$ mit den Variationsparametern $\lambda_1, \lambda_2, \dots$. Das Minimum erhalten wir mittels der EULER-LAGRANGESchen Gleichungen:

$$\frac{\partial E[|\psi\rangle]}{\partial \lambda_1} = 0, \quad \frac{\partial E[|\psi\rangle]}{\partial \lambda_2} = 0, \quad \dots$$

Für die Eigenwerte gilt:

$$\frac{\partial^2 E[|\psi\rangle]}{\partial \lambda_1 \partial \lambda_2} > 0$$

Kommen wir nun zur Thermodynamik zurück. Dazu betrachten wir das Funktional der freien Energie:

$$F = U - T \cdot S = \text{Sp}(\hat{W}_K \hat{H}) + kT \text{Tr}(\hat{W}_K \ln \hat{W}_K) \quad \text{mit} \quad \hat{W}_K = \frac{1}{Z_K} \exp\left(-\frac{\hat{H}}{kT}\right) \Rightarrow F = -kT \ln(Z_K)$$

Schauen wir uns also das Funktional an:

$$\tilde{F}[\hat{W}] = \text{Sp}(\hat{W} \hat{H}) + kT \text{Sp}(\hat{W} \ln \hat{W}) \quad \text{mit} \quad \tilde{F}[\hat{W}]|_{\hat{W}=\hat{W}_K}, \quad \text{Sp}(\hat{W}) = 1, \quad \hat{W}^\dagger = \hat{W}$$

Die Behauptung ist also folgende: $\tilde{F}[\hat{W}] \geq F$. Hieraus erhalten wir das Minimum $\tilde{F}[\hat{W}]$ mit $\hat{W} = \hat{W}_K$. Wir wollen dies beweisen:

$$\begin{aligned} \tilde{F} - F &= \text{Sp}(\hat{W} \hat{H}) + kT \text{Sp}(\hat{W} \ln \hat{W}) - \text{Sp}(\hat{H} \hat{W}_K) + kT \ln(Z_K) \cdot \text{Sp}(\hat{W}_K) + \text{Sp}(\hat{H} \hat{W}_K) = \\ &= kT \text{Sp}(\hat{W} \ln \hat{W}) - kT \cdot \text{Sp} \left(\underbrace{\hat{W} \left(-\frac{\hat{H}}{kT} - \ln(Z_K) \right)}_{=\ln(\hat{W}_K)} \right) = kT \cdot \text{Sp} \left(\hat{W} \left[\ln \hat{W} - \ln \hat{W}_K \right] \right) \end{aligned}$$

$$\tilde{F} - F = kT \cdot \text{Sp} \left[\hat{W} \left(\ln \hat{W} - \ln \hat{W}_K \right) \right]$$

Wir betrachten das ganze in einer geschickt gewählten Basis $\{|\mu\rangle\}$:

$$\hat{W}|\mu\rangle = W_\mu|\mu\rangle, \langle\mu|\mu\rangle = 1, W_\mu^K = W_\mu$$

$$\hat{W}_K|n\rangle = W_n^K|n\rangle, \langle n|n\rangle = 1$$

$$\tilde{F} - F = kT \sum_{\mu,n} \left[\langle\mu|\hat{W}|n\rangle \langle n| \ln \hat{W}|\mu\rangle - \langle\mu|\hat{W}|n\rangle \langle n| \ln \hat{W}_K|\mu\rangle \right]$$

Mit $\langle\mu|\hat{W} = W_\mu\langle\mu|$, $\ln(\hat{W})|\mu\rangle = \ln(W_\mu)|\mu\rangle$, $\langle\mu|\hat{W} = W_\mu\langle\mu|$ und $\langle n| \ln(\hat{W}_K) = \ln(W_n^K)\langle n|$ ergibt sich:

$$\tilde{F} - F = kT \sum_{\mu,n} |\langle\mu|n\rangle|^2 W_\mu \ln \left(\frac{W_\mu}{W_n^K} \right)$$

Mit der Ungleichung $\ln(1+x) \leq x$ ($\ln(x) \leq (x-1)$) erhalten wir:

$$W_\mu \ln \left(\frac{W_\mu}{W_n^K} \right) = -W_\mu \ln \left(\frac{W_n^K}{W_\mu} \right) \geq -W_\mu \left(\frac{W_n^K}{W_\mu} - 1 \right) = (W_\mu - W_n^K)$$

$$\tilde{F} - F \geq kT \sum_{\mu,n} |\langle\mu|n\rangle|^2 (W_\mu - W_n^K) = kT \left[\sum_{\mu} \langle\mu|W_\mu|\mu\rangle - \sum_n \langle n|W_n^K|n\rangle \right] = kT \left[\text{Sp}(\hat{W}) - \text{Sp}(\hat{W}_K) \right] = 0$$

Da $\text{Sp}(\hat{W}) = 1$ und $\text{Sp}(\hat{W}_K) = 1$ gilt, folgt also $\tilde{F} - F \geq 0$.

Betrachten wir nun folgende Anwendung:

$$\hat{W}_K = \frac{1}{Z} \exp \left(-\frac{\hat{H}}{kT} \right)$$

$$\hat{W} = \hat{W}[\hat{H}] = \frac{1}{\tilde{Z}} \exp \left(-\frac{\hat{H}}{kT} \right), \tilde{Z} = \text{Sp} \left(\exp \left(-\frac{\hat{H}}{kT} \right) \right)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{int}, \hat{H}|\psi\rangle \stackrel{??}{=} E|\psi\rangle, \hat{H} = \hat{H}_0 \Leftrightarrow \hat{H}_0|\tilde{\varphi}\rangle = \tilde{E}|\tilde{\varphi}\rangle$$

Beispiel:

Schauen wir uns folgenden HAMILTON-Operator an:

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_{i=1}^N \hat{S}_i \vec{B}}_{\hat{H}_0} + \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{i \neq j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j}_{\hat{H}_{int}}$$

Im HEISENBERG-Modell gilt:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{S}_i \left[\vec{B}_i + \tilde{\vec{B}}_i \right]$$

Man untersucht nun das Funktional $\tilde{F}[\hat{H}] = \tilde{F}(\tilde{\vec{B}}_i)$ auf Minima. Daraus erhält man $\tilde{\vec{B}}_i = \tilde{\vec{B}}_i(\vec{B}, T, J, N, \vec{B})$.
Dazu:

$$\tilde{F}[\hat{W}] = \text{Sp}(\hat{W}[\hat{H} + kT \ln \hat{W}]) = \text{Sp} \left(\hat{W} \left(\hat{H} + kT \left[-\frac{\hat{H}}{kT} - \ln(\tilde{Z}) \right] \right) \right)$$

Daraus folgt:

$$\tilde{F}[\hat{H}] = \text{Sp}(\hat{W}[\hat{H} - \hat{H}]) - kT \ln \tilde{Z} \equiv \tilde{F}(\tilde{\vec{B}}_i) \text{ mit } \text{Sp}(\hat{W}[\hat{H} - \hat{H}]) \equiv \langle \hat{H} - \hat{H} \rangle_{\hat{H}}$$

4.6 Klassischer Grenzfall

Wir vermuten, daß λ_T viel kleiner als der Teilchenabstand und die Reichweite der Wechselwirkung ist. λ_T ist die thermische DE-BROGLIE-Wellenlänge:

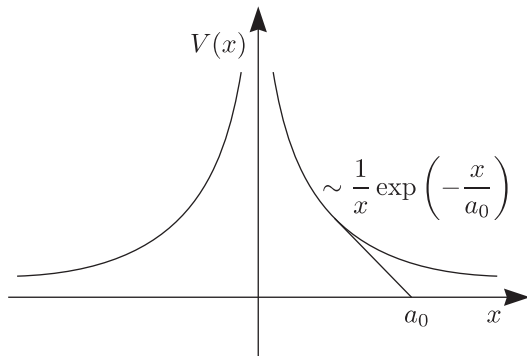
$$\lambda_T = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Infolgedessen ist es wohl möglich, das System klassisch zu beschreiben. Dazu betrachten wir ein Teilchen in einer Dimension:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) \quad \text{mit} \quad \hat{H}_{kin} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$$

In der klassischen Beschreibung darf man die Nichtvertauschbarkeit von \hat{H}_{kin} und \hat{V} ignorieren: $[\hat{H}_{kin}, \hat{V}] = 0$. Wir machen folgende Abschätzung:

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2m}, \hat{V}(\hat{x}) \right] = \frac{\hbar}{2mi} \left[\hat{p} \cdot \frac{\partial V(x)}{\partial x} + \frac{\partial V(x)}{\partial x} \hat{p} \right] \quad \text{mit} \quad \frac{\partial V(x)}{\partial x} \simeq \frac{1}{a_0} V(x)$$



Damit ergibt sich mit $\langle p^2 V \rangle = \langle p^2 \rangle \langle V \rangle$ (klassisch):

$$\left\langle \left[\frac{\hat{p}^2}{2m}, \hat{V}(\hat{x}) \right] \right\rangle \simeq -i \cdot \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} \cdot \langle V(x) \rangle \cdot \frac{1}{2\pi} \cdot \left(\frac{\lambda_T}{a_0} \right) \quad \text{mit} \quad \lambda_T = \frac{2\pi\hbar}{|\langle p \rangle|}$$

Klassisch gilt außerdem:

$$\exp\left(-\frac{\hat{H}}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\hat{p}^2}{2mkT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\hat{V}(\hat{x})}{kT}\right)$$

Wir können somit die Zustandssumme berechnen:

$$Z_K = \text{Sp} \left[\exp\left(-\frac{\hat{p}^2}{2mkT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\hat{V}(\hat{x})}{kT}\right) \right]$$

Für Impuls \hat{p} und Ort \hat{x} gilt hierbei:

$$\hat{p}|p\rangle = p|p\rangle, \quad \langle p|p'\rangle = 2\pi\hbar\delta(p-p'), \quad \int \frac{dp}{2\pi\hbar} |p\rangle\langle p| = \mathbf{1}$$

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle, \quad \langle x|x'\rangle = \delta(x-x'), \quad \int dx |x\rangle\langle x| = \mathbf{1}$$

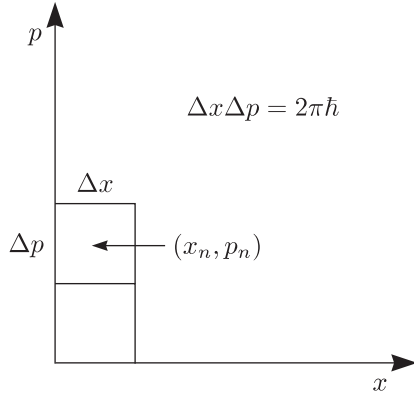
$$\begin{aligned} Z_K &= \int \frac{dp}{2\pi\hbar} \cdot \int dx \left\langle p \left| \exp\left(-\frac{\hat{p}^2}{2mkT}\right) \right| x \right\rangle \left\langle x \left| \exp\left(-\frac{\hat{V}(\hat{x})}{kT}\right) \right| p \right\rangle \\ &= \int \frac{dp}{2\pi\hbar} \int dx \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{V(x)}{kT}\right) \cdot |\langle p|x\rangle|^2 \quad \text{mit} \quad \langle x|p\rangle = \exp\left(\frac{i}{\hbar}px\right) \end{aligned}$$

$$Z_K^{klass} = \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} \cdot \exp\left(-\frac{H(p,x)}{kT}\right) \quad \text{mit} \quad H(p,x) = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

