Theoretische Physik T4: Thermodynamik und Statistische Physik

Mitschrift zur Vorlesung von Prof. Harald Grosse

Verfasst von

Markus Drapalik, Christian Gepp und Bernhard Reiter

Version vom 17.06.2006

Inhaltsverzeichnis

Einleitung 4

Literatur 4

Tests 4

Kapitel 1. Grundlagen der Quantenstatistik 5

1. Quantenmechanik: Zustände und Operatoren 5
2. Dichteoperator 6
3. Zeitenwicklung 7

Kapitel 2. Statistische Beschreibung eines Systems (freier) Teilchen 8

1. Mikrozustand und Makrozustand 8
2. Verbindung zur m-dimensionalen Kugel 9
3. Entropie 10
4. Zustandsgleichungen 11
5. 2 Systeme in Kontakt 11

Kapitel 3. Systeme in Kontakt mit der Umgebung 12

1. Wärmebad (Kanonisches Ensemble, Wärmeaustausch) 12
2. Großkanonisches Ensemble (Wärme und Teilchenzahlaustausch) 14

Kapitel 4. Klassische Näherung 19

1. Harmonischer Oszillator 19
2. Gitterschwingungen 20

Kapitel 5. Klassische Näherung (8) 28

Kapitel 6. Nichtgleichgewichtsthermodynamik (3) 31

1. Boltzmanngleichung: bricht Zeitumkehraxiome 31

Kapitel “4” Phasenübergänge 37

2. IV Phasenübergänge; 9: Gas-flüssig, Ferromagnetismus 38
3. ISING-Modell im hyperkubischen Gitter 41

Kapitel 7. V) Thermodynamik 50

1. 11) Die beiden Hauptsätze: 50

Kapitel 8. Klassische Näherung 51

Kapitel 9. Ideale Gase 52

Kapitel 10. Nichtgleichgewichtsthermodynamik 53

Kapitel 11. Gleichgewichtsthermodynamik 54

Einleitung

Literatur

Nolting, Wolfgang: Grundkurs Theoretische Physik 6 : Statistische Physik (Springer-Lehrbuch). Springer Verlag

Fließbach, Torsten: Lehrbuch zur Theoretischen Physik 4. Statistische Physik. Spektrum Verlag

Tests

1. Test am 24.04.2006

KAPITEL 1

Grundlagen der Quantenstatistik

1. Quantenmechanik: Zustände und Operatoren

1.1. einige Beispiele für Hilberträume.

1.1.1. *Hilbertraum $\mathcal{H} = \mathbb{C}^2$ (Spin).*

$$\Psi = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}, \ \|\Psi\|^2 = |a|^2 + |b|^2 = 1$$

Operatoren: 2×2-Matrizen: $\mathcal{A}_2 = \mathrm{Mat}\,(2, \mathbf{C})$

Algebra: $A \to A^\dagger$, Basis von$\mathcal{A}_2$: $\{\mathbf{1}, \boldsymbol{\sigma}\}$ mit $\sigma_i\sigma_j = \delta_{ij} + \mathrm{i}\epsilon_{ijk}\sigma_k$

Observable: $A = A^\dagger$ selbstadjungierte Matrizen im $\mathcal{H}$
Observablen sind $\mathbf{1}$ und $\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2}\sigma$

Zustände: Abb.: $\forall A \to w\,(A) \in \mathbb{C}$

Bsp.: $A \to \langle \Psi | A\Psi \rangle$ (reine Zustände)

gemischter Zustand: Sei $\{|\Psi_1\rangle, |\Psi_2\rangle\}$ Orthonormal-Basis (ONB) von $\mathbf{C}^2$

$$A \to p_1 \langle \Psi_1 | A\Psi_1 \rangle + (1 - p_1) \langle \Psi_2 | A\Psi_2 \rangle, \quad 0 \le p_1 \le 1$$

eine Zuordnung $\forall$ Observablen

$$s_i \mapsto \langle s_i \rangle =: \langle \psi \,|\, s_i \psi \rangle$$

ist einer reiner Zustand

1.1.2. *Hilbertraum $\mathcal{H} = \mathcal{L}^2\,(\mathbb{R}, \mathrm{dx})$.* $\mathcal{H} = \mathcal{L}^2\,(\mathbb{R}, \mathrm{dx}) = \left\{ \Psi | \ \|\Psi\|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{dx}\ |\Psi|^2 = 1 \right\}$

Algebra von (beschränkten) Operatoren

$$\mathcal{A} = \mathcal{B}\,(\mathcal{H}) = \left\{ A | \,\|\Psi\|^2 = \sup \frac{\|A\Psi\|}{\|\Psi\|} < \infty \right\}$$

Observable sind s.a. Op. $A = A^\dagger$ (z.B. x,p,H)

Funktionale (reine Zustände) $A \mapsto \langle \Psi | A\Psi \rangle$

1.2. Zustand allgemein. Allgemein: Ein Zustand ist ein lin. normiertes Funktional auf der Operatoralgebra $\mathcal{A}$;

$$A \quad \to \quad u\,(A)$$

1.3. gemischte und reine Zustände. Zustände der Art$\langle\psi\,|\,A\psi\rangle$ heißten *reine Zustände*

Befindet sich ein System mit Wahrscheinlichketen $0\leq p_n\leq 1$; $\sum_{n=0}^{\infty}p_n=1$ in Zuständen $\langle\Psi_n|A\Psi_n\rangle$, so bildet

$$A\mapsto\sum_{n=0}^{\infty}p_n\left\langle\Psi_n|A\Psi_n\right\rangle=:w_\rho\left(A\right)$$

einen *gemsichten Zustand* (wobei $\{|\Psi_n\rangle\}$ ONS)

2. Dichteoperator

Umschreiben:

Definition. Orthonormalprojektoren

$$\begin{aligned}P_n &= \left|\Psi_n\right\rangle\left\langle\Psi_n\right| \\ P_n &= P_n^\dagger = P^2\end{aligned}$$

$$\sum_n P_n=\mathbf{1}$$

P_N ist Orthonormalprojektor auf Unterraum$|\psi\rangle$

Example.

$$\Psi_1=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},\ \Psi_2=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned}\left|\Psi_1\right\rangle\left\langle\Psi_2\right| &= \begin{pmatrix}1&0\\0&0\end{pmatrix} \\ \left|\Psi_2\right\rangle\left\langle\Psi_1\right| &= \begin{pmatrix}0&0\\0&1\end{pmatrix}\end{aligned}$$

Definition. *Dichteoperator*

$$\rho=\sum_n p_n\left|\psi_n\right\rangle\left\langle\psi_n\right|=\rho^\dagger$$

Eigenschaften:

- $\operatorname{Tr}\rho=1$
- $\rho=\rho^\dagger\geq 0$

Definition. Für (Spurklasse-)Operatoren sei durch

$$\operatorname{Tr}A=\sum_n\left\langle\varphi_n|A\varphi_n\right\rangle$$

die *Spur* von A definiert, wobei $\{|\varphi_n\rangle\}$ vollständiges ONS

Claim. Sei $w_\rho(A) = \sum_n p_n \langle \Psi_n | A\Psi_n \rangle$

mit dem *Dichteoperator* $\rho = \sum_n p_n |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n|$ gilt

$$w_\rho(A) = \operatorname{Tr} \rho A$$

Beweis.

$$\operatorname{Tr} \rho A = \sum_n \langle \Psi_n | \sum_m p_m |\Psi_m\rangle \langle \Psi_m| A |\Psi_n\rangle = \sum_n p_n \langle \Psi_n | A\Psi_n\rangle$$

da $\langle \Psi_n | \Psi_m \rangle = \delta_{nm}$ (ONS) □

Example. $\mathcal{H} = \mathbb{C}^2$:

1 q-Bit ist ein reiner Zustand in $\mathbb{C}^2 \equiv$ Projektionsoperator $|\psi\rangle\langle\psi| \,\hat{=}$Einheitsvektor, entspricht $\{|\Psi\rangle\}$-Strahl

$|\Psi\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{|a|^2+|b|^2}}$

ein verrauschtes q-Bit entspricht gemischtem Zustand im $\mathbb{C}^2$

Alle Dichteoperatoren sind von der Form

$$\varrho = \frac{1 + \vec{n}\vec{\sigma}}{2}$$

mit $|\vec{n}| \leq 1$, Blochsphäre

Für $|\vec{n}| \leq= 1$ reiner Zustand

3. Zeitenwicklung

durch Schrödingergleichung

$$\psi_m(t) = \mathrm{e}^{-i\frac{Ht}{\hbar}} \psi_m(0)$$
$$w_{\rho_t}(A) =: \sum_n p_n \langle \psi_n(t) | A\psi_n(t) \rangle$$

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \sum_n p_n |\psi_n(t)\rangle \langle \psi_n(t)| \\ &= \mathrm{e}^{-i\frac{Ht}{\hbar}} \sum_n p_n |\psi_n(0)\rangle \langle \psi_n(t)| \, \mathrm{e}^{i\frac{Ht}{\hbar}} \end{aligned}$$

Bloch, Heisenberg (analog Liouville):

$$\dot{\rho} = \frac{\mathrm{i}}{\hbar} [\rho_t, H]$$

KAPITEL 2

Statistische Beschreibung eines Systems (freier) Teilchen

1. Mikrozustand und Makrozustand

mikrokanonische Gesamtheit (Emsemble)

Gas im Volumen V (endlich; $\rightarrow$ diskretes Spektrum, sehr dicht)

N Teilchen (groß, $\approx 10^{24}$)

Hamiltonoperator H auf Hilbertraum $\mathcal{H} = \mathcal{L}^2\left(\mathbb{R}^3, \mathrm{d}^3 x_1\right) \otimes \ldots \otimes \mathcal{L}^2\left(\mathbb{R}^3, \mathrm{d}^3 x_N\right)$

$$H_n \Psi_n = E_n \Psi_n$$

hat diskretes Spektrum: Mikrozustände

wählen Intervall $[E - \Delta E, E]$

Lösung bestimmt *Mikrozustand*

$1 = \mathrm{Tr}\, \varrho_{MK} = \frac{1}{W_n} \sum_n \underbrace{\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle}_{1}$

Makrozustand sei bestimmt durch externe Parameter (E, V, N) und Energieschale (kein Energie- und Teilchenaustausch, isoliertes System)

Gleichgewicht:

$$H_n \psi_n = E_n \psi_n$$
$$\rho = \sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n|$$

mit $\dot{\rho} = 0$

Fundamentalpostulat (FP): Jeder Mikrozustand kommt mit gleicher a priori Wahrscheinlichkeit vor.
alle Mikrozustände zum Makrozustand eines isolierten Systems kommen im Gleichgewicht mit gleicher Wahrscheinlichkeit vor:

Sei also

$$I = \{n |\; E - \Delta E \leq E_n \leq E\}$$
$$W_N = \#\text{ Zustände in } I$$

Definition. mikrokanonischer Zustand

$$\varrho_{MK} = \frac{1}{W_n} \sum_n |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n|, \quad E - \Delta \leq E_n \leq E$$

also

$$p_n = \begin{cases} \frac{1}{W_N} & \text{falls } n \in I \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

1.1. Beispiele.

Example. 1-Teilchen (nichtwechselwirkend) im Volumen L (1 Dimension)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi_n = E_n\Psi_n$$

Dirichlet-Randbedingungen: $\Psi(0) = \Psi(L) = U$

$$\Rightarrow \Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{n\pi x}{L}$$

Example. 1-Teilchen im Volumen $V = L_1L_2L_3 \in \mathbb{R}^3$ (3 Dimensionen)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi_n = E_n\Psi_n$$

$$\Psi_n(\mathbf{x}) = \sqrt{\frac{8}{V}}\sin\frac{n_1\pi x_1}{L}\sin\frac{n_2\pi x_2}{L}\sin\frac{n_3\pi x_3}{L}$$

$$E_n = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m}\left(\frac{n_1^2}{L_1^2}+\frac{n_2^2}{L_2^2}+\frac{n_3^2}{L_3^2}\right)$$

wenn $L_1 = L_2 = L_3$

$$E_n = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m}\left(\frac{\mathbf{n}^2}{L^2}\right)$$

Example. N-Teilchen im Volumen $V = L_1L_2L_3 \in \mathbb{R}^3$

$$E_n^{(N)} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\sum_{\alpha=1}^{N}\vec{n}_\alpha^2$$

$$\begin{aligned} n_{\alpha=1\ldots N}^{i=1,2,3} &= 1,2,\ldots \\ \vec{n}_\alpha &= \left(n_\alpha^1, n_\alpha^2, n_\alpha^3\right) \end{aligned}$$

$$E - \Delta E \leq \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\sum_{\alpha=1}^{N}\vec{n}_\alpha^2 \leq E$$

bzw.

$$\frac{2mL^2}{\hbar^2\pi^2}(E-\Delta E) \leq \sum_{\alpha=1}^{N}\vec{n}_\alpha^2 \leq \frac{2mL^2}{\hbar^2\pi^2}E$$

2. Verbindung zur m-dimensionalen Kugel

$\sum_{\alpha=1}^{N}\vec{n}_\alpha^2$ entspricht dem Volumen einer $3N$-dimensionalen Kugel von Radius R

betrachten Volumen einer m-dimensionalen Kugel:

$$V_m = \frac{R^m\pi^{\frac{m}{2}}}{\Gamma\left(\frac{m}{2}+1\right)}$$

$$\left(\sqrt{\pi}\right)^m = \int \mathrm{dx}_1\mathrm{e}^{-x_1^2}\int \mathrm{dx}_2\mathrm{e}^{-x_2^2}\ldots = \mathrm{d}R\,R\mathrm{e}^{-R^2}V(R)$$

damit für 3N-dimensionale Kugel:

$N!$ da Teilchen ununterscheidbar (richtige Boltzmann-Zählung)

3. Entropie

für $\frac{\Delta E}{E} \approx 10^{-10}$

$$\left(1 - \frac{\Delta E}{E}\right)^{\frac{3N}{2}} = \mathrm{e}^{\frac{3N}{2}\ln\left(1-\frac{\Delta E}{E}\right)} \approx \mathrm{e}^{-\frac{3N}{2}\frac{\Delta E}{E}}$$

mit $N = 10^{24}$

$$\mathrm{e}^{-\frac{3N}{2}\frac{\Delta E}{E}} \approx 10^{-13}$$

$\Rightarrow W_N$ ist unabhängig von ΔE

Entropie

für $n \gg 1$ gilt

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} n^n \mathrm{e}^{-n}\left(1 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{n}\right)\right)$$

d.h. $n! \propto \left(\frac{n}{\mathrm{e}}\right)^n$

daraus folgt

$$W_N \approx \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{U}{N}\right)^{\frac{3N}{2}} (const)^N$$

$$\ln W_N = N \ln \frac{V}{N} + \frac{3N}{2}\ln\frac{U}{N} + N \ln const$$

Definition. Entropie

$$S := k_B \ln W_n\,(U, V, N) = -k_B \ln\left(\frac{1}{W_N}\right)$$

$$k_B \approx 1.38 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{J/K} \simeq 8.6 \cdot 10^5\,\mathrm{eV/K}$$

Example. N freie Teilchen im Volumen $V = L^3$

Schrödingergleichung: $E_N = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{L} = \sum_{\alpha=1}^{N}(\boldsymbol{n}_\alpha)^2$ mit $\boldsymbol{n}_a^2 = 1, 2, \ldots$

Mikroskopisches Ensemble $E - \Delta E \leq E_n \leq E$ (festes E)

Kugelschale: $\frac{2mL^2}{\hbar^2\pi^2}(E - \Delta E) \leq \sum_{\alpha=1}^{N}(\boldsymbol{n}_\alpha)^2 \leq \frac{2mL^2}{\hbar^2\pi^2}E = R^2$

$V_n(R) = \frac{R^2\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2}+1)}$

$\Gamma(n+1) = n! = \int_0^\infty \mathrm{d}x \underbrace{x^{n-1}\mathrm{e}^{-x}}_{\mathrm{e}^{-S(x)}} \simeq \mathrm{e}^{-\mathrm{S(x_m)}} \int_0^\infty \mathrm{d}x \mathrm{e}^{-S''(x_m)(x-x_m)^2/2}$

Entwickeln um das Maximum $S(x) = S(x_m) + S'(x_m)(x - x_m) + \frac{S''(x_m)}{2}(x - x_m)^2$

$n! \simeq \sqrt{2\pi n} n^n \mathrm{e}^{-n}(1 + \mathcal{O}(\frac{1}{n}))$

$V_3(R) = \frac{R^3\pi^{3/2}}{\Gamma(\frac{3}{2})} = \frac{R^3\pi\sqrt{\pi}}{\frac{3}{2}\frac{1}{2}\sqrt{\pi}} = \frac{4R^2\pi}{3}$ mit $n = 3N$

$W_N = \frac{1}{N!}\frac{1}{2^{3N}}\frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)}\left(\frac{2mL^2E}{\hbar^2\pi^2}\right)^{3N/2}\left(1 - \left(1 - \frac{\Delta E}{E}\right)^{3N/2}\right)$; $\frac{\Delta E}{E} > 0$; $\left(1 - \frac{\Delta E}{E}\right)^{3N/2} \stackrel{N\to\infty}{\to} 0$; $\mathrm{e}^{3N\ln(1-\frac{\Delta E}{E})/2} = \mathrm{e}^{-\overbrace{(3N/2)}^{10^{24}}\overbrace{\Delta E/E}^{10^{-10}}} \simeq \mathrm{e}^{-10^{14}}$

4. Zustandsgleichungen

Herleitung aus FP und QM

Kalorische Zustandsgleichung

$$\frac{1}{T} := \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{3}{2}\frac{k_B N}{U} \Rightarrow U = \frac{3}{2}k_B NT$$

thermische Zustandsgleichung

$$\frac{1}{T}P := \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{k_B N}{V} \Rightarrow PV = k_B NT$$

5. 2 Systeme in Kontakt

Betrachten 2 Systeme: Graphik "Kästchen"

	$\boxed{\Sigma_1\text{: } V_1,\ N_1,\ E_1}$	$\overset{\text{Kontakt}}{\leftrightarrow}$	$\boxed{\Sigma_2\text{: } V_2,\ N_2,\ E_2}$
li:	$E_1 - \Delta E_1 \leq E_n^{(1)} \leq E_1$		$E_2 - \Delta E_2 \leq E_n^{(2)} \leq E_2$
	$S_1 = k_B \ln W_{N_1}(E_1, V_1)$		$S_2 = k_B \ln W_{N_2}(E_2, V_2)$

nach Relaxationszeit stellt sich therm. Gleichgewicht ein (Approach to equilibrum)

für das Gesamtsystem gilt

$E - \Delta E \leq E_N^{(1)} + E_N^{(2)} \leq E = E_1 + E_2 \leq E$; Zustände sind Vektoren im Tensorprodukt $\psi_m^{(1)} \otimes \psi_n^{(2)}$

$N = N_1 + N_2$;

$$W_N(E, V) = \sum_m W_{N_1}\left(E_m^1, V_1\right) W_{N_2}\left(E - E_m^1, V_2\right)$$

besitzt scharfes Maximum bei wahrscheinlichster Verteilung

In thermodyn. Gleichgew. nimmt das System den wahrscheinlichsten Zustand an:

$$W_N(E, V) = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right) = \frac{3}{2}\frac{k_B N}{U} \Rightarrow U = \frac{3}{2}k_B NT$$

optimieren $\frac{\partial}{\partial E^{(1)}} \ln\Big(W_{N_1}(E^{(1)}, V_1) W_{N_2}(E - E_m^{(1)}, V_2)\Big) = 0$

$\rightarrow$ in thermodyn. Glg. gleiche Temp:

$$\left(\frac{\partial W_{N_1}(E^{(1)}, V_1)}{\partial E^{(1)}}\right) W_{N_2} - \left(\frac{\partial W_{N_2}(E^{(2)}, V_2)}{\partial E^{(2)}}\right) W_{N_1} = 0 \Leftrightarrow \frac{1}{T_{(1)}} = k_B \frac{\partial \ln W_{N_1}}{\partial E^{(1)}} = k_B \frac{\partial \ln W_{N_2}}{\partial E^{(2)}} = \frac{1}{T_{(2)}}$$

KAPITEL 3

Systeme in Kontakt mit der Umgebung

1. Wärmebad (Kanonisches Ensemble, Wärmeaustausch)

$\boxed{\Sigma_2\text{: } V_2,\, N_2,\, E_2}$	$\boxed{\Sigma_1\text{:} V_1,\, N_1,\, E_1}$
Wärmebad	klein, aber makroskopisch
	$E^{(1)} - \Delta E^{(1)} \leq E_n^{(1)} \leq E^{(1)}$

Sei $E_n^{(2)} \gg E_m^{(1)}$, $E = E_k^{(1)} + E_k^{(2)}$

$$W_N(E,V) = \sum_m W_{N_1}(E_m^{(1)}, V_1) W_{N_2}(E - E_m^{(1)}, V_2)$$

Sei System $\Sigma_1$im Zustand $\Psi_m^{(1)}$ zur Energie $E_m^{(1)}$

$\rightarrow p_m^{(1)} \simeq W_{N_2}(E - E_m^{(1)}, V_2)$

Entwickeln:

$$\ln W_{N_2}(E - E_m^{(1)}, V_2) \simeq \ln W_{N_2}(E, V_2) - E_m^{(1)} \underbrace{\frac{\partial \ln W_{N_2}(E,V)}{\partial E}}_{\frac{1}{k_B T} \equiv \beta} + \cdots + \frac{\partial W_{N_2}(E - E_m^{(1)}, V_2)}{W_{N_2}(E, V_2)} = -\beta E_m^{(1)}$$

$$\Rightarrow W_{N_2}(E - E_m^{(1)}, V_2) = W_{N_2}(E, V_2) \mathrm{e}^{-\beta E_m^{(1)}}$$

$$p_m^{(1)} = \frac{1}{Z} \mathrm{e}^{-\beta E_m^{(1)}}$$

$$\sum_m p_m^{(1)} = 1 \Rightarrow Z^{(1)} = \sum_m \mathrm{e}^{-\beta E_m^{(1)}}$$

Zustandssumme, analytisch falls $< \infty$

Kanonischer Dichteoperator:

$$\rho_k = \sum_m \frac{1}{Z} \mathrm{e}^{-\beta E_m} \left| \psi_m^{(1)} \right\rangle \left\langle \psi_m^{(1)} \right|$$

... Projektor auf Unterraum aufgespannt von $\{|\psi_m\rangle\}$ (ONS)

$$\begin{cases} T \rightarrow \infty & 1 = \text{Superzustand} \end{cases}$$

$$\begin{aligned}
U(T,V,N) =: \langle H \rangle &= \frac{\sum_m \mathrm{e}^{-\beta E_m} \langle \psi_m | H \psi_m \rangle}{\sum_m \mathrm{e}^{-\beta E_m}} \\
&= \frac{\sum_m \mathrm{e}^{-\beta E_m} E_m}{E_m \mathrm{e}^{-\beta E_m}} \\
&= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \\
&= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z \\
&= \frac{1}{Z} \mathrm{e}^{-\beta E_m} E_m
\end{aligned}$$

spezifische Wärme c_V:

$$\begin{aligned}
c_V(T,V,N) &= \frac{\partial}{\partial T} U \\
&= \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial U}{\partial \beta} \\
&= -\frac{1}{k_B T} \frac{\partial U}{\partial \beta} \\
&= -\frac{1}{k_B T} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z \\
&= \frac{(\Delta H)^2}{k_B T^2}
\end{aligned}$$

Erklärung: $\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = \left\langle H^2 \right\rangle - \langle H \rangle^2 = (\Delta H)^2$

$$\Rightarrow (\Delta H) = \sqrt{k_B c_V} T$$

$$\frac{\Delta H}{\langle H \rangle} = \frac{\sqrt{k_B c_V} T}{U} \simeq \sqrt{k_B} T \frac{1}{\sqrt{N}}$$

da $U \propto N$, $c_V \propto N$

1.1. Zusammenhang von Z mit thermodynamischen Potentialen.

bilden

$$\begin{aligned}
\mathrm{d} \ln Z &= \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \mathrm{d}\beta + \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \mathrm{d}V \\
&= -U \mathrm{d}\beta - \frac{\beta}{Z} \sum_m \frac{\partial E_m}{\partial V} \mathrm{e}^{-\beta E_m} \mathrm{d}V \\
&= -U \mathrm{d}\beta + \beta p \mathrm{d}V
\end{aligned}$$

$$p = \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle_{T,N}$$

$$\Rightarrow \mathrm{d}(\ln Z + \beta U) = \beta (\mathrm{d}U + p \mathrm{d}V) = \frac{\mathrm{d}S}{k_B}$$
$$\Rightarrow U - TS = -k_B T \ln Z := F$$

$$Z = \mathrm{e}^{-\beta F}$$

F ist die *freie Energie*

$$\Rightarrow F = U - TS$$

Remark. $\rho = \sum_m f(p_m) \left|\psi_m\right\rangle \left\langle\psi_m\right|$

$\frac{S}{k_B} = -\operatorname{Tr}\rho\ln\rho = -\operatorname{Tr}\sum_m p_m \ln p_m \left|\psi_m\right\rangle \left\langle\psi_m\right| = -\sum_m \ln p_m$

...... **Shannon-Entropie**

Example. $\rho_{\text{mikrokanonisch}} = \sum_m \frac{1}{W_N} \left|\pi_m\right\rangle \left\langle\pi_m\right| \to \frac{S}{k_B} = -\sum_m \frac{1}{W_N}(\ln\frac{1}{W_N}) = -\frac{1}{W_N}\ln\frac{1}{W_N}\sum_m^1 = \ln W_n$

2. Großkanonisches Ensemble (Wärme und Teilchenzahlaustausch)

$$\Sigma_1 \cup \Sigma_2 : \begin{array}{ll} E & \simeq E_{m_1}^{N_1} + E_2^N \\ N & = N_1 + N_2 \\ V & = V_1 + V_2 \end{array}$$

wo $E^N = E_1^N + E_1^N$

$$E^N - \Delta \leq E_{m,n_1}^N \leq E^N$$
$$E_1^N - \Delta \leq E_{m_1}^N \leq E_1^{N_1}$$
$$E_2^{N_2} - \Delta_2 \leq E_{m_2}^{N_2} \leq E_2^{N_2}$$

Seien

$$E_{m_1}^{N_1} \ll E_2^N \simeq E$$
$$N_1 \ll N_2 \simeq N$$

Sei

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 \left|E_m^{N_1}\right\rangle &= E_m^{N_1}\left|E_m^{N_1}\right\rangle \\ \hat{N}_1 \left|E_m^{N_1}\right\rangle &= N_1 \left|E_m^{N_1}\right\rangle \end{aligned}$$

$$W_N(E,V) = \sum_{N_1}\sum_{m(N_1)} W_{N_1}\left(E_m^{N_1}, V_1\right) W_{N-N_1}\left(E - E_m^{N_1}, V_2\right)$$

$W_N(E,V)\ldots$ Anzahl Mikrozustände von $\Sigma_1 \cup \Sigma_2$ mit N, E, V (Wahrscheinlichkeit, dass Mikrozustand auftritt $= \frac{1}{W_N(E,V)}$)

Ansatz:

$$\rho_{GK} = \sum_{N_1}\sum_m p_m^{N_1}\left|E_m^{N_1}\right\rangle\left\langle E_m^{N_1}\right|, \quad E_m^{N_1} \ll E,\, N_1 \ll N$$

fixieren Σ_1 im Zustand $E_m^{N_1}$: Dieser Zustand kommt proportional zu $W_{N-N_1}(E - E_m^{N_1}, V - V_1)$ vor

$$\Rightarrow p_m^{N_1} \propto W_{N-N_1}$$

etwickeln ($E_m^{N_1} \ll E$, $N_1 \ll N$)

$$\ln W_{N-N_1}(E - E^m, V) = \ln W_N(E,V) - E^{N_1}\left(\frac{\partial \ln W_N}{\ldots}\right) - N_1\left(\frac{\partial \ln W_N}{\ldots}\right) + \ldots$$

mit

$$\Xi_\mu(T,V) = \sum_{N=0}^{\infty}\sum_{m_{(N)}} \mathrm{e}^{-\beta\left(E_m^{N_1}-\mu N\right)} = \sum_N z^N Z_N(T,V) \text{ (großkanonische Zustandssumme)}$$

$$\begin{aligned}
\Xi &= \sum_{N_1=0}^{\mathcal{D}}\sum_{n(N_1)} \mathrm{e}^{-\beta\left(E_n^{N_1}-\mu N_1\right)} \\
&= \sum_{N_1=0}^{\mathcal{D}}\sum_{n(N_1)} \mathrm{e}^{\beta\mu N_1}\mathrm{e}^{-\beta E_n^{N_1}} \\
&= \sum_{N_1=0}^{\mathcal{D}}\sum_{n(N_1)} z^{N_1}\mathrm{e}^{-\beta E_n^{N_1}} \\
&= \sum_{N_1=0}^{\mathcal{D}} z^{N_1} Z_{N_1}(T,U) \\
& \quad z^N \ldots \text{Fugazität}
\end{aligned}$$

$$p_{N_1,m} = \mathrm{e}^{-\beta(E_m^{N_1}-\mu N_1)}$$

Summe in Ξ wird nicht $\forall\ \mu$ konvergieren

Es folgt mit $N = \left\langle \hat{N} \right\rangle$

Hamilton-, Teilchenzahloperator:

$$\begin{aligned}
-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi &= \left\langle \hat{H}-\mu\hat{N} \right\rangle = U-\mu N \\
\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\Xi &= \beta N \\
\frac{\partial}{\partial V}\ln\Xi &=: \beta p
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow \mathrm{d}\ln\Xi &= (-U+\mu N)\,\mathrm{d}\beta + \beta p\mathrm{d}V + \beta N\mathrm{d}\mu \\
\mathrm{d}\left(\ln\Xi + U\beta - \mu N\beta\right) &= \mathrm{d}\ln\Xi + \beta\mathrm{d}U + U\mathrm{d}\beta - N\beta\mathrm{d}\mu - \mu\beta\mathrm{d}N - \mu N\mathrm{d}\beta \\
&= \beta\left(\mathrm{d}U + p\mathrm{d}V - \mu\mathrm{d}N\right) \\
&:= \frac{\mathrm{d}S}{k_B}
\end{aligned}$$

daraus folgt

Definition.

$$\ln\Xi := -\beta\Omega$$

$\Omega \ldots$ großkanonisches thermodynamisches Potential

Freie Energie:

$$\langle F\rangle_{GK} = \frac{\mathrm{Tr}\,\mathrm{e}^{-\beta\left(\hat{H}-\mu\hat{N}\right)}F}{\mathrm{Tr}\,\mathrm{e}^{-\beta\left(\hat{H}-\mu\hat{N}\right)}}$$