Wir können das Impulsintegral direkt berechnen (siehe BRONSTEIN):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) dp = \sqrt{2\pi mkT} \Rightarrow Z_K^{klass} = \frac{1}{\lambda_T} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{V(x)}{kT}\right) dx$$

4.6.1 Bohr-Sommerfeld-Quantisierung



$$Z_K = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) = \sum_n \exp\left(-\frac{H(p_n, x_n)}{kT}\right) \quad \{n\} \Leftrightarrow \{\text{Mikrozustände}\}$$

Im klassischen Grenzfall, also für $\hbar \mapsto 0$, können wir die Summen durch Integrale ersetzen:

$$Z_K = \frac{1}{\Delta x \Delta p} \int dx \int dp \exp\left(-\frac{H(p, x)}{kT}\right) = \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} \exp\left(-\frac{H(p, x)}{kT}\right)$$

Betrachten wir nun N identische Fermionen in drei Dimensionen:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \hat{V}(\hat{r}_1, \dots, \hat{r}_N)$$

Die Eigenzustände lauten:

$$|\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^p |\vec{p}_{p(1)}\rangle^1 |\vec{p}_{p(2)}\rangle^2 \dots |\vec{p}_{p(N)}\rangle^N$$

Diese Zustände sind normiert:

$$\langle \vec{p}_1 \dots \vec{p}_N | \vec{p}'_1 \dots \vec{p}'_N \rangle = (2\pi\hbar)^{3N} \delta(\vec{p}_1 - \vec{p}'_1) \dots \delta(\vec{p}_N - \vec{p}'_N)$$

Des weiteren bilden die Zustände ein vollständiges System:

$$\frac{1}{N!} \int \frac{d^3 p_1 \dots d^3 p_N}{(2\pi\hbar)^{3N}} |\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N\rangle \langle \vec{p}_1 \dots \vec{p}_N| = \mathbf{1}$$

4.6.2 Klassischer Grenzfall

Wir betrachten ein System mit dem HAMILTON-Operator $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ mit $\hat{H}_0 = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m}$. In der kanonischen Gesamtheit gilt:

$$\exp\left(-\frac{\hat{H}}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\hat{H}_0}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\hat{V}}{kT}\right) \left[1 + O\left(\frac{\lambda_T}{a_0}\right)\right]$$

Für ein System von N identischen Fermionen (Bosonen) ergab sich mit der klassischen HAMILTON-Funktion \hat{H}_{kl} :

$$Z_K = \int \prod_{i=1}^N \frac{d^3 p_i d^3 r_i}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(-\frac{\hat{H}_{kl}(\vec{p}_i, \vec{r}_i)}{kT}\right) = \lambda_T^{-3N} \int \left[\prod_{i=1}^N d^3 r_i \right] \exp\left(-\frac{V(\{\vec{r}_i\})}{kT}\right)$$

$$|\langle \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N | \vec{p}_1, \vec{p}_2 \dots \vec{p}_N \rangle|^2 = \frac{1}{(N!)^2} [N! + (N-2)! \exp[i(\vec{p}_1 - \vec{p}_2)(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) + \dots] + \dots]$$

4.7 Gleichverteilungssatz und Virialsatz

4.7.1 Gleichverteilungssatz

Wir betrachten ein Teilchen in einer Dimension in der kanonischen Gesamtheit:

$$\begin{aligned} \left\langle p \frac{\partial H(p, x)}{\partial p} \right\rangle &= \frac{1}{Z} \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} p \frac{\partial H}{\partial p} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) = \frac{1}{Z} \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} (-kT) \cdot p \cdot \frac{\partial}{\partial p} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) = \\ &= kT \underbrace{\frac{1}{Z} \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right)}_Z = kT \end{aligned}$$

Mit $H = \frac{p^2}{2m} + V(x)$ ergibt sich:

$$\frac{1}{2} \left\langle p \frac{\partial H}{\partial p} \right\rangle = \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \langle H_{kin} \rangle = \frac{1}{2} kT$$

$$\left\langle x \frac{\partial H}{\partial x} \right\rangle = \frac{1}{Z} \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} \cdot (-kT) \cdot x \cdot \frac{\partial}{\partial x} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) = kT, \quad \left\langle x \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle = kT$$

Dies bezeichnet man als Virialsatz. Für ein harmonisches Potential $V(x) \propto x^2$ gilt $\langle V \rangle = \frac{1}{2} kT$.

Jeder Freiheitsgrad, der in der H -Funktion quadratisch vorkommt, liefert einen Beitrag $\frac{1}{2} kT$ zur inneren Energie.

Beispiel:

1.) Einatomiges ideales Gas in $D = 3$: $H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}$

$$U = \langle H \rangle = N \cdot \frac{3}{2} kT \Rightarrow C_V = \frac{3}{2} Nk$$

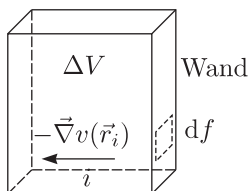
2.) Harmonisches Kristallgitter: $H = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega_0^2 \vec{x}_i^2 \right]$

$$U = 3NkT \Rightarrow C_V = 3Nk$$

Dies ist gerade das DULONG-PETIT-Gesetz.

4.7.2 Virialsatz

$$H(\{\vec{p}_i, \vec{r}_i\}) = H_{kin} + H_{int} + H_{Wand} \quad \text{mit} \quad H_{int} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \quad \text{und} \quad H_{Wand} = \sum_i w(\vec{r}_i)$$



$$\sum_{i \in \Delta N} \vec{\nabla}_i w(\vec{r}_i) = \hat{n} P df$$

Mittels der GAUSSschen Satzes ergibt sich:

$$\sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla}_i w(\vec{r}_i) = P \oint \vec{r} \cdot \hat{n} df = P \int_V \text{div } \vec{r} d^3r = 3PV$$

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla}_i H \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{\nabla}_i v(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right\rangle + 3PV = 3NkT$$

$$PV = \underbrace{\frac{2}{3} \langle H_{kin} \rangle}_{NkT} - \frac{1}{6} \left\langle \sum_{i \neq j} (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{\nabla}_i v(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right\rangle$$

Der Virialsatz gilt auch für Quantensysteme. Betrachten wir die isotrope Volumenänderung:

$$\vec{r} = L\vec{x}; V = L^3$$

$$\hat{H} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{L^2} \vec{\nabla}_{x_i}^2 + \hat{H}_{int}(L\vec{x}_1, \dots, L\vec{x}_n) + \hat{H}_{Wand}$$

$$\left\langle V \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle = \left\langle \frac{L}{3} \frac{\partial H}{\partial L} \right\rangle = \left\langle -\frac{2}{3} H_{kin} \right\rangle + \left\langle \frac{1}{3} \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla}_i H_{int} \right\rangle$$

Damit ergibt sich erneut der Virialsatz:

$$PV = \frac{2}{3} \langle H_{kin} \rangle - \frac{1}{6} \left\langle \sum_{i \neq j} (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{\nabla}_i v(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right\rangle$$

4.8 Quantenkorrekturen zur klassischen Statistik

Beispiel eines Teilchens in $D = 1$:

$$\int dp \left\langle p \left| \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \right| x \right\rangle$$

Bei solchen Problemen stößt man auf Matrixelemente der Form $\left\langle p \left| \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \right| x \right\rangle$. Wir machen dazu eine Entwicklung nach \hbar . Dabei setzen wir $\beta := \frac{1}{kT}$ und differenzieren nach p :

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \langle p | \exp(-\beta H) | x \rangle = \langle p | \exp(-\beta H) | x \rangle = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \langle p | \exp(-\beta H) | x \rangle$$

Quasiklassische Behandlung der Quantenmechanik mit der Wellenfunktion:

$$\phi(x, t) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar} S(x, t)\right]$$

Wir machen den folgenden Ansatz:

$$\langle p | \exp(-\beta H) | x \rangle = \exp\left[-\frac{i}{\hbar} S(p, x; \beta)\right]$$

$$\frac{\partial S}{\partial \beta} = \frac{\hbar}{i} \left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 + V(x) \right] - \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \frac{1}{2m} \frac{\partial^2 S}{\partial x^2}$$

Nun kommen wir zur Entwicklung von S nach \hbar :

$$S = S_0 + \frac{\hbar}{i} S_1 + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 S_2 + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^3 S_3 + \dots$$

Hierbei ergeben sich folgende Differentialgleichungen mit Lösungen:

$$1.) \frac{\partial S_0}{\partial \beta} = 0$$

$$\text{Es gilt } S_0 = px, \text{ denn } \lim_{\hbar \rightarrow 0} \langle p | \exp(-\beta H) | x \rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} px\right).$$

$$2.) \frac{\partial S_1}{\partial \beta} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\partial S_0}{\partial x} \right)^2 + V = \frac{p^2}{2m} + V$$

$$S_1(\beta) = \left(\frac{p^2}{2m} + V \right) \beta$$

$$3.) \frac{\partial S_2}{\partial \beta} = \frac{1}{m} \frac{\partial S_0}{\partial x} \frac{\partial S_1}{\partial x} = \frac{p}{m} \frac{\partial V}{\partial x} \beta$$

$$S_2 = \frac{p}{m} \frac{\partial V}{\partial x} \frac{\beta^2}{2}$$

$$4.) \frac{\partial S_3}{\partial \beta} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\partial S_1}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{m} \frac{\partial S_0}{\partial x} \frac{\partial S_2}{\partial x} - \frac{1}{2m} \frac{\partial^2 S_1}{\partial x^2} = \frac{\beta^2}{2m} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{p}{m} \right)^2 \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right] - \frac{\beta}{2m} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$$

$$S_3 = \frac{\beta^3}{4m} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{p}{m} \right)^2 \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right] - \frac{\beta^2}{4m} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$$

Damit ergibt sich für die Zustandssumme:

$$\begin{aligned} Z_K &= \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} \left\langle p \left| \exp \left(-\frac{H}{kT} \right) \right| x \right\rangle \langle x | p \rangle = \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \left(px + \frac{\hbar}{i} S_1 + \dots \right) \right] \exp \left(\frac{i}{\hbar} px \right) = \\ &= \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} \exp \left[- \left(S_1 + \frac{\hbar}{i} S_2 + \left(\frac{\hbar}{i} \right)^2 S_3 + \dots \right) \right] \stackrel{\beta = \frac{1}{kT}}{=} \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} \exp \left(-\frac{H}{kT} \right) \exp \left[i\hbar \left(S_2 + \frac{\hbar}{i} S_3 + \dots \right) \right] = \\ &= \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} \exp \left(-\frac{H}{kT} \right) \cdot \left[+i\hbar S_2 + \hbar^2 \left(S_3 - \frac{1}{2} S_2^2 \right) + \dots \right] = Z_0 \left[1 + \left\langle i\hbar S_2 + \hbar^2 \left(S_3 - \frac{1}{2} S_2^2 \right) + \dots \right\rangle_0 \right] = \\ &= \boxed{Z_0 \left[1 + \left\langle \hbar^2 \left(S_3 - \frac{1}{2} S_2^2 \right) + \dots \right\rangle_0 \right]} \end{aligned}$$

Der Term mit S_2 fällt heraus, da S_2 ungerade in p ist.