EXAMPLE. 1 freier Spin im konstanten Magnetfeld $\boldsymbol{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B \end{pmatrix}$

$$\begin{aligned} H &= -\boldsymbol{\mu B} \\ &= -\mu\sigma^z B \\ &= -h\sigma^z = \begin{cases} -h & \text{für } |\uparrow\rangle \\ h & \text{für } |\downarrow\rangle \end{cases} \end{aligned}$$

kanonische Zustandssumme:

$$\begin{aligned} Z &= \operatorname{Tr} \mathrm{e}^{-\beta H} \\ &= \operatorname{Tr} \begin{pmatrix} \mathrm{e}^{\beta\mu B} & 0 \\ 0 & \mathrm{e}^{-\beta\mu B} \end{pmatrix} \\ &= \mathrm{e}^{\beta h} + \mathrm{e}^{-\beta h} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z \\ &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln\left(\mathrm{e}^{\beta h} + \mathrm{e}^{-\beta h}\right) \\ &= \frac{-\mathrm{e}^{\beta h} h + h\mathrm{e}^{-\beta h}}{\mathrm{e}^{\beta h} + \mathrm{e}^{-\beta h}} \\ &= h\frac{-\mathrm{e}^{\beta h} + \mathrm{e}^{-\beta h}}{\mathrm{e}^{\beta h} + \mathrm{e}^{-\beta h}} \\ &= h \tanh \ldots \end{aligned}$$

EXAMPLE. N Spins im Magnetfeld

$$\mathcal{H} = \mathbb{C}^2 \otimes \mathbb{C}^2 \otimes \ldots \otimes \mathbb{C}^2$$

$$\dim \mathcal{H} = 2^N$$

$$H = -h\left(\sigma_1^z + \sigma_2^z + \ldots + \sigma_N^z\right)$$

$$\begin{aligned} \sigma_1^z &= \sigma^z \otimes \mathbf{1} \otimes \ldots \otimes \mathbf{1} \\ \sigma_N^z &= \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} \otimes \ldots \otimes \sigma^z \end{aligned}$$

Für $N = 1$ gilt:

$$Z = \operatorname{Tr} \mathrm{e}^{-\beta H}$$

$$\begin{aligned} Z &= \operatorname{Tr} e^{\beta h(\sigma_1^z+\sigma_2^z)} \\ &= \sum e^{\beta h(S_1+S_2)} \\ &= \sum_{S_1=\pm 1} e^{\beta h S_1} \sum_{S_2=\pm 1} e^{\beta h S_2} \\ &= (2\cosh \beta h)^2 \end{aligned}$$

alternativ geschrieben (andere Schreibweise, selbes Ergebnis):

$$\begin{aligned} Z &= \operatorname{Tr} e^{-\beta H} \\ &= \operatorname{Tr} \begin{pmatrix} e^{z\beta h} & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & e^{-2\beta h} \end{pmatrix} \\ &= \sum_{s_1=\pm 1} e^{\beta h(s_1+s_2)} = e^{2\beta h} + 2 + e^{-2\beta h} = \left(e^{\beta h} + e^{-\beta h}\right)^2 \end{aligned}$$

$$\text{Entartung: } \begin{cases} \langle\uparrow\uparrow| & |\uparrow\uparrow\rangle \\ \langle\uparrow\downarrow| & |\uparrow\downarrow\rangle \\ \langle\downarrow\uparrow| & |\downarrow\uparrow\rangle \\ \langle\downarrow\downarrow| & |\downarrow\downarrow\rangle \end{cases}$$

und damit allgemein:

$$H_N = -\mu N \sum_{j=1}^{N} \sigma_j^z$$

$$\begin{aligned} Z_N &= \operatorname{Tr} \underbrace{e^{\beta h} \sum_{j=1}^{N} \sigma_j^z}_{2^N \times 2^N \text{Matrix}} \\ &= \sum_{s_1=\pm 1,\dots,s_N=\pm 1} e^{\beta h \sum_{j=1}^{N} s_j} \\ &= \sum e^{\beta h s_1} e^{\beta h s_2} \dots e^{\beta h s_N} \\ &= \left(e^{\beta h} + e^{-\beta h}\right)^N \\ &= e^{-\beta F_N} \end{aligned}$$

$$F_N = -\frac{1}{\beta} N \ln(2\cosh \beta h)$$

$$\frac{F_N}{N} = f := \lim_{N\to\infty} \frac{F_N}{N} = -\frac{1}{\beta} \ln(2\cosh \beta h)$$

das ist die Magnetisierung

EXAMPLE.

$$
\begin{aligned}
\mu \left\langle \frac{\sum_{j=1}^{N} S_j}{N} \right\rangle_N &= \frac{\mu}{N}\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta h} \\
&= \frac{\mu}{N} N \frac{\mathrm{e}^{\beta h} - \mathrm{e}^{-\beta h}}{\mathrm{e}^{\beta h} + \mathrm{e}^{-\beta h}} \\
&= \mu \frac{\mathrm{e}^{\beta h} - \mathrm{e}^{-\beta h}}{\mathrm{e}^{\beta h} + \mathrm{e}^{-\beta h}}
\end{aligned}
$$

$$\mu = \frac{\mathrm{e}\hbar}{2mc}$$

$$
\begin{aligned}
\frac{M_N}{N} = m(T,h) &= m_0 th\beta h \\
&= m_0 th \frac{\mu B}{k_B T} \\
&= \begin{cases} \approx m_0 \frac{\mu B}{k_B T} & T \gg T_0 \\ \approx 1 - 2\mathrm{e}^{-\frac{2\mu B}{k_B T}} & T \ll T_0 \end{cases}
\end{aligned}
$$

Einfaches Modell für Paramagnetismus für $h \to 0 \Rightarrow m \to 0$

2.2. Suszeptibilität.

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial B} \approx \frac{const}{T} \quad \text{für } T \gg T_0$$

heißt auch Curiegesetz

(Ergänzung einer Grafik erwünscht)

EXAMPLE. Oszillator im Wärmebad

$$H = -\frac{\hbar^2}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{\omega^2}{2}x^2 = \hbar\omega\left(a^\dagger a + \frac{1}{2}\right)$$

$$a\left|0\right\rangle = 0$$

$$\left|n\right\rangle = \frac{\left(a^\dagger\right)^n}{\sqrt{n!}}\left|0\right\rangle$$

$$\left[a, a^\dagger\right] = 1$$

$$H = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} + \mathrm{i}\omega x\right)\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} - \mathrm{i}\omega x\right) + \hbar\omega - \frac{\hbar\omega}{2}\beta$$

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

$$\Rightarrow Z = \sum_m \mathrm{e}^{-\beta E_m} = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{2}\beta}}{1 - \mathrm{e}^{-\hbar\omega\beta}}$$

$$
\begin{aligned}
U &= -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z \\
&= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left(1 - \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}\right) \\
&= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}\hbar\omega}{1 - \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}}
\end{aligned}
$$

KAPITEL 4

Klassische Näherung

für Festkörper kleine Schwingungen (Phononen)

1. Harmonischer Oszillator

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

$$Z = \operatorname{Tr} \mathrm{e}^{-\beta H}$$

$$\begin{aligned} a &= \frac{p + i\omega x}{\sqrt{2\omega}} \quad \text{(Vernichter)} \\ a^\dagger &= \frac{p - i\omega x}{\sqrt{2\omega}} \quad \text{(Erzeuger)} \end{aligned}$$

$$\left[a, a^\dagger\right] = const$$

$$H = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2}\right)$$

Spektrum:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$$

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)} = \mathrm{e}^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}\right)^n = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{2k_BT}}}{1 - \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}}} = \frac{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{2k_BT}}}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}} - 1}$$

$\left(|x| < 1, \quad \sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}\right)$

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

$$\begin{aligned} U &= \langle H \rangle \\ &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z \\ &= \frac{\partial}{\partial\beta} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT} + \ln\left(1 - \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}}\right)\right) \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} - \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}}\hbar\omega}{1 - \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}}} \end{aligned}$$

(1) $\hbar \ll k_B T \Rightarrow U = \frac{\hbar\omega}{2} + 1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T}$
für $\hbar \to 0$ bei hohen Temperaturen: $T \gg T_0 = \frac{\hbar\omega}{k_B}$
1 Freiheitsgrad

$$U \approx k_B T$$

2 Teilchen: Parabelnäherung
klassischer Limes:

$$\hbar \searrow 0 \qquad \mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1 + \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{1}{2}$$

$$U \searrow_{\hbar\searrow 0} \frac{\hbar\omega}{2}\left(\frac{1}{2} + \frac{k_B T}{\hbar\omega} + \dots\right) \approx kT$$

für 3N Freiheitsgrade
innere Energie des Festkörpers in der klassischen Näherung:

$$U \approx 3Nk_B T$$

$$\Rightarrow c_V = \frac{\partial U}{\partial T} \approx 3Wk_B$$

gilt so für viele Festkörper bei Zimmertemperatur

(2) $\hbar\omega \gg k_B T$
entspricht Einfrieren der Freiheitsgrade

$$U \approx \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$$

$$\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\hbar^2\omega^2}{k_B T^2}\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$$

N-Teilchen:

$$H_N = \sum_{\alpha=1}^{3N}\left(\frac{p_\alpha^2}{2} + \frac{\omega^2 x_\alpha^2}{2}\right) + \frac{\eta^2}{2}\sum_{\alpha=1}^{3N}(x_\alpha - x_{\alpha+1})^2$$

$$c_V \approx \frac{3N\hbar^2\omega^2}{k_B T^2}\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}$$

besser als das Einsteinmodell ist das Debye-Modell

2. Gitterschwingungen

"Festkörper": kanonische Schwingungen - *Phononen*

(1) 1 Osz $H = \frac{p^2}{2} + \frac{\omega^2 x^2}{2} = -\frac{\hbar^2}{2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{\omega^2}{2}x^2 = \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} + \mathrm{i}\omega x\right)}_{\sqrt{\hbar\omega}a^\dagger}\underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} - \mathrm{i}\omega x\right)}_{\sqrt{\hbar\omega}a} =$
$\hbar\omega(a^\dagger a + \frac{1}{2})$

(2) N freie Osz.: $H_0 = \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{p_\alpha^2}{2} + \frac{\omega^2 x_\alpha^2}{2}\right) = \sum_{\alpha=1}^N \hbar\omega\left(a_\alpha^\dagger a_\alpha + \frac{1}{2}\right)$
Grundzustd.: $a_\alpha |\Omega\rangle = 0 \forall\alpha$ in $L^2(\mathbb{R}^N, \mathrm{d}x_1, \dots, \mathrm{d}x_n) = \mathcal{H}$
$|n_1, \dots, n_N\rangle = \prod_\alpha \frac{(a_\alpha^\dagger)^{n_\alpha}}{\sqrt{n_\alpha!}}|\Omega\rangle$ wo n_i Besetzungszahlen
Mit $\hat{N} = \sum_{\alpha=1}^N a_\alpha a_\alpha^\dagger$

$$\hat{N}|n_1, \dots, n_N\rangle = \sum_{\alpha=1}^N n_\alpha |n_1, \dots, n_N\rangle$$

$$\hat{H}|n_1, \dots, n_N\rangle = \sum_{\alpha=1}^N \hbar\omega\left(n_\alpha + \frac{1}{2}\right)|n_1, \dots, n_N\rangle$$

(3) Wechselwirkung

$$V = \frac{\eta^2}{2} \sum_{\alpha=1}^{N} (x_\alpha - x_{\alpha-1})^2$$

durch Diagonalisierung $H = H_0 + V$ im $L^2\left(\mathbb{R}^N, \mathrm{d}x_1, \dots, \mathrm{d}x_N\right)$ Einführung von Normalkoordinaten (Quasiteilchen/Fourierreihe); suchen unitäre Transformation, die den s.a. Op. diagonalisiert. [1]

$$x_\alpha = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k \in \Lambda_N} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha k} X_k \qquad p_\alpha = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k \in \Lambda_N} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha k} P_k$$

$\Lambda_N = \left\{ \frac{-N+1}{N}\pi, \frac{-N+3}{N}\pi, \dots, \frac{N-1}{N}\pi \right\}$ duales Gitter.
N ungerade: ($N = 3$): $\Lambda_3 = \left\{ -\frac{2}{3}\pi, 0, \frac{2}{3}\pi \right\}$
Für α und $\alpha + N$ soll gelten $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha k} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\alpha+N)k} \to \mathrm{e}^{\mathrm{i}Nk} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\pi(N-2\mathrm{i}+1)} = 1$
$\exists$ inverse Transformation:

$$X_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_\alpha \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\alpha k} x_\alpha$$

da $\frac{1}{N} \sum_\alpha \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(k+q)\alpha} = \delta_{k,-q}$
$\frac{1}{N} \sum_k \mathrm{e}^{\mathrm{i}k(\alpha-\beta)} = \delta_{\alpha\beta}$

$$\Rightarrow [X_k, P_q] = \frac{1}{N} \sum_{\alpha,\beta} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}k\alpha} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}q\beta} \underbrace{[x_\alpha, p_\beta]}_{\mathrm{i}\hbar\delta_{\alpha\beta}} = \delta_{k,q}$$

Berechnen:

$$\begin{aligned}
\sum_\alpha x_\alpha x_\alpha &= \frac{1}{N} \sum_\alpha \sum_{k_1,k_2 \in \Lambda_N} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha k_1} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha k_2} X_{k_1} X_{k_2} \\
&= \sum_{k_1,k_2 \in \Lambda_N} \delta_{k_1,-k_2} X_{k_1} X_{k_2} = \sum_{k_2 \in \Lambda_N} X_{-k_2} X_{k_2} = \sum_{k \in \Lambda_N} X_k^\dagger X_k
\end{aligned}$$

analog

$$\sum_\alpha p_\alpha p_\alpha = \sum_{k \in \Lambda_N} p_k^\dagger p_k$$

$$\begin{aligned}
\sum_\alpha (x_\alpha - x_{\alpha+1})^2 &= \frac{1}{N} \sum_\alpha \sum_{k_1,k_2 \in \Lambda_N} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha k_1} \left(1 - \mathrm{e}^{\mathrm{i}k_1}\right) X_{k_1} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha k_2} \left(1 - \mathrm{e}^{\mathrm{i}k_2}\right) X_{k_2} \\
&= \sum_{k_1,k_2 \in \Lambda_N} \delta_{k_1,-k_2} X_{k_1} X_{k_2} \left(1 - \mathrm{e}^{\mathrm{i}k_1} - \mathrm{e}^{\mathrm{i}k_2} + \underbrace{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(k_1+k_2)}}_{1}\right) \\
&= \sum_{k \in \Lambda_N} X_k^\dagger X_k \left(2 - \mathrm{e}^{\mathrm{i}k} - \mathrm{e}^{-\mathrm{i}k}\right) = \sum_{k \in \Lambda_N} X_k^\dagger X_k \left(2 - 2\cos k\right) \\
&= 4 \sum_{k \in \Lambda_N} X_k^\dagger X_k \sin^2 \frac{k}{2}
\end{aligned}$$

$$H = \frac{1}{2} \sum_{k \in \Lambda_N} \left(P_k^\dagger P_k + \underbrace{\omega^2 X_k^\dagger X_k + \eta^2 \sin^2 \frac{k}{2} X_k^\dagger X_k}_{\frac{\omega_q^2}{2} X_q^\dagger X_q} \right) = \sum_{k \in \Lambda_N} \left(\frac{1}{2} + A_k^\dagger A_k \right) \hbar\omega(k)$$

q ist der Quasiimpuls (Impuls der Phononen, Anregungen des Festkörpers)
daraus (geänderte) Dispersionsrelation: $\omega_q(k) = \sqrt{\omega^2 + \eta^2 \sin^2 \frac{k}{2}}$, $E_q := \hbar\omega_q$ [2]
Energie der Moden als Funktion des Quasiimpuls

(4) Debye-Modell
$\mathcal{U} = \sum_\beta \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{\hbar\omega_\beta(\boldsymbol{k})}{\mathrm{e}^{\hbar\omega_\beta(\boldsymbol{k})/k_b T}-1} + \hbar\omega_\beta(\boldsymbol{k})$ mit β Zweige, $\boldsymbol{k}$ Quasiimpulse Graphik Einstein-Modell (mit Debye-modifizierter Kurve)

Diagonalierten H durch Einführen von Normalkoordinaten

in 3 DIM

Erzeuger $A^\dagger_\alpha(\boldsymbol{k})$

Vernichter $A_\alpha(\boldsymbol{k})$

$\left[A_\alpha(\boldsymbol{k}_1), A^\dagger_\beta(\boldsymbol{k}_2)\right] = \delta_{\alpha\beta}\delta^3(\boldsymbol{k}_1 - \boldsymbol{k}_2)$

Falls existieren r Atome im primitiver Einheitszelle lauft $\alpha = 1....r$

existiert effektiver Hamiltonoperator: $H^* = \sum_{\alpha=1}^r \sum_{\vec{k}} A^\dagger_\alpha(\boldsymbol{k})A_\alpha(\boldsymbol{k})(h\omega_\alpha(\bar{\boldsymbol{k}}) + \frac{1}{z})$

Bem.:

Falls N fest, kann man in kan. Esemble oder im großkan. Ensemble rechnen und dann μdurch $\langle N\rangle = N$ bestimmen.