4.8.1 Freie Energie

$$F = -kT \ln Z_K = F_0 - kT \ln \left(1 + \hbar^2 \left\langle S_3 - \frac{1}{2} S_2^2 \right\rangle + \dots \right) = F_0 + \frac{\hbar^2}{24m(kT)^2} \left\langle \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 \right\rangle = F_0 + \frac{1}{48\pi} \left(\frac{\lambda_T}{a_0} \right)^2 \frac{\langle V^2 \rangle}{kT}$$

$$a_0 = \sqrt{\frac{\langle V^2 \rangle}{\left\langle \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 \right\rangle}}$$

Für N Teilchen gilt:

$$\boxed{F = F_0 + \frac{\hbar^2}{24m(kT)^2} \left\langle \sum_i \left(\vec{\nabla}_i V \right)^2 \right\rangle + O(\hbar^3)}$$

Weitere Beiträge $O(\hbar^3)$ ergeben sich durch Austauschsymmetrie.

4.9 Die klassische Zustandsfunktion

Klassischer Grenzfall bedeutet Limes $\hbar \mapsto 0$. Betrachten wir zunächst nur ein einziges Teilchen in einer Dimension. X sei eine Meßgröße und $\hat{X}(\hat{p}, \hat{x})$ der entsprechende quantenmechanische Operator, welcher die Größe repräsentiert. Des weiteren sei der Zustandsoperator \hat{W} gegeben durch $\hat{W} = \hat{W}(\hat{p}, \hat{x})$. Wir ordnen \hat{p} - und \hat{x} -Operatoren so, daß alle \hat{p} links von allen \hat{x} stehen: $\hat{X} \mapsto \hat{X}_{\hat{p}\hat{x}}[1 + O(\hbar)]$. Dasselbe machen wir für den Zustandsoperator: $\hat{W} \mapsto \hat{W}_{\hat{x}\hat{p}}[1 + O(\hbar)]$.

$$\langle \hat{X} \rangle = \text{Sp}(\hat{X}\hat{W}) = \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} \langle p | \hat{X}_{\hat{p}\hat{x}} | x \rangle \langle x | \hat{W}_{\hat{x}\hat{p}} | p \rangle = \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} X(p, x) W(p, x)$$

$$\hat{X}_{\hat{p}\hat{x}}|x\rangle = X_{\hat{p}}(x)|x\rangle, \langle p|X_{\hat{p}}(x) = X(p,x)\langle p|$$

Damit lautet die Zustandsfunktion:

$$w(p, x) = \frac{1}{2\pi\hbar} W(p, x)$$

$$\langle X \rangle = \int dp dx w(p, x) X(p, x)$$

$w(p, x)$ ist die Dichte im Phasenraum. Für N identische Teilchen in drei Dimensionen gilt:

$$w(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{W(\vec{p}_1, \dots, \vec{r}_1, \dots)}{(2\pi\hbar)^{3N} \cdot N!}$$

Diese Funktion w lässt sich interpretieren als Dichte im $6N$ -dimensionalen Phasenraum.

4.9.1 Verkürzte Zustandsfunktion: Boltzmannsche Verteilungsfunktion

$$f(\vec{p}, \vec{r}) = \int d^{3N}p d^{3N}r w(\vec{p}_1, \dots, \vec{r}_1, \dots) \sum_{i=1}^N \delta(\vec{p} - \vec{p}_i) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

Im Gleichgewicht (kanonisches Ensemble) gilt:

$$w(\{p_i, x_i\}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \cdot \frac{1}{Z_K} \cdot \exp\left[-\frac{H(\{p_i; x_i\})}{kT}\right] \text{ mit } H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V$$

$$f(\vec{p}, \vec{r}) = \frac{N}{\lambda_T^3} \cdot \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) \cdot \frac{\int d^3r_2 \dots d^3r_N \exp\left(-\frac{V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}{kT}\right)}{\int d^3r_1 \dots d^3r_N \exp\left(-\frac{V}{kT}\right)}$$

Falls Teilchen unabhängig voneinander sind, gilt:

$$V = \sum_i u(\vec{r}_i)$$

In diesem Falle ergibt sich ein sehr einfacher Ausdruck:

$$f(\vec{p}, \vec{r}) = \frac{N}{\lambda_T^3} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{u(\vec{r})}{kT}\right) \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right)}{\int d^3r \exp\left(-\frac{u(\vec{r})}{kT}\right)}$$

* Teilchendichte:

$$n(\vec{r}) = \int d^3p f(\vec{p}, \vec{r})$$

* Teilchenstromdichte:

$$\vec{j}(\vec{r}) = \int d^3p \frac{\vec{p}}{m} f(\vec{p}, \vec{r})$$

4.10 Zeitliche Entwicklung der klassischen Zustandsfunktion

Ein reiner Zustand lässt sich angeben durch:

$$w(p, x; t_0) = \delta(p - p_0) \delta(x - x_0); p_0 = p(t_0), x_0 = x(t_0)$$

Für die Zeitentwicklung ergibt sich:

$$w(p, x; t) = \delta(p - p(t)) \delta(x - x(t))$$

$p(t)$ und $x(t)$ folgen aus den HAMILTON-Bewegungsgleichungen:

$$\frac{\partial}{\partial t} p(t) = -\frac{\partial H}{\partial x}; \quad \frac{\partial}{\partial t} x(t) = \frac{\partial H}{\partial p}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} w(p, x; t) = \left[-\frac{\partial p}{\partial t} \frac{\partial}{\partial p} - \frac{\partial x}{\partial t} \frac{\partial}{\partial x} \right] w(p, x; t) = \left[\frac{\partial H}{\partial x} \frac{\partial}{\partial p} - \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial}{\partial x} \right] w = -\{H, w\}$$

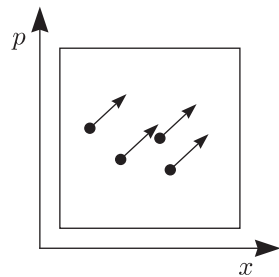
Dies ist gerade die aus Theorie B bekannte POISSON-Klammer:

$$\{A, B\} = \left(\frac{\partial A}{\partial p} \frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial x} \frac{\partial B}{\partial p} \right)$$

Für N Teilchen in drei Dimensionen gilt:

$$\frac{\partial}{\partial t} w(\{\vec{p}_i; \vec{r}_i\}) = -\{H, w\} = -\sum_{i=1}^N \left[\vec{\nabla}_{p_i} H \cdot \vec{\nabla}_{x_i} w - \vec{\nabla}_{x_i} H \cdot \vec{\nabla}_{p_i} w \right]$$

4.10.1 Zeitliche Bewegung im Phasenraum



Jedes System ist durch einen Punkt im $6N$ -dimensionalen Phasenraum dargestellt. Bei der statistischen Gesamtheit gibt es N_G Punkte im Phasenraum. Im Limes $N_G \mapsto \infty$ ist der Zustand charakterisiert durch die Punktdichte $w(\{\vec{p}_i, \vec{r}_i\}, t)$. Die Zahl N_G der Systeme ist fest gegeben. Daraus folgt ein Erhaltungssatz:

$$\int \prod_{i=1}^N d^3 p_i d^3 r_i w(\{\vec{p}_i, \vec{r}_i\}) = \text{const.}$$

Lokale Formulierung des Erhaltungssatzes:

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \text{div}(\vec{V}w) = 0 \quad \text{mit} \quad \vec{V} = \left(\frac{\partial \vec{p}_1}{\partial t}, \dots, \frac{\partial \vec{p}_N}{\partial t}; \frac{\partial \vec{r}_1}{\partial t}, \dots, \frac{\partial \vec{r}_N}{\partial t} \right) = \left(-\vec{\nabla}_{\vec{r}_1} H, \dots, -\vec{\nabla}_{\vec{r}_N} H; \vec{\nabla}_{p_1} H, \dots, \vec{\nabla}_{p_N} H \right)$$

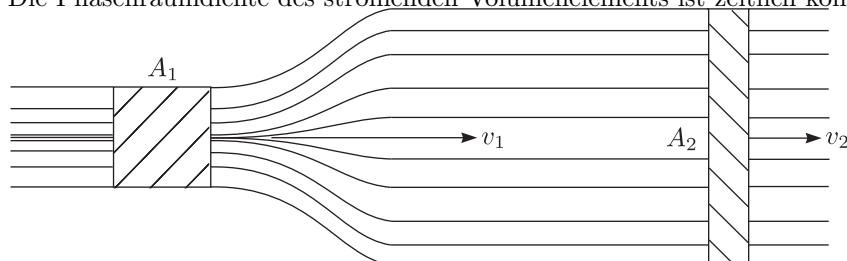
\vec{V} ist die Strömungsgeschwindigkeit im Phasenraum. Die Gleichung geht auf LIOUVILLE zurück. Wir erinnern uns an dieser Stelle an die Kontinuitätsgleichung aus der Elektrodynamik (siehe Theorie C):

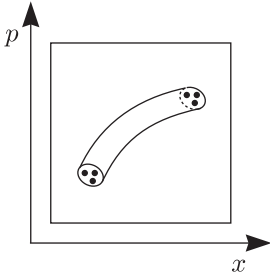
$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} + \text{div} \vec{j} = 0$$

Es ist ersichtlich, daß $\text{div} \vec{V} = 0$ ist; man bezeichnet unter dieser Bedingung das „Gas“ als **inkompressibel**. Unter dieser Bedingung ergibt sich:

$$\frac{\partial w}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \text{grad}) w = 0 = \frac{d}{dt} w$$

Die Phasenraumdichte des strömenden Volumenelements ist zeitlich konstant.





4.10.2 Boltzmannsche Verteilungsfunktion

$$f(\vec{p}, \vec{r}) = \int \prod_{i=1}^N d^2 p_i d^2 r_i w(\{\vec{p}_i, \vec{r}_i\}) \varrho(\vec{p}, \vec{r}, \{\vec{p}_i, \vec{r}_i\})$$

Für die Einteilchen-Phasenraumdichte gilt:

$$\varrho(\vec{p}, \vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{p} - \vec{p}_i) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

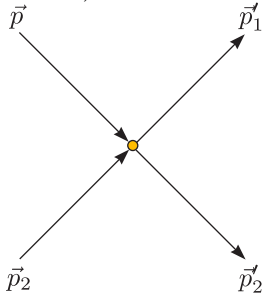
Bilden wir die Zeitableitung dieser Verteilungsfunktion:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla}_r f + \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_p f = I$$

\vec{F} ist die mittlere Kraft auf ein Teilchen. In der Literatur findet man häufig:

$$I = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Stoßprozesse}}$$

Dieser Term beschreibt die Änderung der Verteilungsfunktion durch Wechselwirkungsprozesse. Für Systeme kleiner Dichte sind die dominanten Prozesse diejenigen, welche zwischen zwei Teilchen stattfinden (Zweierstöße).



$$I = - \int d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 Q(\vec{p}, \vec{p}_2; \vec{p}'_1, \vec{p}'_2) [f(\vec{p}, \vec{r}, t) f(\vec{p}_2, \vec{r}, t) - f(\vec{p}'_1, \vec{r}, t) f(\vec{p}'_2, \vec{r}, t)]$$

Q ist der Wirkungsquerschnitt für den Streuprozess: $Q(\vec{p}, \vec{p}_2; \vec{p}'_1, \vec{p}'_2) = Q(\vec{p}_2, \vec{p}; \vec{p}'_1, \vec{p}'_2) = Q(\vec{p}'_1, \vec{p}'_2; \vec{p}, \vec{p}_2)$. Die letzte Identität gilt, da das System zeitumkehrinvariant ist.

$$Q(\vec{p}, \vec{p}_2; \vec{p}'_1, \vec{p}'_2) = \overline{Q}(\vec{p}, \vec{p}_2; \vec{p}'_1, \vec{p}'_2) \cdot \delta(\varepsilon_p + \varepsilon_{p_2} - \varepsilon_{p'_1} - \varepsilon_{p'_2}) \cdot \delta(\vec{p} + \vec{p}_2 - \vec{p}'_1 - \vec{p}'_2)$$

Dies ergibt sich aus Energie- und Impulserhaltungssatz beim elastischen Stoßprozess. Im Gleichgewichtszustand haben wir keine äußeren Felder und damit ist $\vec{F} = 0$, $\vec{\nabla}_r f = 0$ und $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$. Aus der Forderung $I \stackrel{!}{=} 0$ ist es nun möglich, $f_0(\vec{p})$ zu bestimmen.

$$\begin{aligned} & [f(\vec{p}) f(\vec{p}_2) - f(\vec{p}'_1) f(\vec{p}'_2)] \cdot \delta(\varepsilon_p + \varepsilon_{p_2} - \varepsilon_{p'_1} - \varepsilon_{p'_2}) \cdot \delta(\vec{p} + \vec{p}_2 - \vec{p}'_1 - \vec{p}'_2) = \\ & = f(p'_1) f(p'_2) \cdot [\exp(\ln(p) + \ln(p_2) - \ln(p'_1) - \ln(p'_2)) - 1] \cdot \delta(\varepsilon_p + \varepsilon_{p_2} - \varepsilon_{p'_1} - \varepsilon_{p'_2}) \cdot \delta(\vec{p} + \vec{p}_2 - \vec{p}'_1 - \vec{p}'_2) \stackrel{!}{=} 0 \end{aligned}$$

Für $\ln f(p) = a + b\varepsilon_p + \vec{c} \cdot \vec{p}$ ist $I \equiv 0$. Damit ergibt sich:

$$f(p) = C \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right)$$

Auch für „lokale Gleichgewichtszustände“ ist $I = 0$.

$$f(\vec{p}, \vec{r}, t) = n(\vec{r}, t) \cdot \left(\frac{m}{2\pi T(\vec{r}, t)} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp \left[-\frac{(\vec{p} - m\vec{u}(\vec{r}, t))^2}{2mkT(\vec{r}, t)} \right]$$

$n(\vec{r}, t)$ ist die lokale Dichte, $T(\vec{r}, t)$ die Temperatur und $\vec{u}(\vec{r}, t)$ die Geschwindigkeit. Betrachten wir die Dichten der Erhaltungsgrößen:

* Teilchendichte:

$$n(\vec{r}, t) = \int f(\vec{p}, \vec{r}, t) d^3p$$

* Impulsdichte:

$$\vec{g}(\vec{r}, t) = \int \vec{p} f(\vec{p}, \vec{r}, t) d^3p = m\vec{j}(\vec{r}, t)$$

\vec{j} bezeichnet man als Teilchenstromdichte.

* Energiedichte:

$$\varepsilon(\vec{r}, t) = \int \varepsilon_p f(\vec{p}, \vec{r}, t) d^3p$$

Die lokalen Erhaltungsgrößen lassen sich aus der Bewegungsgleichung ableiten:

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\vec{r}, t) + \vec{\nabla}_r \cdot \underbrace{\int \frac{\vec{p}}{m} f(\vec{p}, \vec{r}, t) d^3p}_{\vec{j}(\vec{r}, t)} + \vec{F} \cdot \underbrace{\int \vec{\nabla}_p f d^3p}_{=0} = \int I d^3p = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0$$

* Impulserhaltung:

Wir multiplizieren die Bewegungsgleichung mit \vec{p} und integrieren über d^3p :

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{g} + \int \vec{p} \left(\frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla} \right) f(\vec{p}, \vec{r}, t) d^3p + \underbrace{\int \vec{p} (\vec{F} \cdot \vec{\nabla}_p) f d^3p}_{\vec{F} \int d^3p f} = \int \vec{p} \cdot I d^3p \equiv 0$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{g} + \vec{\nabla} \cdot \overleftrightarrow{\Pi} = -\vec{F} n(\vec{r}, t)$$

Π_{ij} ist der **Spannungstensor**:

$$\Pi_{ij} = \int p_i \cdot \frac{p_j}{m} f(\vec{p}, \vec{r}, t) d^3p = \Pi_{ji}$$

* Energieerhaltung:

Hier multiplizieren wir mit ε_p und integrieren über d^3p :

$$\frac{\partial}{\partial t} \varepsilon(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_\varepsilon = -\vec{F} \cdot \frac{\vec{g}}{m} \quad \text{mit } \vec{j}_\varepsilon = \int \varepsilon_p \cdot \frac{\vec{p}}{m} \cdot f(\vec{p}, \vec{r}, t) d^3p$$

Kommen wir nun noch zur Entropie:

$$H(t) = \int d^3p d^3r f(\vec{p}, \vec{r}, t) \cdot \ln \left(\frac{1}{f(\vec{p}, \vec{r}, t)} \right)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}H(t) &= \int d^3p d^3r \cdot \frac{df}{dt} \left[\ln \left(\frac{1}{f} \right) - 1 \right] = \int d^3p d^3r \cdot I \cdot \left[\ln \left(\frac{1}{f} \right) - 1 \right] = \\ &= + \int d^3r \int d^3p d^3p_2 d^3p'_1 d^3p'_2 Q \cdot \ln f(p) \cdot [f(p)f(p_2) - f(p'_1)f(p'_2)] \end{aligned}$$

Mit

$$\ln(p) = \frac{1}{2} \ln f(p)f(p_2) \Rightarrow \frac{1}{4} \ln \left(\frac{f(p)f(p_2)}{f(p'_1)f(p'_2)} \right)$$

ergibt sich weiter:

$$\begin{aligned} H(t) &= \frac{1}{4} \int d^3r \int d^3p d^3p_2 d^3p'_1 d^3p'_2 Q(p) \cdot \ln \left(\frac{f(p)f(p_2)}{f(p'_1)f(p'_2)} \right) \cdot \underbrace{\left[\frac{f(p)f(p_2)}{f(p'_1)f(p'_2)} - 1 \right]}_{\geq \ln \left(\frac{f(p)f(p_2)}{f(p'_1)f(p'_2)} \right)} \cdot f(p'_1)f(p'_2) \geq \\ &\geq \frac{1}{4} \int d^3r \int dp O(p) \cdot \left(\ln \left[\frac{f(p)f(p_2)}{f(p'_1)f(p'_2)} \right] \right)^2 \cdot f(p'_1)f(p'_2) \geq 0 \end{aligned}$$

Kapitel 5

Reale Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht, Gleichgewicht und Phasenübergänge

5.1 Spinmodelle und Wechselwirkung

In Festkörpern können lokale magnetische Momente auftreten. Damit gibt es Ionen mit einem Gesamtspin $\vec{S} \neq 0$. Jedem Gitterplatz i läßt sich ein Spinoperator $\vec{S}_i = (S_i^x, S_i^y, S_i^z)$ zuordnen. Für diese Spinoperatoren gilt $[S_{i\mu}, S_{i\nu}] = i\varepsilon_{\mu\nu\lambda} S_{i\lambda}$ und $[S_{i\mu}, S_{j\nu}] = 0$. Für S_z und \vec{S}^2 gelten folgende Eigenwertgleichungen:

- 1.) $S_z|m\rangle = \hbar m|m\rangle$ mit $m = \{-S, -S+1, \dots, S-1, S\}$
- 2.) $\vec{S}^2|m\rangle = \hbar^2 S(S+1)|m\rangle$

Ein allgemeinen Zustand $|\psi\rangle$ läßt sich also $(2S+1)$ komponentiger Spinor angeben:

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \langle S|\psi\rangle \\ \langle S-1|\psi\rangle \\ \vdots \\ \langle -S|\psi\rangle \end{pmatrix}$$

Im folgenden beschäftigen wir uns vor allem mit $S = \frac{1}{2}$. Dann läßt sich \vec{S} ausdrücken durch die PAULI-Matrizen:

$$\vec{S} = \frac{1}{2}\hbar(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z) \text{ mit } \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Das magnetische Moment ist gegeben durch $\vec{\mu} = \gamma\vec{S}$ mit dem gyromagnetischen Verhältnis γ .

$$|\vec{\mu}| = \mu_0 = \gamma \cdot \frac{\hbar}{2} \text{ mit } \gamma = g \cdot \frac{e}{mc}$$

Befindet sich ein magnetisches Moment in einem Magnetfeld \vec{B} , so gilt $H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma\vec{B} \cdot \vec{S}$.