Falls N unbestimmt bzw. falls $\frac{\partial U}{\partial N}$= 0 kann $\mu = 0$ gewählt

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

=> $\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu$

Wählen $\mu = 0$

mitteln im Ens.

$$U = \frac{1}{V}\sum_\alpha\sum_{\boldsymbol{k}}\left(\frac{\hbar\omega_\alpha(\boldsymbol{k})}{\mathrm{e}^{\hbar\omega_\alpha(\boldsymbol{k})/k_B T}-1} + \frac{\hbar\omega_\alpha(\boldsymbol{k})}{2}\right)$$
$$:= \int_0^{\omega_\alpha} \mathrm{d}\omega\mathcal{D}(\omega)\left(\frac{\hbar\omega}{\mathrm{e}^{\hbar\omega}-1} + \frac{\hbar\omega}{2}\right)$$

mit Dichte (Anzahl der Zustände im Intervall $[\omega, \omega + \mathrm{d}\omega]$ - schwierig. DOS)

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{1}{V}\sum_\alpha\sum_{\boldsymbol{k}}\delta(\omega - \omega_\alpha(\boldsymbol{k}))$$

$\beta = \frac{1}{k_B T},\ \frac{\partial}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2}$

$$\frac{\partial U}{\partial T} = c_V = \int_0^\infty \mathrm{d}\omega\mathcal{D}(\omega)\left(\frac{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}(\hbar\omega)^2}{\left(\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1\right)^2 k_B T^2}\right)$$

Zählen von Zuständen: $\mathcal{D}(\omega)$ für freie Teilchen; Impuls $k_i = \frac{n_i\pi\hbar}{L}$ in der Summe; $\mathrm{d}n_i = \frac{L}{\pi\hbar}\mathrm{d}k$ im Integral; $\boldsymbol{k} = \hbar\boldsymbol{k}_w,\ k_w = \frac{\omega}{c}$

$$\sum_{n_1,n_2,n_3} f(\boldsymbol{n}) = \left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)^3\int \mathrm{d}^3k f(\boldsymbol{k}) = \frac{V}{h^3}\int \mathrm{d}^3k f(\boldsymbol{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}^3k_w f(\boldsymbol{k}_w)$$

mit $f(\boldsymbol{k}) = f(\boldsymbol{k})$

$\left|\vec{k}\right| = \frac{\omega}{c}$.... Impuls

$\sum f(\boldsymbol{n}) = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}\omega^2}{c^3}f(\omega)$ (da Integrand abgeschnitten wird ($\frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2}$)klein für omega groß)

Debyemodell: Setzen $D(\omega) = \theta(\omega_D - \omega)\frac{\omega^2}{(2\pi\hbar)^3}(\frac{1}{c_e^3} + \frac{2}{c_t^3})$

$c_V = \int_0^\infty \frac{d\omega\omega^2}{(2\pi)^3}(\frac{1}{c_e^3} + \frac{2}{c_t^3})\frac{e^{\beta\hbar\omega}(\hbar\omega)^2}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2}\frac{1}{k_B T^2}$

$\omega = \frac{x}{\beta\hbar} \mathrm{d}\omega = \frac{\mathrm{d}x}{\beta\hbar}$

$c_V \to$

Berechnen $\int_0^{\omega_D} \mathrm{d}\omega\omega^4 \frac{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}}{(\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1)^2} = \int_0^{\omega_D\beta\hbar} \frac{\mathrm{d}x x^4}{(\beta\hbar)^5} \frac{\mathrm{e}^x}{(\mathrm{e}^x-1)^2} \overset{T\to 0}{\to} \frac{1}{(\beta\hbar)^5} \int_0^\infty \frac{\mathrm{d}x x^4 \mathrm{e}^x}{}$

22.3. markus

5) Ideale Quantengase

...fehlt...

N=1:...

N=2:$\varphi^{\pm}_{m,n_1}(x_1,x_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_{n_1}(x_n)\varphi_{n_2}(x_n) \pm \varphi_{m_1}(x_2)\varphi_{m_2}(x_1)\right)$

$$\varphi^-(x_1,x_2,x_3) = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \varphi \\ \\ \end{vmatrix}$$

...fehlt...

Berechne $\Xi_\mu(T,V) = \sum_{N=0}^\infty \sum_{\{n_m\}} \delta_{\sum_m n_m, N} \mathrm{e}^{-\beta(E^N - \mu N)}$ mit $E^N = \sum_m n_m E_m$ und $N = \sum_m n_m$

Betrachten $\sum_{N=0}^\infty \sum_{\{n_m\}} \delta_{\sum_m n_m, N} \equiv \sum_{n_1=0}^\infty \sum_{n_2=0}^\infty \cdots \sum_{n_m=0}^\infty \cdots$

$$\Xi_\mu(T,V) = \sum_{n_1=0}^\infty \sum_{n_2=0}^\infty \cdots \sum_{n_m=0}^\infty \mathrm{e}^{-\beta \sum_m (E_m-\mu)n_m} = \prod_m \frac{1}{1-\mathrm{e}^{-\beta(E_m-\mu)}}$$

Thermische Zustandsgleichung:

$$\frac{pV}{k_B T} = \ln \Xi_\mu(T,V) = -\sum_m \ln\left(1 - \mathrm{e}^{-\beta(E_m-\mu)}\right)$$

$\sum_{n=0}^\infty \left(\mathrm{e}^{-x}\right)^n = \frac{1}{1-\mathrm{e}^{-x}}$ falls $\mathrm{e}^{-x} < 1$; $\mu < \min E_m$; μ bestimmt durch $N = \left\langle \hat{N} \right\rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial\mu} \ln \Xi_\mu(T,V) = \frac{1}{\beta} \beta \sum_m \frac{\mathrm{e}^{-\beta(E_m-\mu)}}{1-\mathrm{e}^{-\beta(E_m-\mu)}} = \sum_m \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(E_m-\mu)}-1}$

Kalorische Zustandsgleichung:

$$-\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \Xi \equiv \underbrace{\left\langle \hat{H}_N \right\rangle}_{U} - \mu \underbrace{\left\langle \hat{N} \right\rangle}_{N}$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \Xi + \mu N = \sum_m \frac{\mathrm{e}^{-\beta(E_m-\mu)} (E_m - \mu + \mu)}{1-\mathrm{e}^{-\beta(E_m-\mu)}} = \sum_m \frac{E_m}{\mathrm{e}^{\beta(E_m-\mu)}-1}$$

Besetzungszahlen:

$$\langle n_j \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial\epsilon_j} \ln \Xi_\mu = -\frac{1}{\beta} \frac{1}{\Xi} \sum_{\{n\}} \mathrm{e}^{-\beta \sum_m (\epsilon_m-\mu)n_m} n_j(-\beta)$$
$$= \frac{1}{\beta} \sum_m \frac{-\beta \mathrm{e}^{-\beta(E_m-\mu)} \delta_{mj}}{1-\mathrm{e}^{-\beta(E_m-\mu)}} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(E_j-\mu)}-1}$$

Bem:

$$\text{Falls} \begin{cases} \epsilon_1 < \mu & \langle n_1 \rangle < 0: \text{ absurd} \\ \epsilon_1 = \mu & \langle n_1 \rangle = \infty: \text{ absurd} \\ \epsilon_1 > \mu & T \to 0: \langle n_1 \rangle \to 0 \end{cases}$$

Wählen μ im Limes $N \to \infty$, $V \to \infty$ mit N, V fix so, dass $\mu \to E_1$ konvergiert, sodass $\langle n_1 \rangle = N$ (Makroskopische Besetzung des Grundzustands mit Energie ϵ_1)

$$\frac{pV}{k_BT} = \ln \Xi_\mu(T,V) = \sum_m \ln\left(1 + \mathrm{e}^{-\beta(E_m-\mu)}\right)$$

$$N = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\ln \Xi_\mu = \sum_m \frac{\mathrm{e}^{-\beta(E_m-\mu)}}{1+\mathrm{e}^{-\beta(E_m-\mu)}} = \sum_m \frac{1}{\mathrm{e}^{-\beta(E_m-\mu)}+1}$$

Ideales FERMIGAS

(sollte eigentlich 6. sein)

$\Xi_\mu(T,V) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{u_m\}} e^{-\beta(E^n_{\{u_m\}}-\mu N)} = \sum_{\{u_m\}} e^{-\beta \sum_m u_m(\epsilon_m-\mu)} = \prod_{u_m}(1+e^{-\beta(\epsilon_m-\mu)})$

$\frac{PV}{k_BT} = \ln \Xi_\mu(T,V) = \sum_{u_m} \ln(1+e^{-\beta(\epsilon_m-\mu)})$

$N = \frac{1}{\beta}\frac{d}{d\mu}\ln \Xi_\mu(T,V) = \sum_m \frac{e^{-\beta(\epsilon_m-\mu)}}{1+e^{-\beta(\epsilon_m-\mu)}} = \sum_m \frac{1}{e^{-\beta(\epsilon_m-\mu)}+1}$

therm. Zustandsgleichung: $U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln \Xi_\mu(T,V) + \mu < N >= \sum_m \frac{e^{-\beta(\epsilon_m-\mu)}[\epsilon_m-\mu)+\mu]}{1+e^{-\beta(\epsilon_m-\mu)}} = \sum \frac{1}{e^{-\beta(\epsilon_m-\mu)}} *$
ϵ_m

$U = \langle H\rangle = \int_0^\infty d\epsilon \mathcal{D}(\epsilon)F(\epsilon)\epsilon \quad | \quad N = \int_0^\infty d\epsilon \mathcal{D}(\epsilon)F(\epsilon)$

Erwartungszahl der Teilchenzahlen: $\langle n_m\rangle = \frac{\sum n_m e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}}{\sum ....e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}} = Tr\rho_{gk}n_m$

$\langle n_j\rangle = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\epsilon_j}\ln \Xi_\mu(T,V) = \frac{e^{-\beta(\epsilon_j-\mu)}}{1+e^{-\beta(\epsilon_j-\mu)}} = \frac{1}{e^{-\beta(\epsilon_j-\mu)}+1} \quad | \quad \sum_j \langle n_j\rangle = N$

Verteilungsfunktion:

- Bose-Einstein $\langle n_j\rangle = \frac{1}{e^{-\beta(\epsilon_j-\mu)}-1}$
- Maxwell-Boltzmann $\langle n_j\rangle = e^{-\beta(\epsilon_j-\mu)}$
- Fermi-Dirac $\langle n_j\rangle = \frac{1}{e^{-\beta(\epsilon_j-\mu)}+1}$

Bosonen: $U = \int_0^\infty d\epsilon \mathcal{D}(\epsilon)\frac{\epsilon}{e^{-\beta(\epsilon-\mu)}-1} \quad | \quad \epsilon = \frac{p^2}{2m}$

Dichte: $\epsilon = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}\vec{k}^2$

$\sum_{n_1,n_2,n_3} f(\vec{n}) \triangleq 2\frac{V}{(2\pi)^3}\int d^3k f(\vec{k}) = 2\frac{V}{h^3}\int d^3p f(\vec{p}) = 2\frac{v}{(2\pi)^3}\int_0^\infty dk k^2 4\pi f(\vec{k}) = 2\frac{V}{8\pi^3}4\pi\int_0^\infty d\epsilon \frac{m}{\hbar^2}\sqrt{\frac{2m\epsilon}{\hbar^2}} f(\epsilon) =$
$\int_0^\infty d\epsilon \mathcal{D}(\epsilon) f(\epsilon)$

Studieren Limes $F(\epsilon) = \lim \frac{1}{e^{-\beta(\epsilon-\mu)}+1} = \begin{cases} 0 & \epsilon > \mu \\ \frac{1}{2} & \epsilon = \mu \\ 1 & \epsilon < \mu \end{cases}$

Fermikugel - Fermienergie = Fermiimpuls

$$N = 2\frac{V}{(2\pi)^3}\int_0^{k_F} dk k^2 4\pi = 2\frac{V}{(2\pi)^3}4\pi\frac{k_F^3}{3} = \frac{V}{3\pi^2}k_F^3$$

$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 \leqslant (\frac{L^2}{\pi^2})k_F^2 = R^2$

$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}k_F^2$

$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2(\frac{N}{V}))^{\frac{2}{3}}$

$k_F = (3\pi^2(\frac{N}{V}))^{\frac{1}{3}}$

e^-Metall

$(\frac{\hbar}{mc})^2(mc^2)$

$(10^{-10})^2_{cm^2} 0,5 * 10^6 eV(\frac{10^{23}}{cm^3})^{\frac{2}{3}}$

etwas fehlt (wie immer)

partielle Integration

$$\Delta(\epsilon) = \int_0^\epsilon \mathrm{d}\epsilon' \, \mathcal{D}(\epsilon')$$
$$I = -\int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon \, F'(\epsilon) \, \Delta(\epsilon) + \left(F(\epsilon)\,\Delta(\epsilon)\right)|_0^\infty$$

$$\Delta(\epsilon) = \Delta(\mu) + \Delta'(\mu)(\epsilon-\mu) + \frac{1}{2}\Delta''(\mu)(\epsilon-\mu)^2 + \mathcal{O}\left((\epsilon-\mu)^2\right)$$

$$I = -\Delta(\mu) \underbrace{\int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon \, F'(\epsilon)}_{-F(0)} - \Delta'(\mu) \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon \, F'(\epsilon)(\epsilon-\mu) - \frac{\Delta''(\mu)}{2} \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon \, F'(\epsilon)(\epsilon-\mu)^2 + \dots$$

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon \, F'(\epsilon)(\epsilon-\mu)^m &= -\beta \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon \, (\epsilon-\mu)^m \frac{\mathrm{e}^{\beta(\epsilon-\mu)}}{\left(\mathrm{e}^{\beta(\epsilon-\mu)}+1\right)^2} \\
&= -\beta \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon \, (\epsilon-\mu)^m \frac{1}{\left(\mathrm{e}^{\beta(\epsilon-\mu)}+1\right)\left(1+\mathrm{e}^{-\beta(\epsilon-\mu)}\right)} \\
&= -\beta \int_{-\beta\mu}^\infty \frac{\mathrm{d}x \, x^m}{(\mathrm{e}^x+1)(\mathrm{e}^{-x}+1)} \\
&\approx -\beta \int_{-\infty}^\infty \frac{\mathrm{d}x \, x^m}{(\mathrm{e}^x+1)(\mathrm{e}^{-x}+1)} \\
&= -\beta^{-m} \begin{cases} 1 & m=0 \\ 0 & m=1 \\ \frac{\pi^2}{3} & m=2 \end{cases}
\end{aligned}$$

$$\Rightarrow I = \Delta(\mu) + \frac{\pi^2 \Delta''(\mu)}{6} (k_B T)^2 + \mathcal{O}\left(T^4\right)$$