5.1.1 Wechselwirkung von Spins

- 1.) Klassisch: Dipolwechselwirkung

Für zwei magnetische Dipole \vec{d}_1 und \vec{d}_2 ergibt sich:

$$U_{Dip} = \left(\vec{d}_1 \cdot \vec{\nabla}_1\right) \left(\vec{d}_2 \cdot \vec{\nabla}_2\right) \cdot \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \frac{3(\vec{d}_1 \cdot \hat{r}_{12})(\vec{d}_2 \cdot \hat{r}_{12}) - \vec{d}_1 \cdot \vec{d}_2}{r_{12}^3} \text{ mit } \hat{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$$

- 2.) Quantenmechanisch:

$$H_{Dip} = \left(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\nabla}_1\right) \left(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{\nabla}_2\right) \cdot \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

Wir berechnen die Wechselwirkungsenergie:

$$E_{Dip} \simeq \left(\frac{e}{mc}\right)^2 \cdot \hbar^2 \cdot \frac{1}{a_B^3} = \left(\frac{e^2}{a_B}\right) \cdot \left(\frac{\hbar^2}{m \cdot a_B^2}\right) \cdot \frac{1}{mc^2} \approx 10^{-6} \text{ eV}$$

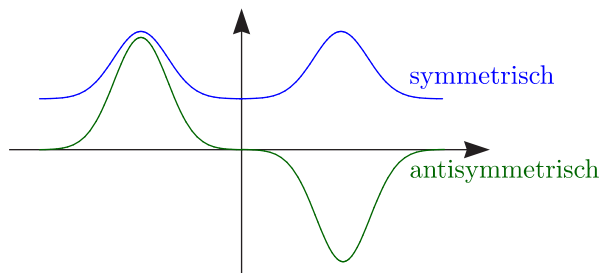
a_B ist der BOHRsche Radius.

Wir betrachten zwei Spins \vec{S}_1 und \vec{S}_2 (Spin $\frac{1}{2}$). Der Gesamtspin \vec{S} ergibt sich dann durch $\vec{S}_1 + \vec{S}_2$.

a.) Singulett: $S = 0 \Rightarrow$ Symmetrische räumliche Wellenfunktion

$$|S = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

b.) Triplett: $S = 1 \Rightarrow$ Antisymmetrische Wellenfunktion



$$\Delta E = \Delta E_0 + \frac{1}{2} (\Delta E_1 - \Delta E_0) S(S+1)$$

$$\hat{S}^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_1\hat{S}_2$$

Der Austausch-HAMILTON-Operator lautet nach HEISENBERG:

$$H_{12} = -J_{12}\vec{S}_1\vec{S}_2$$

Für N Spins kommen wir zum HEISENBERG-Modell:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i\vec{S}_j - \gamma\vec{B} \cdot \sum_i \vec{S}_i$$

$\langle i,j \rangle$ bezeichnet die Summe über die nächsten Nachbarn. Außerdem sind die Spins isotrop im Spinraum. Kommen wir zum Vorzeichen von J :

- * Positiv: Ferromagnetische Wechselwirkung
- * Negativ: Antiferromagnetische Wechselwirkung

Die Größe von J liegt im Größenbereich von eV. Kristallfeldaufspaltung und Spin-Bahn-Kopplung führen zu **Anisotropie** im Spinraum. Zum Beispiel können Spins bevorzugt entlang einer Richtung orientiert (beispielsweise \hat{z}) sein. Es gibt nun noch weitere Modelle:

a.) ISING-Modell:

Dieses funktioniert genau wie das HEISENBERG-Modell, nur daß man die z -Komponente des Spins betrachtet:

$$H_{\text{ISING}} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_{iz}S_{jz} - \gamma B_z \sum_i S_{iz}$$

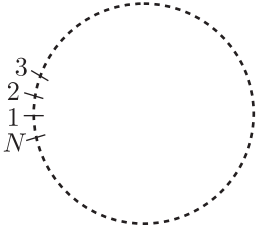
b.) X-Y-Modell (planare Spins):

$$H_{XY} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} (S_{ix}S_{jx} + S_{iy}S_{jy}) - \gamma\vec{B} \cdot \sum_i \vec{S}_i$$

Im Grenzfall $S \mapsto \infty$ sind Spins klassisch Objekte:

$$\hat{s}_i = \frac{\vec{S}_i}{\sqrt{S(S+1)}} \Rightarrow H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{s}_i\hat{s}_j - \mu_0 B \sum_i \hat{s}_i$$

5.2 Eindimensionales Ising-Modell



$$\frac{E(\{\sigma_i\})}{kT} = -g \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1} - h \sum_i \sigma_i \text{ mit } \sigma_i = \pm 1, g = \frac{J}{kT}, h = \frac{\mu_0 B}{kT}$$

$$\begin{aligned} Z_K &= \sum_{\{\sigma_i\}} \exp\left(-\frac{E(\{\sigma_i\})}{kT}\right) = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=1} \exp\left(g(\sigma_1 \sigma_2) + \frac{h}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)\right) \exp\left(g\sigma_2 \sigma_3 + \frac{h}{2}(\sigma_2 + \sigma_3)\right) \dots = \\ &= \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \dots \sum_{\sigma_N} T(\sigma_1, \sigma_2) T(\sigma_2, \sigma_3) \dots T(\sigma_N, \sigma_1) = \text{Sp}(\hat{T}^N) \text{ mit } \hat{T} = \begin{pmatrix} \exp(g+h) & \exp(-g) \\ \exp(-g) & \exp(g-h) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Die Eigenwerte der Matrix \hat{T} bezeichnen wir mit λ_1 und λ_2 . In der Basis der Eigenzustände läßt sich die Matrix \hat{T} schreiben als:

$$\hat{T}_d = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}$$

Die Spur ändert sich unter einer solchen unitären Transformation nicht. Wir berechnen die Eigenwerte der Matrix:

$$\det(\hat{T} - \lambda \hat{I}) = 0 = (\exp(g+h) - \lambda)(\exp(g-h) - \lambda) - \exp(-2g)$$

Damit erhalten wir:

$$\lambda_{1/2} = \exp(g) \cosh(h) \pm \exp(g) \cdot \sqrt{\sinh^2(h) + \exp(-hg)} \text{ mit } \lambda_1 > \lambda_2$$

Mittels einer unitären Transformation können wir \hat{T} schreiben als $\hat{T} = U^\dagger \hat{T}_d U$, wobei T_d die zu \hat{T} zugeordnete Diagonalmatrix ist.

$$\begin{aligned} Z_K &= \text{Sp}(\hat{T}^N) = \text{Sp}((U^\dagger \hat{T}_d U)(U^\dagger \hat{T}_d U) \dots) = \text{Sp}(U^\dagger \hat{T}_d^N U) = \text{Sp}(U U^\dagger \hat{T}_d^N) = \\ &= \text{Sp} \begin{pmatrix} \lambda_1^N & 0 \\ 0 & \lambda_2^N \end{pmatrix} = \lambda_1^N + \lambda_2^N = \lambda_1^N \left[1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^N \right] \end{aligned}$$

$$F(T, B) = -NkT \ln(\lambda_1) = -NJ - NkT \ln \left[\cosh\left(\frac{\gamma B}{2kT}\right) + \sqrt{\sinh^2\left(\frac{\gamma B}{2kT}\right) + \exp\left(-\frac{4J}{kT}\right)} \right]$$

Betrachten wir verschiedene Spezialfälle:

* Für $B = 0$ gilt $\lambda_1 = \exp(g) + \exp(-g)$ und damit folgt:

$$F = -NkT \ln \left[2 \cosh\left(\frac{J}{kT}\right) \right]$$

* $T \mapsto 0$ und $J > 0$:

$$F = -NJ - N \cdot \frac{\gamma B}{2}; \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$$

* $T \mapsto 0$ und $J < 0$:

$$|J| > \frac{\gamma B}{4} : F = -N|J|; \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$$

Man bezeichnet diesen Zustand als NEEL-Zustand.

$$F = -kT \ln(2) \cosh\left(\frac{\gamma B}{2kT}\right) - JN \tanh^2\left(\frac{\gamma B}{2kT}\right) + O(J^2)$$

5.2.1 Korrelationsfunktionen

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \frac{1}{Z_K} \sum_{\{\sigma_i\}} \sigma_i \sigma_j \exp\left(-\frac{E(\{\sigma_i\})}{kT}\right) = \frac{1}{Z_K} \text{Sp} \left[\hat{T}^{i-1} \sigma_i \hat{T}^{j-i} \sigma_j \hat{T}^{N-j-1} \right]$$

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \text{Sp} \left(\hat{T}^{i-1} \sigma_z \hat{T}^{j-i} \sigma_z \hat{T}^{N-j-1} \right) \text{ mit } \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{T}|l\rangle = \lambda_l |l\rangle; \hat{T} = \sum_l |l\rangle \langle l| \lambda_l, T(\sigma, \sigma') = \sum_l \langle \sigma | l \rangle \lambda_l \langle l | \sigma' \rangle = \sum_l U_{\sigma l}^\dagger \lambda_l U_{l \sigma'}$$

$$\hat{T}^n = \sum_l |l\rangle \lambda_l^n \langle l|$$

Im Limes $N \mapsto \infty$ und mit $\frac{|i-j|}{N} \mapsto 0$ ergibt sich:

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \sum_{l, l'} \langle l | \sigma_z | l' \rangle \lambda_{l'}^{j-i} \langle l' | \sigma_z | l \rangle \lambda_l^{N+i-j} \cdot \frac{1}{\lambda_1^N + \lambda_2^N} = \sum_{l'} |\langle 1 | \sigma_z | l' \rangle|^2 \cdot \left(\frac{\lambda_{l'}}{\lambda_1} \right)^{j-i}$$

* $B = 0$:

$$I = \begin{pmatrix} \exp(g) & \exp(-g) \\ \exp(-g) & \exp(g) \end{pmatrix}$$

Die Eigenwerte dieser Matrix sind gegeben durch $\lambda_1 = \exp(g) + \exp(-g)$ und $\lambda_2 = \exp(g) - \exp(-g)$. Die zugehörigen Eigenvektoren lauten:

$$|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, |2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

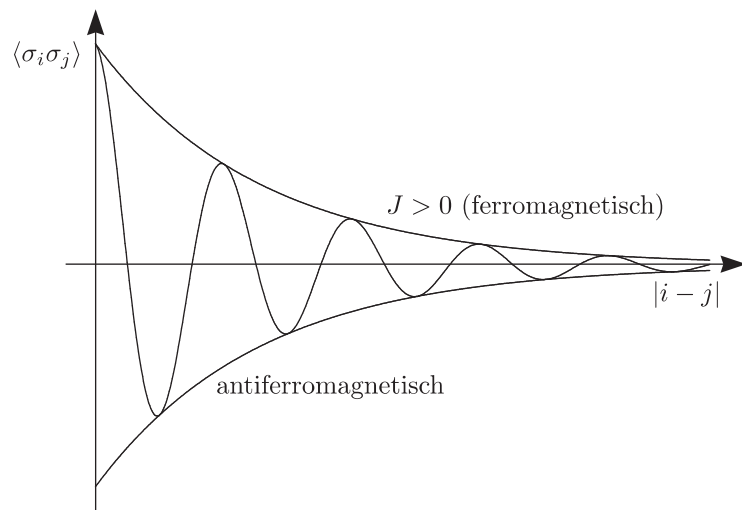
Damit lassen sich nun die obigen Ausdrücke explizit berechnen:

$$\langle 1 | \sigma_z | 1 \rangle = (1 \ 1) \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = 0, \langle 1 | \sigma_z | 2 \rangle = 1$$

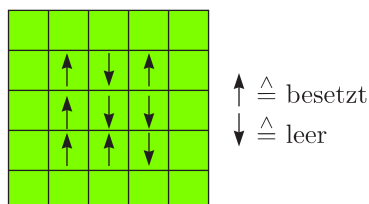
$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^{j-i} = \exp \left[-\frac{|j-i|}{\xi} \right] \cdot (-1)^{(j-i) \cdot \frac{J}{|J|}}$$

ξ ist die Korrelationslänge:

$$\frac{1}{\xi} = \ln \left(\frac{\lambda_1}{|\lambda_2|} \right) = \ln \left(\coth \left[\frac{|J|}{kT} \right] \right)$$



Anwendung des ISING-Modells auf Gase/Flüssigkeiten:



5.3 Näherung des selbstkonsistenten Feldes für das ferromagnetische Heisenberg-Modell

Der HAMILTON-Operator in diesem Modell lautet:

$$\hat{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \gamma \vec{B} \cdot \sum_i \vec{S}_i \quad \text{für } J > 0$$

Was können wir über den Grundzustand dieses HAMILTON-Operators sagen? Der Grundzustand besitzt die niedrigste Energie, wird also angenommen, wenn alle Spins parallel sind, da dann der erste Term stark negativ wird: $|\psi_0\rangle = |\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow \dots \uparrow\rangle$ ($S_i^+ S_j^- |\psi_0\rangle = 0$). ($|\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow \dots\rangle$ ist nicht Eigenzustand.) Im Zustand $|\psi_0\rangle$ hat das System **langreichweitige Ordnung** (LRO). Bei hohen Temperaturen, also $kT \gg J$, liegt ein paramagnetischer Zustand vor, in welchem die Spins ungeordnet sind. Damit muß ein Phasenübergang stattfinden.

5.3.1 Molekularfeldnäherung oder Näherung des selbstkonsistenten Feldes

$$\hat{W}_{SF} = \frac{1}{Z_{SF}} \exp\left(-\frac{\hat{H}_{SF}}{kT}\right) \quad \text{mit } \hat{H}_{SF} = -\gamma (\vec{B} + \vec{B}_{SF}) \cdot \sum_i \vec{S}_i$$

Wir bestimmen \vec{B}_{SF} , indem wir die freie Energie minimieren:

$$F(\{W_{SF}\}) = \langle \hat{H} \rangle_{SF} - TS(\{\hat{W}_{SF}\}) = \text{Sp} \left(\hat{H} \hat{W}_{SF} + kT \hat{W}_{SF} \ln \hat{W}_{SF} \right) = -kT \ln Z_{SF} + \langle \hat{H} - \hat{H}_{SF} \rangle_{SF}$$

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B} + \vec{B}_{SF}, \quad x = \frac{\gamma B_{eff}}{2kT}, \quad h = \frac{\gamma B}{2kT}$$

Es ist \vec{B}_{eff} parallel zu \vec{B} . Außerdem ergibt sich $Z_{SF} = (2 \cosh(x))^N$ und $\langle \vec{S}_i \rangle_{SF} = \frac{1}{2} \hat{e} \tanh(x)$, wobei \hat{e} der zu \vec{B} parallele Einheitsvektor ist.

$$\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle = \langle \vec{S}_i \rangle \langle \vec{S}_j \rangle = \frac{1}{4} \tanh^2(x)$$

Damit berechnen wir die freie Energie, wobei wir Z als Zahl der nächsten Nachbarn einführen:

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln Z_{SF} = -J \left\langle \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \right\rangle_{SF} - (\gamma \vec{B} - \gamma \vec{B} - \gamma \vec{B}_{SF}) \cdot \sum_i \langle \vec{S}_i \rangle = \\ &= N \left[-kT \ln(2 \cosh(x)) - Jz \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4} \cdot \tanh^2(x) + 2kT \cdot (x - h) \cdot \frac{1}{2} \tanh(x) \right] \end{aligned}$$

Wir suchen das Minimum von F als Funktion von x :

$$\frac{\partial}{\partial x} F \stackrel{!}{=} 0 = \left[-\frac{1}{4} Jz \tanh(x) + kT(x - h) \right] \frac{1}{\cosh^2(x)}$$

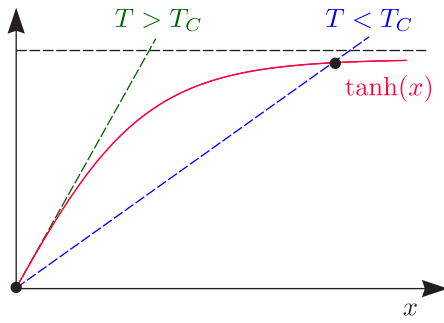
$$\gamma B_{SF} = \frac{1}{2} Jz \tanh\left(\frac{\gamma B_{eff}}{2kT}\right)$$

γB_{SF} ist das magnetische Moment, da durch die Wechselwirkung eines Spins mit seinen Nachbarn erzeugt wird:

$$H_{WW} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j \simeq -J \sum_{\langle ij \rangle} [\langle \vec{S}_i \rangle \vec{S}_j + \vec{S}_i \langle \vec{S}_j \rangle] = -zJ \cdot \langle \vec{S} \rangle \cdot \sum_i \vec{S}_i = -\frac{1}{2} zJ \cdot \tanh(x) \cdot \hat{e} \cdot \sum_i \vec{S}_i = -\gamma \cdot \vec{B}_{SF} \cdot \sum_i \vec{S}_i$$

Kommen wir zur Selbstkonsistenzgleichung:

$$4 \cdot \frac{kT}{Jz} \cdot (x - h) = \tanh(x)$$



$$T_C = \frac{1}{4k} \cdot Jz$$

* $T > T_C$: $x = 0$, $B_{SF} = 0$

* $T < T_C$: $x > 0$, $B_{SF} \neq 0$

Für die Magnetisierung folgt:

$$M = M_0 \tanh(x) \text{ mit } M_0 = \gamma SN$$

5.3.2 Molekularfeld-Näherung für das Heisenberg-Modell

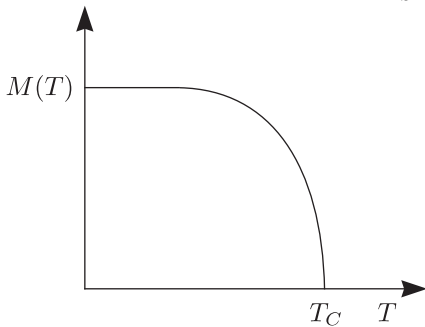
$$H = -I \cdot \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \gamma \vec{B} \cdot \sum_i \vec{S}_i = -I \cdot z \cdot \langle \vec{S} \rangle \cdot \sum_i \vec{S}_i - \gamma \vec{B} \cdot \sum_i \vec{S}_i \text{ mit } I > 0$$

$$H_{SF} = -\gamma (\vec{B}_{eff} + \vec{B}) \cdot \sum_i \vec{S}_i \text{ mit } \gamma \vec{B}_{SF} = z \cdot I \cdot \langle \vec{S} \rangle_{SF}$$

Wir setzen nun $\vec{B}_{eff} = \vec{B}_{SF} + \vec{B}$. Hierbei gilt $\vec{B}_{eff} \parallel \vec{B} \parallel \vec{B}_{SF}$.

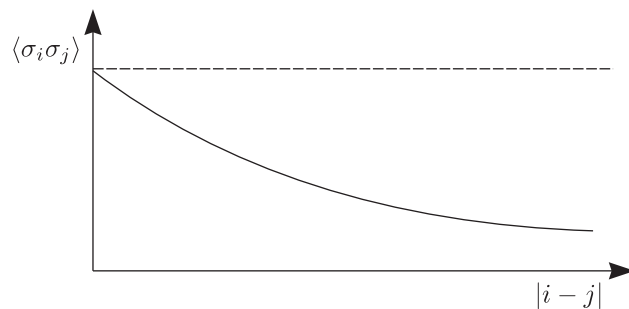
$$\langle \vec{S} \rangle_{SF} = \frac{1}{2} \hat{e} \tanh \left(\frac{\gamma \cdot B_{eff}}{2kT} \right)$$

Wir betrachten den Fall $B = 0$: $B_{SF} = 0$, $T < T_C$. Für die spontane Magnetisierung gilt $\vec{M} = N \cdot \gamma \cdot \langle \vec{S} \rangle_{SF}$.



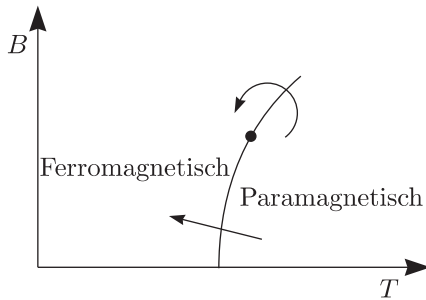
* Ferromagnetischer Zustand besitzt **langreichweitige Ordnung** (LRO).

$$\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle_{SF} = \langle \vec{S}_i \rangle \langle \vec{S}_j \rangle = (\langle \vec{S} \rangle)^2 \neq 0 \text{ für } (i - j) \mapsto \infty$$



5.3. NÄHERUNG DES SELBSTKONSISTENTEN FELDES FÜR DAS FERROMAGNETISCHE HEISENBERG-MODELL

- * Die Richtung von $\vec{M}_{spontan}$ ist beliebig. Es gibt eine unendliche Mannigfaltigkeit von ferromagnetischen Zuständen.
- * Im ferromagnetischen Zustand ist eine Richtung \hat{M} im Spinraum ausgezeichnet. Die Spinrotationssymmetrie von H ist **spontan gebrochen**. Man spricht vom Konzept der spontanen Symmetriebrechung: Der ferromagnetische Zustand unterscheidet sich qualitativ vom paramagnetischen Zustand ($T > T_C$).



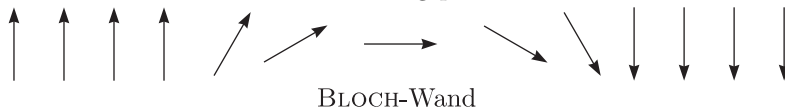
- * Ordnungsparameter \vec{M}_{System}

Allgemeingültige Konsequenzen aus der spontanen Brechung einer kontinuierlichen Symmetrie:

- 1.) Existenz von Anregungen mit lückenlosem Energiespektrum: $\omega(q) \mapsto 0$ für $q \mapsto 0$, wobei q die Wellenzahl ist. In diesem Falle sind die Anregungen die sogenannten Spinwellen (Magnonen).