Anwendung auf U und N

$$U = \int_0^\mu \mathrm{d}\epsilon \, \underbrace{\epsilon D(\epsilon)}_{\mathcal{D}(\epsilon)} + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \cdot \underbrace{(\epsilon D(\epsilon))'|_\mu}_{D(\mu)+\mu D'(\mu)} + \mathcal{O}\left(T^4\right)$$
$$N = \int_0^\mu \mathrm{d}\epsilon D(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 D'(\mu) + \mathcal{O}\left(T^4\right)$$

Ziel: elektronischer Anteil

$$c_V = -\frac{\partial U}{\partial \beta} \approx \gamma T \quad (T \to 0)$$

$$c_V^{ph} \approx \alpha T^3 \quad (T \to 0)$$

$$c_V^{(e)} + c_V^{(ph)} \approx \gamma T + \alpha T^3$$

Theorie zu Praxis: $\gamma_{theoretisch}/\gamma_{experimentell} = 15$ bei Nickel (nur genau, wenn nur 1 Bindungselektron, sonst müsste man eben weitere Bänder berücksichtigen)

nähern μ um μ_0 herum

$$\Rightarrow c_V \propto \gamma T \quad (T \to 0)$$

Berechnen von $D\left(\mu_0\right)$

$$\sum_{\mathbf{h}} = z \frac{V}{(2\pi)^3} \int \mathrm{d}k\, k$$

$$\mu_0 = \epsilon_F$$

$$D\left(\mu_0\right) = \frac{3}{4} \frac{N}{\epsilon_F}$$

$$\Rightarrow c_V = \frac{\pi^2}{2} k_B N \frac{k_B T}{\epsilon_F}$$

$$c_V^{kl} = \frac{3}{2} N k_B$$

$$\frac{c_V^{(e)}}{c_V^{kl}} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B T}{\epsilon_F}$$

$$11605\,\mathrm{K} = 1\,\mathrm{eV}$$

$$\begin{aligned} U &= \int_0^\mu \mathrm{d}\epsilon \epsilon \mathcal{D}(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (\mu \mathcal{D}(\mu) + \mathcal{D}'(\mu') + \dots) \\ N &= \int_0^\mu \mathrm{d}\epsilon \mathcal{D}(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (\mathcal{D}'(\mu) \end{aligned}$$

(entwickeln um $\mu = \mu_0$), μ berechnet und von U eingesetzt

$U = U_o + \mathrm{const}.T^2$

$c_T^{(\mathrm{ges}(?))} = \frac{c_V^{\mathrm{el}} + c_V}{T} = \mu T + \alpha T^3$

Das Photonengas

Volumen $V = L^3$, $rect A_\mu = 0$, $A_\mu(t, \boldsymbol{x}) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{px}/\hbar} \epsilon_\mu$; $k^\mu \epsilon_\mu = 0$ period. RB. ; es gibt 2 transv. Polarisationen

$k_j = \begin{pmatrix} \frac{2\pi}{L} n_1 \\ \frac{2\pi}{L} n_2 \\ \frac{2\pi}{L} n_3 \end{pmatrix}$; $\boldsymbol{p} = \hbar \boldsymbol{k}$; $k = |\boldsymbol{k}| = \frac{\omega}{c}$

EFIMOV

Abzählen: $\sum f(\boldsymbol{k}) \equiv 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \mathrm{d}k k^2 4\pi f(\boldsymbol{k})$

Setzen $\mu = 0$: $\rho(T) = \frac{N}{V} = \frac{1}{T^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\mathrm{d}\omega \omega}{\left(\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_B T} - 1\right)}$; $\mathcal{D}(\omega) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2$

$\rho(T) = \int_0^\infty \mathrm{d}\omega \rho(T, \omega)$

$\Rightarrow$Dichte $\rho(T, \omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3 \left(\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_B T} - 1\right)}$

$u(T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\mathrm{d}\omega \omega^3}{\left(\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_B T} - 1\right)}$ großkanonisch, aber $\mu = 0$

Planck-Verteilung $u(T) = \int_0^\infty \mathrm{d}\omega u(T,\omega)$

Stefan-Boltzmann Gesetz

$u(T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^4 \int_0^\infty \mathrm{d}x \frac{x^3}{(\mathrm{e}^x - 1)} = \sigma T^4$ mit $\sigma = \frac{k_B^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \mathrm{d}x \frac{x^3}{(\mathrm{e}^x-1)} = \text{const.}$

Setzen $\frac{\hbar\omega}{k_B T} = x$; $\mathrm{d}\omega = \frac{k_B T}{\hbar}\mathrm{d}x$

8) Klassischer Limes

($\hbar \to 0$)

kanonisches Ensemble: $Z = \operatorname{Tr} \mathrm{e}^{-\beta H}$

Einteilchenproblem: $H = H_0 + V(\boldsymbol{x}) = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + V(\boldsymbol{x})$ in $L^2(\mathbb{R}^3, \mathrm{d}^3x)$, $V = L^3$, $\boldsymbol{p} = \begin{pmatrix} \frac{2\pi}{L} n_1 \\ \frac{2\pi}{L} n_2 \\ \frac{2\pi}{L} n_3 \end{pmatrix}$VONS

$\left\{\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{px}/\hbar}}{\sqrt{V}}\right\}$; diagonalisiert $H_0 \varphi_{\boldsymbol{n}}(\boldsymbol{x}) = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}\varphi_{\boldsymbol{n}}(\boldsymbol{x}) = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \boldsymbol{n}^2 \varphi_{\boldsymbol{n}}(\boldsymbol{x})$ liefert E

Boltzmannfaktor: Sei $\mathrm{e}^{-\beta E_{\boldsymbol{n}+\Delta\boldsymbol{n}}} - \mathrm{e}^{-\beta E_{\boldsymbol{n}}} \ll \mathrm{e}^{-\beta E_{\boldsymbol{n}'}}$

$- \underbrace{\Delta n_i}_{1} \underbrace{\frac{\partial}{\partial n_i}\mathrm{e}^{-\beta E_{\boldsymbol{n}}}}_{\mathrm{e}^{-\beta E_{\boldsymbol{n}}}(-\beta)\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 2n_i}$

$$\frac{1}{k_B T}\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 n_i \ll 1$$
$$\frac{1}{k_B T}\frac{\hbar^2}{2m}\frac{2\pi}{L}\underbrace{\left(\hbar\frac{2\pi}{L}n_i\right)}_{p_i} \ll 1$$

$\left\langle \frac{p^2}{2m}\right\rangle \simeq \frac{\langle p\rangle^2}{2m} = k_B T$; $\langle p \rangle = \sqrt{2mk_B T}$

$\frac{1}{k_B T}\frac{2\pi\hbar}{mL}\sqrt{2mk_B T} \ll 1$

$2\pi \frac{\hbar}{\sqrt{2mk_B T}} \ll L$ wobei $\frac{\hbar}{\sqrt{2mk_B T}}$ thermische de-Broglie-Wellenlänge

$Z = \operatorname{Tr}\mathrm{e}^{-\beta H} = \sum_{\boldsymbol{n}} \int \mathrm{d}^3x \frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{px}/\hbar}}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{-\beta H}\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{px}/\hbar}}{\sqrt{V}}$

$$\begin{aligned} I_\beta &= \frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{px}/\hbar}}{\sqrt{V}}\mathrm{e}^{-\beta H}\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{px}/\hbar}}{\sqrt{V}} \\ \frac{\partial I_\beta}{\partial \beta} &= \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{px}/\hbar} H \mathrm{e}^{-\beta H}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{px}/\hbar} = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{px}/\hbar} H \left(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{px}/\hbar} I_\beta\right) \\ &= \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{px}/\hbar}\left\{\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{px}/\hbar} I_\beta - \hbar\frac{2\mathrm{i}}{2m}\boldsymbol{p}(\boldsymbol{\nabla} I_\beta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{px}/\hbar} - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta I_\beta \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{px}/\hbar} + V(x)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{px}/\hbar} I_\beta\right\} \end{aligned}$$

und damit $Z \simeq \sum_{\boldsymbol{n}} \int \frac{\mathrm{d}^3x}{V}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{px}/\hbar}\mathrm{e}^{-\beta H_{\mathrm{kl}}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{px}/\hbar}$ mit $H_{\mathrm{kl}} = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + V(\boldsymbol{x})$

KAPITEL 5

Klassische Näherung (8)

QM: Unschärferelation

$$(\Delta x_i)\,(\Delta p_i) \geq \delta_{ij}\frac{\hbar}{2}$$

klassische Näherung gut, falls

$$\bar{R} * \bar{p} \gg \hbar$$

$\bar{R}$= char. mittlere Länge ... $\bar{p}$= char. mittlerer Impuls

$\frac{\bar{p}^2}{2m}\ k_B T \qquad \bar{R} * \sqrt{2mk_BT} \gg \hbar$

$\bar{p} = \sqrt{2mk_BT} \qquad \bar{R} \gg \frac{\hbar}{\sqrt{2mk_BT}} = \lambda_{th}$ (therm. de Broglie Wellenlänge)

Bsp.: für $\bar{R}\ \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \gg \lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_BT}} \qquad T \gg C$.....hohe Temperatur

Ne bei 100°K:

$$\frac{V}{NA^3}\ 10^6$$

e^-im Metall bei 300°K $\frac{V}{NA^3}\ 10^8$

freie Teilchen in Vol V:

$H = \frac{1}{2m}\sum_{j=1}^{N}\mathbf{p}_j^2 \qquad Z = Tre^{-\beta H}$... 1 Teilchen

Viele Teilchen:

$\mathbf{p_n} = \frac{\hbar\pi\mathbf{n}}{L} \qquad |e^{-\beta E\mathbf{n}-\Delta\mathbf{n}} - e^{-\beta E\mathbf{n}}| \ll e^{-\beta E\mathbf{n}}$

$$E_{\mathbf{n}} = \frac{1}{2m}\sum_j\left(\frac{\hbar\pi}{L}\right)^2\mathbf{n}_j^2 = \sum_j E_{\mathbf{n}(j)}\ \ \left|\Delta n\frac{\partial}{\partial n_j} * e^{-\beta E_{\mathbf{n}}}\right| \ll e^{-\beta E_{\mathbf{n}}}$$

$E_{\mathbf{n}} = \left(\frac{\hbar\pi}{L}\right)^2\frac{\mathbf{n^2}}{2m}$

$\left|e^{-\beta E_{\mathbf{n}}}(-\beta)\frac{\hbar^2\pi^2 2n_j}{L^2 2m}\right| \ll e^{-\beta E_{\mathbf{n}}}$

$$\left|\beta\frac{\hbar\pi}{Lm}\bar{p}\right| \ll 1 \Rightarrow \frac{\hbar\pi}{Lm}\sqrt{2m}\frac{1}{k_BT} \ll 1....\bar{p} = \sqrt{2mh_3T}$$

$$\Rightarrow L \gg \lambda_{th}$$

(L: Boxlänge)

1. Teilchen:

$$Z = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta\hat{H}} = \sum_{\mathbf{n}}\left\langle\psi_{\mathbf{n}}\left|e^{-\beta\hat{H}}\right|\psi_{\mathbf{n}}\right\rangle = \sum_{\mathbf{n}}\int_v d^3x\frac{e^{-\frac{i\mathbf{p_n x}}{\hbar}}}{\sqrt{V}} * e^{-\beta\left(\frac{\hat{p}^2}{2m}+V(\hat{x})\right)}\frac{e^{\frac{i\mathbf{p_n x}}{\hbar}}}{\sqrt{V}}$$

betrachten

$$I_\beta = e^{\frac{-i\mathbf{p_n x}}{\hbar}} e^{-\beta\hat{H}} e^{\frac{i\mathbf{p_n x}}{\hbar}}$$

$$\frac{\partial I_\beta}{\partial\beta} = e^{\frac{-i\mathbf{p_n x}}{\hbar}} \hat{H} \left(e^{\frac{i\mathbf{p_n x}}{\hbar}} e^{\frac{-i\mathbf{p_n x}}{\hbar}}\right) e^{-\beta\hat{H}} e^{\frac{i\mathbf{p_n x}}{\hbar}} = e^{\frac{-i p_n x}{\hbar}} \left\{\frac{\mathbf{p_n^2}}{2m} I_\beta - \frac{2i\mathbf{p}}{\hbar}\frac{\hbar^2}{2m}\nabla I_\beta - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta I_\beta + V(\hat{x}) I_\beta\right\} e^{\frac{i\mathbf{p_n x}}{\hbar}}$$

Sei

$$V \propto \frac{1}{r^n} \to \left|\frac{\partial V}{\frac{\partial r}{V}}\right| = \frac{1}{r}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial I_\beta^{kl}}{\partial\beta} = -\left(\frac{p^2}{2m} + V(x)\right) I_\beta^{kl} = e^{-\beta H_{kl}(x,p)}$$

N-Teilchen:

$$e^{-\beta F_N^{kl}} = Z_N^{kl} = \int \frac{d^3x_1 d^3x_N d^3_{\rho r} - d^3_{\rho N}}{h^{3N} N!} * e^{-\beta H_N^{kl}(\mathbf{x_1}\ldots\mathbf{x}_n;\mathbf{p_1}\ldots\mathbf{p}_n)}$$

$\langle O\rangle_N^{kl} = \frac{1}{Z^{kl}} d^3_{\mathbf{x_1}} \ldots d^3_{\mathbf{p}_n} \rho(\ldots) O$

großkanonisch:

$\Xi^{kl} = \sum_{N=0}^\infty c^{\beta\mu N} Z_N^{kl}$

Bsp: ideales Gas

$$H_N^{\mathrm{kl}} = \sum_{j=1}^N \frac{\boldsymbol{p}_j^2}{2m}$$

Sei

$$\mathrm{e}^{-\beta F_N} = \tilde{Z}_N^{\mathrm{kl}} = \int \frac{\mathrm{d}^3x_1\ldots\mathrm{d}^3x_N\mathrm{d}^3p_1\ldots\mathrm{d}^3p_N}{h^{3N}} \mathrm{e}^{-\beta H_N^{\mathrm{kl}}} = \frac{V^N}{h^{3N}}\left(\int \mathrm{d}^3p\mathrm{e}^{-\beta\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}}\right)^N$$

$$= \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \left(\sqrt{\frac{2m}{\beta}}\sqrt{\frac{\beta}{2m}}\int \mathrm{d}p\mathrm{e}^{-\beta\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}}\right)^N = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3N/2} = \left(\frac{V}{\lambda_{\mathrm{th}}^3}\right)^N$$

mit $\lambda_{\mathrm{th}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$

$F_N = -k_B T N \left(\ln\frac{V}{h^3}\left(2m\pi k_B T\right)^{3/2}\right)$

$U_N = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\tilde{Z}_N^{\mathrm{kl}} = -\frac{1}{\tilde{Z}_N^{\mathrm{kl}}}\frac{\partial\tilde{Z}_N^{\mathrm{kl}}}{\partial\beta} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\beta^{-3N/2} = \frac{3}{2}N\frac{\beta^{-3N/2-1}}{\beta^{-3N/2}} = \frac{3}{2}Nk_BT$
$F_N = U_N - TS_N$

$S_N = \frac{U_N - F_N}{T} = \frac{k_B T N}{T}\left(\ln\frac{V}{h^3}\left(2m\pi k_B T\right)^{3/2} + \frac{3}{2}\right)$

Graphik Kasten mit beweglicher Wand; links V_1,N_1, rechts _2, beide T,p

$V = V_1 + V_2$,$N = N_1 + N_2$

$$pV = Nk_BT \qquad pV_1 = N_1k_BT \qquad pV_2 = N_2k_BT$$

$$\frac{S}{k_B} = N\ln\left(\frac{V}{\mathrm{const.}} + \mathrm{const.}\right) \qquad \frac{S_1}{k_B} = N\ln\left(\frac{V_1}{\mathrm{const.}} + \mathrm{const.}\right) \qquad \frac{S_2}{k_B} = N\ln\left(\frac{V_2}{\mathrm{const.}} + \mathrm{const.}\right)$$

$\frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} = \frac{V}{N}$

Entropie-Unterschied: $\frac{\Delta S}{k_B} = \frac{S}{k_B} - \left(\frac{S_1+S_2}{k_B}\right) = (N_1+N_2)\ln(V_1+V_2) - N_1\ln V_1 - N_2\ln V_2 = N_1\ln\frac{V}{V_1} + N_2\ln\frac{V}{V_2}$

- Für 2 verschiedene Gase richtig

$U_N = \frac{3}{2} k_B T N$

$$F_N = -\frac{1}{\beta} \ln \left\{ \left(\frac{V}{\lambda_{\text{th}}^3} \right)^N \frac{1}{N!} \right\} = -k_B T \left(N \ln \frac{V}{\lambda_{\text{th}}^3} - \ln N! \right)$$
$$\simeq -k_B T \left(N \ln \frac{V}{\lambda_{\text{th}}^3} - N \ln N + N \right) = -k_B T N \left(\ln \frac{V}{N \lambda_{\text{th}}^3} + 1 \right)$$

unter Anwendung von $\ln N! \overset{N \to \infty}{\simeq} N(\ln N - 1)$

$\frac{S_N}{k_B} = N \ln \left(\frac{V}{\text{const.} \cdot N} + \frac{5}{2} \right)$ *Sackur-Tetrode*

$$\frac{\Delta S}{k_B} = \frac{S}{k_B} - \frac{S_1 + S_2}{k_B} = (N_1 + N_2) \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} - N_1 \ln \frac{V_1}{N_1} - N_2 \ln \frac{V_2}{N_2}$$
$$= (N_1 + N_2) \ln \left(\frac{V_1(1 + V_2/V_1)}{N_1(1 + N_2/N_1)} \right) - N_1 \ln \frac{V_1}{N_1} - N_2 \ln \frac{V_2}{N_2} = 0$$

wegen $\frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2}$

klassisch: Mikrokanonisch $W_N^{\text{kl}}(E) = \int \frac{\mathrm{d}^3 x_1 \ldots \mathrm{d}^3 x_N \mathrm{d}^3 p_1 \ldots \mathrm{d}^3 p_N}{h^{3N} N!} \left(\Theta(E - H) - \Theta(E - \Delta E - H) \right)$

Anzahl Zustände im Energieintervall $[E - \Delta E, E]$; für $N \to \infty$ unabhängig von ΔE

Bemerkungen: Wahrscheinlichkeit, Teilchen im Volumen $\mathrm{d}^3 x \mathrm{d}^3 p$ um $(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p})$ zu finden

$$\rho^{\text{kl}}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}) = \frac{\mathrm{e}^{-\beta H_1^{\text{kl}}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p})} \mathrm{d}^3 x \mathrm{d}^3 p}{Z_{\text{kl}} h^3}$$

wobei $\int \mathrm{d}^3 x \mathrm{d}^3 p \rho^{\text{kl}}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}) = 1$

$\hat{H}(\hat{x}, \hat{p}) \overset{\hbar \to 0}{\to} H(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p})$
$\text{Tr}\, 0 \overset{\hbar^2 \to 0}{\to} \int \frac{\mathrm{d}^3 x \mathrm{d}^3 p}{h^3 N!} \mathcal{O}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p})$

Folgerung: Gleichgewichtsverteilung im kanonischen Ensemble

Bsp.: Freies Teilchen im Vol V

$\int_V \frac{d^3 x d^3 p e^{-\beta \frac{m \mathbf{v}^2}{2}}}{}$ gibt die Wahrscheinlichkeit an Teilchen im Vol $d^3 x d^3 p$ um den Pkt $(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p})$ im Phasenraum zu finden;

$\boldsymbol{p} = m \boldsymbol{v}$

$\frac{1}{z} \int d\Omega \frac{V}{h^3} m^3 d^3 v e^{-\beta \frac{m \mathbf{v}^2}{2}} = 4\pi \frac{V}{h^3} m^3 \frac{\mathbf{v}^2 e^{-\beta m \mathbf{v}^2}}{z} dv$.... Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeit

Sei τ $360°K$

$300\,\text{K} \approx \frac{11000}{40}\,\text{K} = \frac{1}{40}\,\text{eV}$

$m(O_2) \cong m(N_2) \cong 30 * 10^9 eV/c^2 => c \cong 3 * 10^8 m\,\text{sec}$

$v_{max} = \sqrt{\frac{2}{40} \frac{9 * 10^{16}}{30 * 10^9} \left[\frac{m}{sec} \right]} \cong 400 m/\text{sec}$

KAPITEL 6

Nichtgleichgewichtsthermodynamik (3)

1. Boltzmanngleichung: bricht Zeitumkehraxiome

beschreibt Zeitentwicklung der Verteilung $f\left(\mathbf{x},\mathbf{v},t\right)\mathrm{d}^3x\,\mathrm{d}^3v$ im Phasenraum

$$f\left(\mathbf{x}+\mathbf{v}\delta t,\mathbf{v}+\frac{\mathbf{F}}{m}\delta t,t+\delta t\right)\mathrm{d}^3x'\,\mathrm{d}^3v'-f\left(\mathbf{x},\mathbf{v},t\right)\mathrm{d}^3x\,\mathrm{d}^3v=\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{Coll}$$

9 Boltzmanngleichung, kinetische Gastheorie

chao-drp/9403004

Giovanni Gallavotti xxx.uni-augsburg.de

hep-th/

Mechanische Herleitung der Thermodynamik (Diffusion)

einatomiges, verdünntes Gas $\lambda^3\mu\ll V$; freie Weglänge sei groß, keine 3er-Stöße

mikroskopisch ca. 10^{23} Teilchen $\dot{x}_i=\frac{\partial H}{\partial p_i}$, $\dot{p}_i=-\frac{\partial H}{\partial x_i}$ Mikrozustände

Strom, Wärmeleitfähigkeit

Makrozustand sei bestimmt durch $f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v},t)\mathrm{d}^3x\mathrm{d}^3v$

Studieren Zeitentwicklung

$$\begin{aligned}t&\to t'=t+\delta t\\ \boldsymbol{x}&\to\boldsymbol{x}'=\boldsymbol{x}+\boldsymbol{v}\delta t\\ \boldsymbol{v}&\to\boldsymbol{v}'=\boldsymbol{v}+\frac{\boldsymbol{F}}{m}\delta t\end{aligned}$$

BG Driftterm=Stoßterm

$$\begin{aligned}f(\boldsymbol{x}+\boldsymbol{v}\delta t,\boldsymbol{v}+\frac{\boldsymbol{F}}{m}\delta t,t+\delta t)\mathrm{d}^3x\mathrm{d}^3v=f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{v},t)\mathrm{d}^3x\mathrm{d}^3v\delta t&=\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{coll}}\mathrm{d}^3x\mathrm{d}^3v\delta t\\ \frac{\partial f}{\partial t}+\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\nabla}_xf+\frac{\boldsymbol{F}}{m}\boldsymbol{\nabla}_vf&=\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)^+_{\mathrm{coll}}-\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)^-_{\mathrm{coll}}\end{aligned}$$

Dabei ist $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)^{\pm}_{\mathrm{coll}}$ die Anzahl der Teilchen, die innerhalb δt in das (aus dem) Volumen gestreut wurden.

Es gilt: Satz von Liouville (inkompressible Flüssigkeit)

$$\mathrm{d}^3x\mathrm{d}^3v=\mathrm{d}^3x'\mathrm{d}^3v'$$

Bew:

4 Erhaltungssätze:

$$\boldsymbol{v}_1^2 + \boldsymbol{v}_2^2 = {\boldsymbol{v}_1'}^2 + {\boldsymbol{v}_2'}^2$$

$$\boldsymbol{v}_1 + \boldsymbol{v}_2 = \boldsymbol{v}_1' + \boldsymbol{v}_2'$$

Wählen Schwerpunkt-/Relativkoordinaten: (Graphik mit Vektoren)

$$\boldsymbol{v}_s = \frac{\boldsymbol{v}_1 + \boldsymbol{v}_2}{2} \qquad \boldsymbol{u} = \boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{v}_2$$

$$\boldsymbol{v}_s' = \frac{\boldsymbol{v}_1' + \boldsymbol{v}_2'}{2} \qquad \boldsymbol{u}' = \boldsymbol{v}_1' - \boldsymbol{v}_2'$$

$$2\boldsymbol{v}_s^2 + \frac{1}{2}\boldsymbol{u}^2 = 2\frac{\boldsymbol{v}_1^2 + \boldsymbol{v}_2^2 + 2\boldsymbol{v}_1\boldsymbol{v}_2}{4} + \frac{1}{2}\left(\boldsymbol{v}_1^2 + \boldsymbol{v}_2^2 - 2\boldsymbol{v}_1\boldsymbol{v}_2\right) = \boldsymbol{v}_1^2 + \boldsymbol{v}_2^2 = 2{\boldsymbol{v}_s'}^2 + \frac{1}{2}{\boldsymbol{u}'}^2$$

und wegen Schwerpunkterhaltung

$$|\boldsymbol{u}| = |\boldsymbol{u}'|$$

$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}$ ist die Anzahl der Teilchen, die pro Zeit im Raumwinkel $\mathrm{d}\Omega$ gestreut werden / Anzahl der Teilchen, die

12 Variable

4 Erhaltungsgrößen

Wählen 8 Variable $\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2, \boldsymbol{u} \to \boldsymbol{v}_1', \boldsymbol{v}_2', \boldsymbol{u}'$; d^3x fest

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)^-_{\text{coll}} \mathrm{d}^3x\mathrm{d}^3v_1\delta t = \int \mathrm{d}^3v_2 \int \mathrm{d}\Omega \left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)(\Omega, \boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{v}_2)$$

Fluss * Streuzentren: $|\boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{v}_2|\,\delta t f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}_1, t)\mathrm{d}^3x\mathrm{d}^3v_1 \; * \; f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}_2, t)\mathrm{d}^3v_2$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{v}\boldsymbol{\nabla}_x + \frac{\boldsymbol{F}}{m}\boldsymbol{\nabla}_v\right) f = \int \mathrm{d}^3v_2 \int \mathrm{d}\Omega \left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right) |\boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{v}_2| \left(f_1'f_2' - f_1f_2\right)$$

wobei als Kurzschreibweise $f_i = f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}_i, t)$ und $f_i' = f(\boldsymbol{x}', \boldsymbol{v}_i', t)$ benutzt wird. Es handelt sich also um eine *partielle Integro-Differentialgleichung*. Der Term $(f_1'f_2' - f_1f_2)$ (Stoßzahlansatz) verletzt die Zeitumkehr-Invarianz; zu ersetzen mit $f^{(2)}(\boldsymbol{x}', \boldsymbol{v}'; \boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}, t)\mathrm{d}^3x\mathrm{d}^3v_1\mathrm{d}^3v_2$ (BBGKY-Hierarchie); Anfangswertp.: 1. Beweis Akeryd

kommt aus dem zeitumgekehrten Stoß $(\boldsymbol{v}_1', \boldsymbol{v}_2') \to (\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2)$, Liouville, $\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)(\Omega, \boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{v}_2) = \left(\frac{\mathrm{d}\sigma'}{\mathrm{d}\Omega}\right)(\Omega', |\boldsymbol{v}_1' - \boldsymbol{v}_2'|)$

Boltzmanngleichung (1872):

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} * \bigtriangledown_{\mathbf{x}} + \frac{\mathbf{F}}{m} * \bigtriangledown_{v_1}\right) f(\mathbf{x}, \mathbf{v_1}, t) = \int d^3v_2 \int d\Omega \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)(\Omega, |\mathbf{v_1} - \mathbf{v_2}|)|\mathbf{v_1} - \mathbf{V_2}|(f(\mathbf{x}, \mathbf{v_1}, t)f(\mathbf{x}, \mathbf{v_2}, t) - (f(\mathbf{x}, \mathbf{v_1}, t)f(\mathbf{x},$$

Gültigkeit:

klassisch:

$$(\Delta p) * (\Delta x) \geq \frac{\hbar}{2}$$

$\sqrt{2mk_BT}|\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \Rightarrow \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \gg \lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_BT}}$

große mittlere freie Weglänge:

$D \cong inter...\,Abstand\,(harte\,Kugel)$

$n \cong 10^{20} \frac{T}{cm^3} |\ D^2 \cong 10^{-16} cm^2 \Rightarrow \lambda \cong \frac{1}{10^{20} 10^{-16}} cm = 10^{-4} cm \gg 10^{-8} cm = D$

1876 Loschmidt (Akeryd: Löste das Anfangswertproblem)

H-Theorem:

$$H[f] = \int d^3x \int d^3v\, f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \ln f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$$

.... Ljapunov Funktional!