- 2.) Existenz von Defekten von Ordnungsparameterfeld



5.3.3 Phasenübergang in Molekularfeld-Näherung

Definiere den Ordnungsparameter:

$$m = \tanh(x) \text{ mit } x = \frac{\gamma \cdot B_{eff}}{2kT}$$

Wir betrachten die freie Energiedichte, die gegeben ist durch:

$$\begin{aligned} f(m) &= n \cdot \left[-kT \cdot \ln(2 \cosh(x)) - \frac{Z}{8} \cdot J \cdot \tanh^2(x) + kT(x - h) \tanh(x) \right] = \\ &= n \cdot \left[kT \ln \left(\frac{1}{2} \sqrt{1 - m^2} \right) - \frac{1}{2} kT_C \cdot m^2 + kT \cdot m \cdot (\text{artanh}(m) - h) \right] \text{ mit } n = \frac{N}{V} \end{aligned}$$

Für $T \mapsto T_C$ geht $m \mapsto 0$. Wir entwickeln nach m :

$$f = -nkT \cdot \ln(2) + \bar{f} \cdot \left[\frac{1}{2} \tau \cdot m^2 + \frac{1}{4} b \cdot m^4 - m \cdot h \right] + O(m^6) \text{ mit } \tau = \frac{T - T_C}{T_C}, \bar{f} = nkT_C, b = \frac{1}{3}$$

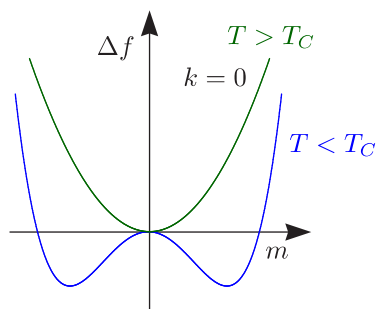
5.3.4 Ginzburg-Landau-Entwicklung der freien Energie

Jeder Phasenübergang, bei dem sich

- 1.) die Symmetrie des Zustands ändert
- 2.) Ordnungsparameter für $T \mapsto T_C$ gegen Null geht

besitzt eine Entwicklung der freien Energie nach Potenzen des Ordnungsparameters. Die Form der Entwicklung wird weitgehend durch Symmetrieüberlegung bestimmt. (Gehen wir beispielsweise vom ferromagnetischen Ordnungsparameter \vec{m} aus.) Aufgrund der Invarianz von Δf gegen Rotation im Spinraum (Skalar) treten nur Terme der Form \vec{m}^2 und $\vec{m} \cdot \vec{h}$ auf.

$$\Delta f = \bar{f} \cdot \left[\frac{1}{2} \tau \cdot m^2 + \frac{1}{4} b \cdot m^4 - mh \right] \text{ mit } \frac{T - T_C}{T_C}, b > 0$$

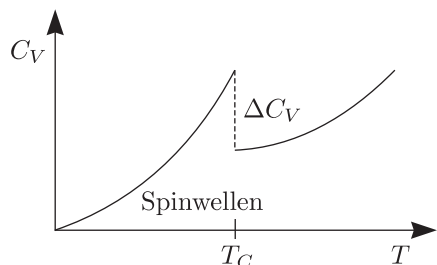


Für $h = 0$ gilt:

$$\frac{\partial(\Delta f)}{\partial m^2} = 0 = \frac{1}{2}\tau + 2 \cdot \frac{b}{4} \cdot m^2 \Rightarrow m = \sqrt{\frac{|\tau|}{b}} \text{ für } T < T_C$$

Die spezifische Wärme hat einen Sprung bei T_C :

$$\Delta C_V = \frac{\bar{f}}{2b \cdot T_C^2} = \frac{3}{2} \cdot \frac{n}{T_C} \cdot k$$



$$\chi = \left. \frac{\partial m}{\partial h} \right|_{h=0} = \begin{cases} \frac{1}{\tau} & \text{für } \tau > 0 \text{ (CURIE - WEISS)} \\ \frac{1}{|2\tau|} & \text{für } \tau < 0 \end{cases}$$

Verallgemeinerung der GINZBURG-LANDAU-Entwicklung auf räumlich variierende Sättigung.



Die Biegeenergie für die Verdrehung von Spins hängt ab von $\frac{\partial}{\partial r_\alpha} \vec{m}(\vec{r})$.

$$\Delta F = \int d^3r \Delta f(\vec{r})$$

$$\Delta F = \bar{f} \cdot \left[\frac{1}{2}\tau \cdot \vec{m}^2(\vec{r}) + \frac{1}{4}b \cdot (\vec{m}^2(\vec{r}))^2 - \vec{m} \cdot \vec{h} + \frac{1}{2}\xi_0^2 \cdot \sum_\alpha \left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha} \vec{m} \right)^2 \right]$$

5.4 Verdünnte Gase und Lösungen

Wir behandeln die folgenden Probleme in der großkanonischen Gesamtheit:

$$Z_G(T, V, \mu) = \text{Sp} \left[\exp \left(-\frac{\hat{H} - \mu \hat{N}}{kT} \right) \right] = \sum_{N=0}^{\infty} Z_K(T, V, N) \exp \left(\frac{\mu N}{kT} \right)$$

Z_K ist hierbei die kanonische Zustandssumme. Wir nutzen nun aus, daß für Gase und verdünnte Lösungen der mittlere Teilchenabstand a_0 viel größer als die thermische DE BROGLIE-Wellenlänge λ_T und die Reichweite der Wechselwirkung r_0 ist. Dann ist $-\mu \gg kT$ und somit auch die **Fugazität** $\exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \ll 1$. Die Entwicklung von Z_G nach $\exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)$ konvergiert somit schnell.

$$Z_G = 1 + Z_K(1) \cdot \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) + Z_K(2) \cdot \exp\left(\frac{2\mu}{kT}\right) + \dots$$

Die Zustandssumme $Z_K(1)$ läßt sich einfach berechnen:

$$Z_K(1) = \sum_{\vec{p}} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) = \frac{V}{\lambda_T^3} = N \cdot \left(\frac{a_0}{\lambda_T}\right)^3 \quad \text{mit } a_0 = \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$Z_K(N) = \text{Sp} \left[\exp\left(-\frac{\hat{H}}{kT}\right) \right] \Big|_{\hat{N}=N}$$

Damit können wir das großkanonische Potential angeben:

$$\Omega = -kT \ln Z_G = -kT \ln \left[1 + Z_K \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \right] \approx -kT \cdot Z_K(1) \cdot \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) + O \left[\exp\left(\frac{2\mu}{kT}\right) \right]$$

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = Z_K(1) \cdot \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) = N \cdot \left(\frac{a_0}{\lambda_T}\right)^3 \cdot \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \quad \text{mit } \mu = kT \ln \left(\frac{\lambda_T}{a_0}\right)^3 \ll -kT \quad \text{mit } Z_K(1) \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \ll 1$$

Wir treffen nun die Annahme $N \ll 1$.

5.5 Virialentwicklung

Idee: Aus der Wechselwirkung ergibt sich $Z_K(2)$ (\neq trivial). Bei der Virialentwicklung handelt es sich um eine Korrektur in z des idealen Gasgesetzes. Für den Druck ergibt sich:

$$p = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -\frac{\Omega}{V} \Rightarrow \Omega = -kT \ln(Z_G) = -pV$$

Daraus ergibt sich:

$$\frac{pV}{kT} = \ln \left[1 + Z_K(1) \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) + Z_K(2) \exp\left(\frac{2\mu}{kT}\right) + \dots \right]$$

Mit der Entwicklung $\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \dots$ können wir außerdem schreiben:

$$\boxed{\frac{pV}{kT} = Z_1 \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) + Z_2 \exp\left(\frac{2\mu}{kT}\right) + \dots \quad \text{mit } Z_1 = Z_K(1), Z_2 = Z_K(2) - \frac{1}{2} (Z_K(1))^2}$$

Wir eliminieren daraus μ :

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = Z_1 \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) + 2Z_2 \exp\left(\frac{2\mu}{kT}\right) + \dots$$

Daraus ergibt sich in der ersten Näherung mit $N \ll 1$:

$$Z_1 \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) = N - \frac{2Z_2}{Z_1^2} \left[Z_1 \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \right]^2 = N - \frac{2Z_2}{Z_1^2} N^2 + O(N^3)$$

Damit läßt sich obiger Ausdruck schreiben als:

$$\frac{pV}{kT} = N - Z_2 \left(\frac{N}{Z_1}\right)^2 + O(N^3) \Rightarrow pV = NkT \left[1 + b_2(T) \cdot \frac{N}{V} + b_3(T) \left(\frac{N}{V}\right)^2 + \dots \right] \quad \text{mit } b_1(T) = -V \left[\frac{Z_K(2)}{Z_K(1)^2} - \frac{1}{2} \right]$$

Wie berechnet man nun $b_2(T)$ (2. Virialkoeffizient)? Dazu:

- 1.) Wechselwirkung zweier Teilchen: klassisch

$$H(\vec{p}, \vec{r}) = \sum_{i=1}^2 \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$$

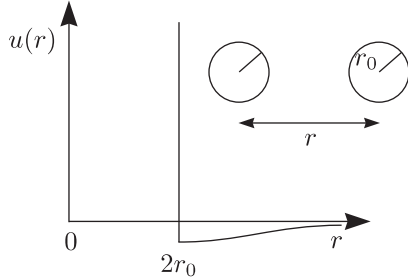
Hieraus ergibt sich folgende Zustandssumme:

$$Z_K^{kl}(2) = \frac{1}{2!} \cdot \frac{1}{\lambda_T^6} \cdot \int_V d^3r_1 d^3r_2 \exp\left(-\frac{u(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}{kT}\right) = \frac{1}{2!} \cdot \frac{V}{\lambda_T^6} \cdot \int_V d^3r \exp\left(-\frac{u(\vec{r})}{kT}\right)$$

$$Z_K(1) = \frac{V}{\lambda_T^3} \Rightarrow b_2^{kl}(T) = -\frac{1}{2} \int_V d^3r \left[\exp\left(-\frac{u(\vec{r})}{kT}\right) - 1 \right]$$

Für ein LENNARD-JONES-Potential wäre dies schon sehr schwer zu berechnen. Deshalb beschäftigen wir uns mit folgendem Modell:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{für } r < 2r_0 \\ u(r) \ll kT & \text{für } r > 2r_0 \end{cases}$$



$$\exp\left(-\frac{u(\vec{r})}{kT}\right) - 1 := f(\vec{r}) = \begin{cases} -1 & \text{für } r < 2r_0 \\ -\frac{u(r)}{kT} & \text{für } r > 2r_0 \end{cases} \Rightarrow b_2^{kl}(T) = b - \frac{a}{kT} \text{ mit}$$

$$= a = -\frac{1}{2} \int_{2r_0}^{\infty} u(r) d^3r, \quad b = \frac{1}{2} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot (2r_0)^3 = 4r_0^3$$

Damit ergibt sich also klassisch:

$$pV = NkT \left[1 + \left(b - \frac{a}{kT}\right) \cdot \frac{N}{V} \right]$$

- 2.) a.) Wechselwirkung zweier Teilchen: quantenmechanische Korrektur

Wir berechnen $Z_K(2)$ ohne Wechselwirkung für Fermionen (Austauschkorrektur). Für zwei Fermionen gilt:

$$|1, 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1\rangle^1 |2\rangle^2 - |2\rangle^1 |1\rangle^2] \quad \text{mit } 1 \equiv (p_1, r_1), \quad 2 \equiv (p_2, r_2), \quad s = m_s = -s_{n+1} + s$$