Beh.:

$$\frac{d}{dt} H(t) \leq 0$$

$$S[f] = -k_B H[f]$$

$$(S = -k_B \operatorname{Tr} \rho \ln \rho)$$

Bew.:

$\frac{d}{dt} H[f] = \int d^3x\, d^3v \left(\frac{\partial}{\partial t} f(x, v, t)\right) (\ln f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) + 1)$

$$\Downarrow$$

$$-\mathbf{v} \nabla_{\mathbf{x}} \mathbf{f_1} - \frac{\mathbf{E}}{\mathbf{m}} \nabla_{\mathbf{V_1}} f_1 + \int d^3v_2 \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} |\mathbf{v_1} - \mathbf{v_2}| \left(\mathbf{f_1'} \mathbf{f_2'} - \mathbf{f_1} \mathbf{f_2}\right) =$$

$$= \int d^3x \int d^3v_1 \int d^3v_2 \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} |\mathbf{v_1} - \mathbf{v_2}| \left(f_1' f_2' - f_1 f_2\right) (\ln f_1 + 1)$$

$$= \int d^3x \int d^3v_1 \int d^3v_2 \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} |\mathbf{v_1} - \mathbf{v_2}| \left(f_1' f_2' - f_1 f_2\right) \frac{1}{2} (\ln f_1 + 1) + (\ln f_2 + 1)$$

Sei $F(v_1, v_2) = F(v_2, v_1)$:

$$\int d^3v_1 \int d^3v_2 F(v_1, v_2) \ln f_1(v_1) = \int d^3v_1 \int d^3v_2 F(v_1, v_2) \ln f_2(v_2)$$

$$= \int \int \int \int \ldots \left(f_1' f_2' - f_1 f_2\right) \frac{1}{4} \left\{(\ln f_1 f_2 + 2) - \left(\ln f_1' f_2' + 2\right)\right\}$$

$$= \int \int \int \int \ldots \frac{d\sigma}{d\Omega} (X - Y) (\ln Y - \ln X) = 0$$

$\frac{d}{dt} H(t) \leq 0$

$$(x - y)(\ln x - \ln y) \geq 0 \Leftrightarrow (x - y)(\ln y - \ln x) \leq 0$$

Gleichgewichtszustand:

$\frac{d}{dt} H(t) = 0 \leftrightarrow f_1 f_2 = 0 \Rightarrow \ln f_1 + \ln f_2 = \ln f_1' + \ln f_2'$ $\Leftrightarrow$Energie- und Impulssatz: Jede Lösung ist ein Energieerhaltungssatz

Sei $\mathbf{F} = 0$

$\ln f(\mathbf{v}) = -\frac{\beta}{2\omega} \mathbf{v^2} + \alpha \mathbf{v} + k$ wo $k, \beta = Konstante$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow \ln\frac{f}{1\pm f} &= -\frac{\beta}{2}m\mathbf{v}^2+const\\
\frac{f}{1\pm f} &= \mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2}m\mathbf{v}^2+const}\\
f &= \frac{1}{\mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2}m\mathbf{v}^2-\underbrace{\mu\beta}_{const}}\mp 1}
\end{aligned}$$

- für Bosonen, + für Fermionen

Relaxationszeitnäherung: $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{Coll}$

$$\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}+\mathbf{v}\nabla_x+\frac{\mathbf{F}}{m}\nabla_v\right)f(\mathbf{x},\mathbf{v},t)\approx\frac{f_0-f}{\tau_R}$$

Taylorentwicklung

$$\underbrace{f(\mathbf{x},\mathbf{v},t+\tau_R)}_{f_0}\approx f(\mathbf{x},\mathbf{v},t)+\tau_R\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)$$

Sei f_0 Gleichgewichtsverteilung

Example. Sei $\mathbf{F}=0$, $\nabla_x f=0$

$$\begin{gathered}
\frac{\partial f}{\partial t}=\frac{(-f_0+f)}{\tau_R}\\
\frac{\mathrm{d}f}{f-f_0}=-\frac{\mathrm{d}t}{\tau_R}\\
\Rightarrow\frac{f(T)-f_0(T)}{f(0)-f_0(0)}=\mathrm{e}^{-\frac{T}{\tau_R}}\\
\Rightarrow f(T)=f_0(T)+(f(0)-f_0(0))\,\mathrm{e}^{-\frac{T}{\tau_R}}
\end{gathered}$$

für $T\to\infty$ $f(T)\to f_0(0)$

Sei $\chi(\mathbf{x},\mathbf{v})$ Erhaltungsgröße: $\chi_1+\chi_2=\chi_1'+\chi_2'$

$$\Rightarrow\int\mathrm{d}^3v_1\chi(\mathbf{x},\mathbf{v}_1)\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{Coll}=0$$

$$=\mathrm{d}^3v_1\chi(\mathbf{x},\mathbf{v}_1)\int\mathrm{d}^3v_2\int\mathrm{d}^3\Omega\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\left|\mathbf{v}_1-\mathbf{v}_2\right|\left(f_1'f_2'-f_1f_2\right)$$

$$\mathrm{d}^3v_1\int\mathrm{d}^3v_2\int\mathrm{d}^3\Omega\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\left|\mathbf{v}_1-\mathbf{v}_2\right|\left(f_1'f_2'-f_1f_2\right)\frac{1}{4}\left(\chi_1+\chi_2-\chi_1'-\chi_2'\right)=0$$

Sei $\chi_1\equiv m$

$$\int\mathrm{d}^3v_1m\left(\frac{\partial}{\partial t}+\mathbf{v}_1\nabla_x+\frac{\mathbf{E}}{m}\nabla_v\right)f=0$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\underbrace{m\int\mathrm{d}^3v_1f(x,\mathbf{v},t)}_{\rho}+\nabla_x\underbrace{\int\mathrm{d}^3v_1\mathbf{v}_1mf}_{\mathbf{j}}=0$$

Kontinuitätsgleichung

Relaxationszeit-Näherung

Chapman-Enskog-Näherung: Lokale Boltzmann-Näherung

$$f_0^L(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}, t) = \boldsymbol{u}(\boldsymbol{x}, t) \left(\frac{m}{2\pi k_B T(\boldsymbol{x}, t)} \right)^{3/2} \mathrm{e}^{-\beta(\boldsymbol{x},t) \cdot m(\boldsymbol{v} - \boldsymbol{u}(\boldsymbol{x},t))^2/2}$$

mit $\langle \boldsymbol{v} \rangle = \boldsymbol{u}(\boldsymbol{x}, t)$

Erhaltungssätze: $\chi(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}, t)$: $\chi_1 + \chi_2 = \chi_1' + \chi_2'$ ("außer Konkurrenz")

$$\int \mathrm{d}^3 v_1 \chi(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}_1, t) \left(\frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{v}_1 \boldsymbol{\nabla}_x + \frac{\boldsymbol{F}}{m} \boldsymbol{\nabla}_{v_1} \right) f = 0$$

$\chi = m \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t}(\boldsymbol{x}, t) + \boldsymbol{\nabla} \boldsymbol{j} = 0$

mit $\boldsymbol{v}_1 + \boldsymbol{v}_2 = \boldsymbol{v}_1' + \boldsymbol{v}_2' \Rightarrow \rho \frac{\partial}{\partial t} u_k + \rho u_l \frac{\partial}{\partial x_l} u_k = \frac{F_k}{m} \rho - \frac{\partial}{\partial x_l} p_{kl}$ mit $p_{kl} = \langle (v_k - u_k)(v_l - u_l) \rangle$

Lokale Boltzmann-Näherung:

$$\boldsymbol{f} = m \int \mathrm{d}^3 v \boldsymbol{v} \left\{ f_0^L - \tau_R \left(\frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{v}_1 \boldsymbol{\nabla}_x + \frac{\boldsymbol{F}}{m} \boldsymbol{\nabla}_{v_1} \right) f_0^L \right\}$$

Sei $\boldsymbol{F} = 0$; stationär, $\frac{\partial}{\partial t} f_0^L = 0$; sei $\boldsymbol{u} = 0 \Rightarrow \int \mathrm{d}^3 v \boldsymbol{v} f_0^L = 0$; T konstant

Berechnen $\int \mathrm{d}^3 v v_k v_l \mathrm{e}^{-\frac{1}{k_B T} \frac{m\boldsymbol{v}^2}{2}} = \frac{\delta_{kl}}{3} \int \mathrm{d}^3 v \boldsymbol{v}^2 \mathrm{e}^{-\frac{1}{k_B T} \frac{m\boldsymbol{v}^2}{2}}$

$= \pi^{3/2} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{3/2}$ Sei $\frac{m}{2k_B T} = \alpha$

$$\int \mathrm{d}^3 v \mathrm{e}^{-\frac{1}{k_B T} \frac{m\boldsymbol{v}^2}{2}} = \pi^{3/2} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{3/2}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} : \qquad - \int \mathrm{d}^3 v \boldsymbol{v}^2 \mathrm{e}^{-\frac{1}{k_B T} \frac{m\boldsymbol{v}^2}{2}} = \text{const.} \cdot T \int \mathrm{d}^3 v \mathrm{e}^{-\frac{1}{k_B T} \frac{m\boldsymbol{v}^2}{2}}$$

da $\frac{\int \mathrm{d}^3 v \boldsymbol{v}^2 \mathrm{e}^{-\frac{1}{k_B T} \frac{m\boldsymbol{v}^2}{2}}}{\int \mathrm{d}^3 v \mathrm{e}^{-\frac{1}{k_B T} \frac{m\boldsymbol{v}^2}{2}}} = \text{const.} \frac{2k_B T}{m}$

$\boldsymbol{j} = -m\tau_R \boldsymbol{\nabla}_x n(\boldsymbol{x}, t) = -\tau_R \boldsymbol{\nabla}_x \rho(\boldsymbol{x}, t)$ in Kontinuitätsgleichung: Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}(\boldsymbol{x}, t) - D\Delta \rho(\boldsymbol{x}, t) = 0$$

mit $D = \tau_R \frac{k_B T}{m}$

$\frac{\partial \rho}{\partial t} - \boldsymbol{\nabla} \boldsymbol{j}(\boldsymbol{x}, t) = 0$: $\frac{\partial \rho}{\partial t} = m \int \mathrm{d}^3 v f_0^L(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}, t)$; $\boldsymbol{f} = m \int \mathrm{d}^3 v \boldsymbol{v} f_0^L(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}, t)$; $f = f_0^L - \tau_R \boldsymbol{v} \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{x}} f_0^L$

Exkurs: Diffusionsgleichung

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t} - D\Delta \right) \rho(\boldsymbol{x}, t) = 0$$

$$\begin{aligned} \rho(\boldsymbol{x}, t) &= \int \mathrm{d}p_0 \int \mathrm{d}^3 p \mathrm{e}^{\mathrm{i}p_0 t} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\boldsymbol{x}} \tilde{\rho}(\boldsymbol{p}, \omega) \\ &= \int \mathrm{d}p_0 \int \mathrm{d}^3 p \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\boldsymbol{x}} \mathrm{e}^{-D\boldsymbol{p}^2 t} \tilde{\rho}(\boldsymbol{p}) \\ &= \int \mathrm{d}^3 p \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\boldsymbol{x}} \mathrm{e}^{-D\boldsymbol{p}^2 t} \int \frac{\mathrm{d}^3 y}{(2\pi)^3} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}p_0 t} \tilde{\rho}(\boldsymbol{y}, 0) \end{aligned}$$

Normierung $\frac{\mathrm{e}^{-\frac{|\boldsymbol{x} - \boldsymbol{y}|^2}{4Dt}}}{(4\pi Dt)^{3/2}}$; $\mathrm{i}p_o + D\boldsymbol{p}^2 t = 0$

Transportphänomene in Metallen: e^-dicht, berüchtigten Statistik; e^-Wechselwirken mit Gitter;

BG) Relationszeitnäherung:

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = f^F(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) - \tau_R \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}\nabla \quad e\mathbf{E}\nabla_{\mathbf{v}} \right) f^F(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$$

$$\downarrow$$

$$\boldsymbol{\nabla}_{vj} f_0^F = \tfrac{\partial \epsilon}{\partial v_j} \tfrac{\partial}{\partial \epsilon} f_0^F \cong (mv_j)\, \delta(\epsilon$$

Energiestrom: $\boldsymbol{i}(\boldsymbol{x}, t) = \int d^3v \boldsymbol{v} E(\boldsymbol{p}) f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{v}, t) =$

Energiedichte $\eta(\boldsymbol{x}, t)$: $\dot{\eta} + \boldsymbol{\nabla} \boldsymbol{i}(\boldsymbol{x}, t) = 0$

Berechnen:

$\int d^3v v_i v_j f_0^F = \frac{1}{3} \int d^3v \delta_{ij} \boldsymbol{v}^2 f_0^F$ .... $\frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{m\tau(\boldsymbol{x})}}+1}\right) = \frac{\frac{1}{k_B T} e^{\frac{E-\mu}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{E-\mu}{k_B T}}+1\right)^2}$

$\Rightarrow \boldsymbol{j}(\boldsymbol{x}, t) = A\boldsymbol{E} + B\boldsymbol{\nabla}\tau(\boldsymbol{x})$ .... $\boldsymbol{V}_X \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B \tau(x)}}+1} = + \frac{e^{\frac{E-\mu}{k_B \tau(x)}} k_B}{\left(e^{\frac{E-\mu}{k_B \tau(x)}}+1\right)^2} \frac{E}{k_B^2} \frac{1}{T^2} \left(\boldsymbol{\nabla}_x T(\boldsymbol{x})\right)$

$p_F = mv_F$

$$+\frac{\tau_R e^2 g_F v_F^2}{3} = A = -\tau_R \frac{e^2 \frac{1}{m} m}{3}$$

analog:

$$B = \frac{\pi^2}{g} \tau_R e k_B^2 T g_F \left(\frac{d}{d\epsilon} v^2\right) |_{\epsilon=\epsilon_F}$$

Folgerung:

sei $\boldsymbol{\nabla} T = 0 \Rightarrow$Ohm Gesetz: $\boldsymbol{j} = \sigma \boldsymbol{E}$.... $\sigma = \frac{\tau_R e^2 g_F v_F^2}{3} \rightarrow \sigma = \frac{e^2 \tau_R \rho}{m}$

Bemerkung: Seien Elektronen als frei behandelt

$\epsilon\ p^2$

$\int d^3p\ \int d\epsilon \sqrt{\epsilon}$

$g(\epsilon)\ \sqrt{\epsilon}, \rho(\epsilon)\ \epsilon^{\frac{3}{2}}, g(F) \cong \sqrt{\epsilon}$

$g_F v_F^2 \cong \epsilon^{\frac{1}{2}} \epsilon\ \rho | f_0^2 \cong n(x) e^{-\boldsymbol{x}^2}$

+) Sei Temperaturgefälle aufrechterhalten und es fließt kein Strom => Thermoelektrizität:

$$\boldsymbol{E} = -\frac{B}{A} \boldsymbol{\nabla} T$$

falls $\boldsymbol{j} = 0$: Wärmestrom $\boldsymbol{i} = \left(D - \frac{BC}{A}\right) \boldsymbol{\nabla} T = -K \boldsymbol{\nabla} T$

analog:

$$\boldsymbol{i} = C\boldsymbol{E} + D\boldsymbol{\nabla} T$$

$\dot{\eta} + \boldsymbol{\nabla} \boldsymbol{i} = 0$

Kapitel “4” Phasenübergänge

Plasma, Gas, flüssig, fest (Ferromagn, strukturelle Übergänge), suprafluid, Bose-Einsteinkondensation,

“reale Gase”

Gas-flüssig: 1873 von der Waals-Gleichung

ideales Gas:

$$p = \frac{nk_BT}{V} = \frac{RT}{V}$$

$\exists$ Eigenvolumen: $V \rightarrow V - b$, $\exists$ van der Waals Kraft

van der Waals-Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

(folgt aus Virial bzw. Clusterentwicklung)

$T \gg T_c$:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\left(V^2 + \frac{a}{p}\right)(V - b) = \frac{RTV^2}{pV}$$

$$V^3 - V^2\left(b + \frac{RT}{p}\right) + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0$$

Polynom 3. Ordnung mit 1 realen und 2 komplexen Lösungen

Vol $\downarrow \Rightarrow p \uparrow$

Berechnen: isotherme Kompressibilität

$$\kappa_{th} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

bei (p_c, T_c, V_c);

$$\left.\frac{\partial p}{\partial V}\right|_{T=T_c}, \quad \left.\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)\right|_{T=T_c} = 0, \quad V_1 = V_2 = V_3 = V_c$$

$$\Rightarrow 0 = (V - V_1)^3 = V^3 - 3V^2V_1 + 3VV_1^2 - V_1^3$$

$$\Rightarrow I:\ 3V_c = b + \frac{RT_c}{p_c}$$

$$II:\ \frac{a}{p_c} = 3V_c^2$$

$$III:\ \frac{ab}{p_c} = V_c^3$$

$$\mathbf{a = 3V_c^2 p_c}$$

aus II und III:

$$\frac{a}{p_c} = 3V_c^2 = \frac{V_c^3}{b}$$

$$\Rightarrow \mathbf{b = \frac{V_c}{3}}$$

$$\rho_{fl} - \rho_{gas} = \text{Ordnungsparameter}$$

(für $T < T_c \neq 0$, für $T > T_c = 0$)

$$j_k = e\tau_R \int \mathrm{d}^3 v v_k \left(v_l \frac{\partial}{\partial xl} - e\frac{E_l}{m}\frac{\partial}{\partial v_l} \right) \frac{1}{\mathrm{e}^{(E-\mu)/k_B T}} = AE_k + B\nabla_k T(\boldsymbol{x})$$

wo $E = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} = \frac{m\boldsymbol{v}^2}{2}$

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty \mathrm{d}E\varphi(E)\frac{1}{\mathrm{e}^{(E-\mu)/k_B T}} \simeq \int_0^\infty \mathrm{d}E\varphi(E) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2\varphi'(\mu) + \dots \\ &= -\int_0^\infty \mathrm{d}E\psi(E)F'(E) = \psi(\mu) + \frac{\pi^2}{6}\varphi'(\mu)(k_B T)^2 \end{aligned}$$

wo $\varphi(E)$ glatt, $F(E) = \frac{1}{\mathrm{e}^{(E-\mu)/k_B T}}$, $\psi(E) = \int_0^E \mathrm{d}E'\varphi(E')$

$$\begin{aligned} B\nabla_k T(x) &= -e\tau_R \int_0^\infty \mathrm{d}Eg(E)\frac{v^2}{3}\delta_{kl}\frac{\partial}{\partial x_l}\left(\frac{1}{\mathrm{e}^{(E-\mu)/k_B T}+1}\right) \\ &= -e\tau_R \left(\frac{\partial T}{\partial x_k}\right)\frac{\partial}{\partial T}\int_0^\infty \mathrm{d}E(g(E)x^2)F(E) \\ &= -e\tau_R \left(\frac{\partial T}{\partial x_k}\right)\frac{\partial}{\partial T}\frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2(g(E)v^2)'|_{E=E_F} \end{aligned}$$

Ein vollbesetztes Band trägt nichts zur Leitung bei!