Aus $1 = 2$ ergibt sich $|1, 1\rangle = 0$.

$$\begin{aligned} Z_K(2) &= \frac{1}{2!} \sum_{1,2} \left\langle 1, 2 \left| \exp\left(-\frac{\hat{p}_1^2 + \hat{p}_2^2}{2mkT}\right) \right| 1, 2 \right\rangle = \\ &= \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} \sum_{1 \neq 2} \left[{}^1\langle 1|^2 \langle 2| \exp\left(-\frac{\hat{p}_1^2 + \hat{p}_2^2}{2mkT}\right) |1\rangle^1 |1\rangle^2 + {}^1\langle 2|^2 \langle 1| \exp\left(-\frac{\hat{p}_1^2 + \hat{p}_2^2}{2mkT}\right) |2\rangle^1 |1\rangle^2 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - {}^1\langle 1|^2 \langle 2| \exp\left(-\frac{\hat{p}_1^2 + \hat{p}_2^2}{2mkT}\right) |2\rangle^1 |1\rangle^2 - {}^1\langle 2|^2 \langle 1| \exp\left(-\frac{\hat{p}_1^2 + \hat{p}_2^2}{2mkT}\right) |1\rangle^1 |2\rangle^2 \right] \right] = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{1,2} \exp\left(-\frac{p_1^2 + p_2^2}{2mkT}\right) \left[\underbrace{{}^1\langle 1|1\rangle^1 \langle 2|2\rangle^2}_{=1} + \underbrace{{}^1\langle 2|2\rangle^1 \langle 1|1\rangle^2}_{=1} \right] \end{aligned}$$

Damit ergibt sich weiter:

$$\begin{aligned} Z_K(2) &= \frac{1}{2} \sum_{1,2} \exp\left(-\frac{p_1^2 + p_2^2}{2mkT}\right) - \frac{1}{2} \sum_1 \exp\left(-\frac{p_1^2}{mkT}\right) = \\ &= \frac{1}{2} (2s+1)^2 \underbrace{\left[\sum_{\vec{p}} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) \right]^2}_{\left(\frac{V}{\lambda_T^3}\right)^2} - \frac{1}{2} (2s+1) \underbrace{\left[\sum_{\vec{p}} \exp\left(-\frac{p^2}{mkT}\right) \right]}_{\frac{V}{(\sqrt{2}\lambda_T)^3}} \end{aligned}$$

$$Z_K(1) = \sum_1 \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) = (2s+1) \cdot \frac{V}{\lambda_T^3}$$

Damit folgt:

$$b_2^a(T) = \frac{\lambda_T^3}{\sqrt{8} \cdot (2s+1)} \sim \frac{\hbar^3}{T^{\frac{3}{2}}}$$

Es handelt sich also um eine **kleine** quantenmechanische Korrektur!

b.) Austauschkorrektur: Fermionen/Bosonen, Quantenmechanische 1-Teilchen-Korrekturen

Es war:

$$F = F_{kl} + \frac{\hbar^2}{24m(kT)^2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \sum_{i \neq j} \langle [\vec{\nabla}_i u(\vec{r}_1 - \vec{r}_j)] \rangle^{kl} \sim \hbar^2$$

Hier gilt $F_K(2) = F_{kl}(2) + \delta F(2)$ mit:

$$\delta F(2) = \frac{\hbar^2}{24m(kT)^2} \cdot \frac{1}{Z_{kl}(2)} \cdot \int d^3r_1 d^3r_2 \exp\left(-\frac{u(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}{kT}\right) \cdot (\vec{\nabla}_1 u)^2 \cdot \int \frac{d^3p_1 d^3p_2}{(2\pi\hbar)^2} \cdot \exp\left(-\frac{p_1^2 + p_2^2}{2mkT}\right)$$

$$Z_K(1) = \int_V d^3r \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) = V \int_V \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right)$$

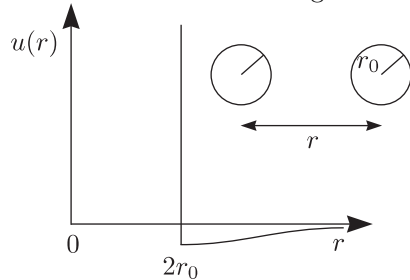
Mit $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ ergibt sich:

$$\delta F(2) = \frac{\hbar^2}{24m(kT)^2} \cdot \frac{Z_K(1)^2}{Z_{kl}(k)} \cdot \frac{1}{V} \cdot \int_V d^3r (\vec{\nabla} u(\vec{r}))^2 \cdot \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right)$$

Dies ist die Quantenkorrektur für die freie Energie für zwei Teilchen.

5.6 Van-der-Waals-Zustandsgleichung

Das Potential habe die folgende Form:



Wir schreiben das Potential als:

$$u(r) = u^{(k)}(r) + u^{(w)}(r) \text{ mit } u^{(k)}(r) = \begin{cases} \infty & \text{für } r \leq 2r_0 \\ 0 & \text{für } r > 2r_0 \end{cases}, \quad u^{(w)}(r) = \begin{cases} u^{(w)}(r) \ll kT & \text{für alle } r \\ u^{(w)}(r) < 0 & \text{schwache Anziehung} \end{cases}$$

$$F = \underbrace{F^{(k)}}_{\equiv F^{(0)}} + \underbrace{F^{(w)}}_{F^{(k)}}$$

* 0.Ordnung: $F^{(k)}$

$$\begin{aligned} Z_K^{(k)} &= \frac{1}{N!} \cdot \frac{1}{\lambda_T^{3N}} \int_V d^3r_1 \dots \int_V d^3r_N \exp \left[\underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{u^{(k)}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}{kT}}_{\prod_{i < j} \theta(|\vec{r}_i - \vec{r}_j| - 2r_0)} \right] \simeq \\ &\simeq \frac{1}{N!} \cdot \left(\frac{1}{\lambda_T}\right)^{3N} \int_{V-V_0} d^3r_1 \int_{V-V_0} d^3r_2 \dots \int_{V-V_0} d^3r_N = \frac{1}{N!} \cdot \left(\frac{1}{\lambda_T}\right)^{3N} (V - V_0)^N \end{aligned}$$

$$V_0 \simeq (N-1) \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot (2r_0)^3 \Rightarrow V_0 = N \cdot b \text{ mit } b \simeq \frac{4\pi}{3} (2r_0)^3$$

Eigentlich ist b ein phänomenologischer Parameter. Damit ergibt sich die freie Energie:

$$F^{(k)} = -kTN \left[\ln \left(\frac{v-b}{\lambda_T^3} \right) + 1 \right] \text{ mit } v = \frac{V}{N} = \frac{1}{n}$$

$$\ast \text{ 1. Ordnung: } F^{(w)} = \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u^{(w)}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right\rangle^{(k)}$$

$$F^{(w)} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{\int d^3r_1 \dots d^3r_N u^{(w)}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \prod_{i < j} \theta(|\vec{r}_i - \vec{r}_j| - 2r_0)}{\int_V d^3r_1 \dots \int_V d^3r_N \prod_{i < j} \theta(|\vec{r}_i - \vec{r}_j| - 2r_0)} \cdot \frac{(\lambda_T)^{3N}}{(\lambda_T)^{3N}}$$

Jetzt gelte für die Reichweite $u^{(w)}(1) \gg 2r_0$ und damit ergibt sich $2r_0 \mapsto 0$. Damit ergibt sich:

$$F^{(w)} = \frac{N(N-1)}{2V^N} \cdot \int d^3r_1 d^3r_2 u^{(w)}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \cdot V^{N-2}$$

Mit $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ folgt

$$F^{(w)} = \frac{N^2}{2V} \int_V d^3r u^{(w)}(r) \equiv -\frac{N^2}{V} \cdot a \text{ mit } a = -\frac{1}{2} \int_V d^3r u^{(w)}(r)$$

und wir erhalten die freie Energie des VAN-DER-WAALS-Gases:

$$F = F^{(k)} + F^{(w)} = -kTN \left[\ln \left(\frac{V-Nb}{N\lambda_T^3} \right) - 1 \right] - \frac{N^2a}{V}$$

Die **Zustandsgleichung** ergibt sich damit mit:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_N \Rightarrow p = \frac{NkT}{V-Nb} - \frac{N^2a}{V^2} \Rightarrow \left(p + a \cdot \frac{N^2}{V^2} \right) (V-Nb) = NkT$$

Wir schreiben die VAN-DER-WAALS-Gleichung nochmals auf und gewinnen daraus die Virialentwicklung (geometrische Reihe):

$$(p + an^2)(1 - bn)V = NkT \text{ mit } n = \frac{N}{V}$$

$$pV = NkT \left[\frac{1}{1 - bn} - n \cdot \frac{a}{kT} \right] \Rightarrow pV = NkT \left[1 + n \left(b - \frac{a}{kT} \right) + n^2 b^2 + \dots \right]$$

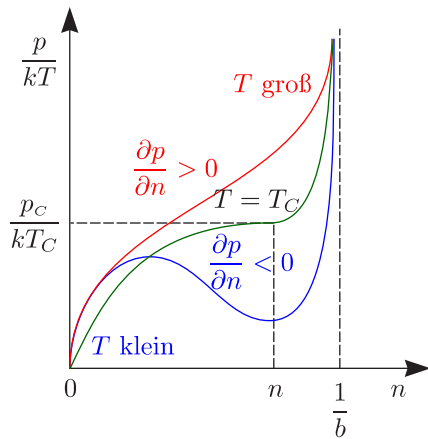
Damit erhalten wir die Virialterme:

$$\left(b - \frac{a}{kT} \right) \Big|_{\text{v.d.W.}} \equiv b_2^{kl}$$

5.6.1 Anwendung: Flüssig-Gas-Phasenübergang

Uns interessieren die Isothermen der VAN-DER-WAALS-GLEICHUNG ($T = \text{const.}$):

$$\frac{p}{kT} = \frac{n}{1 - bn} - \frac{a}{kT} n^2 \text{ mit } n = \frac{N}{V}$$



* Kleine Temperaturen T :

- n nicht eindeutig
- $\frac{\partial p}{\partial n} < 0 \Leftrightarrow$ instabil, unphysikalisch

Unterhalb T_c treten zwei Phasen auf, welche miteinander koexistieren. Dampf: n_d , Flüssigkeit: n_p mit $n_d < n_p$

Thermodynamische Ähnlichkeit:

$$p^* = \frac{p}{p_c}, T^* = \frac{T}{T_c}, n^* = \frac{n}{n_c}$$

$$\frac{p^*}{kT^*} = 8 \cdot \frac{n^*}{3 - n^*} - 3 \cdot \frac{n^{*2}}{kT^*}$$