2. IV Phasenübergänge; 9: Gas-flüssig, Ferromagnetismus

van der Waals:

$$\begin{aligned} \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) &= RT \\ \left(v^2 + \frac{a}{p}\right)(v-b) &= R\frac{Tv^2}{p} \\ v^3 - v^2\left(b + \frac{RT}{B}\right) + v\frac{a}{p} - \frac{ab}{p} &= 0 \\ (v - v_c)^3 = v^3 - 3v^2 v_c + 3vv_c^2 - v_c^3 &= 0 \end{aligned}$$

wo $\frac{ab}{p_c} = v_c^3$, $3v_c^2 = \frac{a}{p_c}$, $b + \frac{RT}{p_c} = 3v_c$; $b = \frac{v_c}{3}$, $a = 3v_c^2 p_c$, $\frac{RT}{p_c} = \frac{8}{3}v_c$, $\frac{kp_c}{RT_c} = \frac{3}{8}$

$$\left(\frac{p}{p_c} + \frac{3v_c p_c}{p_c v^2}\right)\left(\frac{v}{v_c} - \frac{1}{3}\right) = R\frac{T}{T_c}\frac{T_c}{p_c v_c} = \frac{8}{3}\frac{T}{T_c}$$

Also: Phasenübergänge sind Singularitäten in der Zustandssumme bzw. Observablen

$$Z = \mathrm{e}^{-\beta F(\dots)} = \mathrm{Tr}\,\mathrm{e}^{-\beta H}$$

Mit analytischem H können endlich viele Teilchen keinen Phasenübergang haben.

Maxwell-Konstruktion: Graphik A->B->C->D->E->C->A, integrieren 1. Hauptsatz

$$\bar{d}Q \qquad \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$$

$$\frac{p}{p_c} = \frac{\frac{8}{3}\frac{T}{T_c}}{\frac{v}{v_c} - \frac{1}{3}} - 3\frac{v_c^2}{8v^2}$$

$$\frac{1}{p_c}\frac{\partial}{\partial v}p|_{v=v_c} = -\frac{\frac{1}{v_c}\frac{8}{3}\frac{T}{T_c}v_c}{\left(\frac{v}{v_c} - \frac{1}{3}\right)^2} + 6\frac{v_c^2}{v^2} = 6 - \frac{9}{4}\frac{8}{3}\frac{T}{T_c} = 6\left(1 - \frac{T}{T_c}\right) = 6\frac{T_c - 1}{T_c}$$

$$-p_c\kappa_T = \frac{T_c}{6(T_c - T)} \simeq \frac{\text{const.}}{|T_c - T|^\gamma}$$

mit $\kappa_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$, $\gamma = 1$ kritischer Exponent;

Geg. Zustandsgleichung (Bsp. v.d. Waalsgl) $F_{flssig}(p, V, T) = 0$

$$|H_T| \cong \frac{1}{|T - T_c|}$$

schreiben

$$f(\tau) \cong |\tau|^\sigma \Leftrightarrow \lim_{\tau\to 0}\frac{\ln|f(\tau)|}{\ln|\tau|} = \sigma$$

$$\tau = \frac{T - T_c}{T_k}$$

Bem.: $g(\tau) = |\tau|^\sigma \ln T \Rightarrow Exponent\, \sigma$

Ferromagnetismus: Fe, Co, Ni und Legierungen

Vor.: Sei geg. Zustandssumme:

$F_{mag}(M, h, T) = 0$

h ... Magnetfeld

Heisenberg: Ursache für Ferromagnetismus ist die Austauschwechselwirkung!!

Das besondere an der Austauschwechselwirung ist, dass sie keine Wechselwirkung ist. [Spin-Spin-Wechselwirkung $(\boldsymbol{\sigma_1}, \boldsymbol{\sigma_2})$ trägt wenig bei)

Betrachten 2-Teilchen (e^-) system:

$$H = H_0 + V$$

$$V = Coulombww\,\frac{e^2}{|\boldsymbol{x_1} - \boldsymbol{x_2}|}$$

$$\psi_\pm(\boldsymbol{x_1}, \boldsymbol{s_1}, \boldsymbol{x_2}, \boldsymbol{s_2}) = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_a(x_1)\psi_b(x_2) \pm \psi_a(x_2)\psi(x_1)\right) = \left\{\begin{array}{cc} (|\uparrow\downarrow> -|\downarrow\uparrow>) & Singulett \\ |\uparrow\uparrow> & \\ (|\uparrow\downarrow> +|\downarrow\uparrow>)\,\frac{1}{\sqrt{2}} & Tripulett \\ |\downarrow\downarrow> & \end{array}\right\}$$

$E_{\pm} = E_0 + I \pm (-J)$

$E = E_- + \underbrace{(E_+ - E_-)}_{(-2J)} \frac{S(s+1)}{2} = \left\{ \begin{array}{ll} E_- & S=0 \\ E_+ & S=1 \end{array} \right\}$

Einfachstes Modell für den Ferromagnetismus:

Isingmodell (LENZ, 1925) hyperkubisches Gitter

Gitterpkt:

$$j = (j_1 .....j_D) \; j_k \epsilon Z$$

(Gitterkonst: a=1) bzw $-\frac{L}{2} \leq j_k < \frac{L}{2}$

$j \mapsto s_j \epsilon \{1, -1\}$.... wie σ_j^z

Spinfeldkonfiguration $\{s_j\}$

Energie einer S.f.Konf:

$$H(\{\rho_j\}) = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - h \sum_i s_i$$

$$Z_N(T,h) = \sum_{\{s_1 .....s_N\}} e^{-\beta H_N(\{s_j\})} = e^{-\beta F_N(T,h)}$$

$$\langle A \rangle_N = \frac{1}{Z_N} \sum_{\{s_j\}} e^{-\beta H_N(\{s_j\})} A(\{s\})$$

Ex.: $\langle H_N \rangle_N$

$F_N = -\frac{1}{\beta} \ln Z_N$

$\Rightarrow F_N = U_N - T * S_N$

Modell:

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h} \ln Z = \left\langle \sum_{j=1}^N s_j \right\rangle_N = M_N(T,h)$$

Isothermische Suzeptibilität:

$$\frac{1}{\beta} \chi_T = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial M \rho}{\partial h} \right)_T = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial h^2} \ln Z_N = \sum_{i,J} \left(\langle s_i s_j \rangle_N - \langle s_i \rangle_N \langle s_j \rangle_N \right)$$

$$U_N = \langle H_N \rangle \Rightarrow C_h = \frac{\partial U_N}{\partial T} = -\frac{1}{T^2 k_B} \frac{\partial U_N}{\partial \beta} = \frac{1}{T^2 k_B} \left(\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 \right)$$

Def.: kritischer Exp.

$$\tau = T - T_C$$

$$C_h \cong |\tau|^{-\alpha}$$

$$M \cong |\tau|^{\beta}$$

Bem.:

Exp für $\tau \searrow 0$und $T \nearrow 0$können verschieden sein.

Def.:

Korelationslänge

Sei $i = i\,(i_1 ... i_D)$Gitterpkt

Geg. Zuordnung $i \mapsto s : \frac{|i-j|}{\zeta}$

$\left|\langle s_i s_j \rangle^C\right| \doteq |\langle s_i s_j \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle| \cong_{|i-j| \nearrow \infty} \frac{e^{-\frac{|i-j|}{\zeta}}}{|i-j|^{d-z}} const$ für $T \neq T_C$...... Ornstein-Zermike Gesch.

für $\frac{const}{|i-j|^{d-z+n}}$... $T = T_C$

ζ... Korelationslänge

divergiert für $T \to T_C$(große Fluktuation)

ζdivergiert (2. Ordg. PÜ Ehrenfest)

$\zeta = \tau \searrow |\tau|^{-v}$

3. ISING-Modell im hyperkubischen Gitter

$$j = (j_1, \ldots, j_n)$$
$$j_N \in \mathbb{Z}$$

bzw. im endlichen VOlumen $-\frac{L}{2} \leq j_N \leq \frac{L}{2}$, #Gitterpunkte $N = L^D$

$$j \to s \in \{1, -1\}\,,\ \{s_j\} \text{ Spin(feld)konfiguration}$$

$\exists 2^N$ Spinfeldkonfigurationen

Energie:

$$H(\{s_i\}) = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - h \sum_{k=1}^{N} s_k$$
$$\mathrm{e}^{-\beta F_n} = Z_N = \sum_{s_1 = \pm 1, \ldots, s_{N=\pm 1}} \mathrm{e}^{-\beta H(\{s_i\})} = \sum_C g(E)\, \mathrm{e}^{-\beta H(\{s_i\})}$$
$$C \ldots \text{Konfigurationen mit unterschiedlicher Energie}$$
$$g \ldots \text{Vielfachheit}$$

$$\langle A \rangle_N = \frac{1}{Z_N} \sum_{Conf} \mathrm{e}^{-\beta H(\{s_K\})}$$

$$F_N = U_N - T \cdot s_N$$
$$U_N = \langle H \rangle_N$$

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial h} \ln Z_N = \left\langle \sum_{k}^{N} s_k \right\rangle = M_N(T, h)$$

$$\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial h}M_N = \left\langle \sum_K^N s_K \sum_l^N s_l \right\rangle - \left\langle \sum_K^N s_K \right\rangle \left\langle \sum_l^N s_l \right\rangle$$
$$\langle s_K s_l \rangle - \langle s_K \rangle \langle s_l \rangle$$

Remark. $T = 0$, es exisitieren 2 Grundzustände (Minimum der Energie)

$$s_i = 1 \forall i : \quad \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$$
$$s_i = -1 \forall l : \quad \uparrow\uparrow\uparrow$$

Vorraussetzung: $\exists T_C \neq 0$ für $0 < T < T_C$

$$h \searrow 0 \begin{cases} \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow \\ \uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow \\ \uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow \\ \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow \end{cases}$$
$$h \nearrow 0 \begin{cases} \downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow \\ \downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow \end{cases}$$

$\exists$ Symmetrie $Z^2 = \{\mathbf{1}, -\mathbf{1}\}$

$$s_i \rightarrow^{\mathbf{1}} s_i$$
$$s_i \rightarrow^{-\mathbf{1}} -s_i$$

$$H\left(\{s_i\}\right)|_{k=0} = H\left(\{s_i\}\right)|_{h=0}$$

für $T > T_C$ gilt

$$\lim_{h\to 0} M\left(T, h\right) = 0$$

Grundzustand eindeutig!

$$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow$$
$$\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow$$
$$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$$

und hat Symmetrie von $H\left(\{s_i\}\right)$

für $T < T_C$ $\exists$ spontante Symmetriebrechnung

3.1. $D = 1$ Ising.

$$Z_N = \sum_{s_1,\ldots s_N = \pm 1} \mathrm{e}^{\beta\{s_1 s_2 + s_2 s_3 + \ldots + s_N s_1\}} \mathrm{e}^{\beta k(s_1 + s_2 + \ldots + s_N)}$$

es gibt keinen Phasenübergang bei $T \neq 0$

lässt sich auch intuitiv finden (Energie-Entropie Problem): (sogenanntes Wischi-Waschi-Argument) übergang von $\uparrow\uparrow$ zu $\downarrow\uparrow$ kostet immer $2j$, von $\uparrow\uparrow$ zu $\downarrow\downarrow$ keine

$$\delta U_N = 4j$$

$$\delta S_N = \ln N$$

kann also sehr viele Spins umdrehen ohne viel Energie zu brauchen, d.h. es kommt sofort zu Unordnung und das Phasendiagramm ist einfach eine flache Kurve

was ist des Rätsels Lösung? Ich muss mehr Dimensionen betrachten

in 2 dim habe ich verschiedene Inseln umgeklappter Spins, d.h. $\forall D \geq 2 \; \exists \, T_C \neq 0$ im Isingmodell

Isingmodell

$$Z_N(T,h) = \sum_{\{s_j\}} \mathrm{e}^{-\beta\left(-J\sum_{\{kl\}} s_k s_l - h\sum_l s_l\right)}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial h} \ln Z_N &\propto M_N \leftarrow \langle s_l \rangle_N \\
\frac{\partial^2}{\partial h^2} \ln Z_N &\propto \chi_{T,N}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = \langle H \rangle_N = U_N \\
c_h = \frac{\partial}{\partial T} U_N = -\frac{1}{k_B T^2}\frac{\partial}{\partial \beta} U_N = \frac{1}{k_B T^2}\left(\left\langle H^2\right\rangle_N - \langle H \rangle_N^2\right) \\
\langle s_i s_j \rangle_N^2 = \langle s_i s_j \rangle_N - \langle s_i \rangle_N \langle s_i \rangle_N
\end{aligned}$$

2-Punkte-Funktion, Korrekturfunktion, corrected 2-Pt-Function

Ising:

- $D = 1$: Keine Phasenübergänge bei $T \neq 0$
- $D \geq 2$: Es gibt eine T_C (diskrete Symmetrie kann in $D = 2$ gebrochen werden)

Quantenspin-Heisenbergmodell

$j \mapsto \boldsymbol{S}_j = \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} \otimes \ldots \otimes \boldsymbol{S} \otimes \ldots \mathbf{1}$ ($\boldsymbol{S}$ an $j$ter Stelle)

$H(\{\boldsymbol{S}_j\}) = -J\sum_{\langle ij \rangle} \boldsymbol{s}_i \boldsymbol{s}_j - \boldsymbol{h}\sum_k \boldsymbol{s}_k$; $h = 0$: Grundzustand entspricht Minimum der Energie

Minimum: $-Jp\frac{3}{4}\hbar^2$ (p Anzahl der Paare)

1 Richtung ausgezeichnet, thermische Fluktuation, h einschalten, richten sich aus

$D = 1, 2$: $M_S(T) = 0 \forall T > 0$ (Mermin, Wagner, Hohenberg / Coleman) Theorem: Eine kontinuierliche Symmetrie kann in $D = 2$ nicht spontan gebrochen werden.

$D \geq 3$: $\exists! T_C$

$D = 1$, Ising:

$$
\begin{aligned}
Z_N &= \mathrm{e}^{-\beta F_N} \\
F_N &= -\frac{1}{\beta}\ln Z_N = -\frac{1}{\beta}\ln t_+^N\left(1+\left(\frac{t_-}{t_+}\right)^N\right) \\
&= -\frac{1}{\beta} n \ln t_+ + \ln\left(1+\left(\frac{t_-}{t_+}\right)^N\right) \\
\Rightarrow \frac{F_N}{N} &\overset{N\to\infty}{\to} -\frac{1}{\beta}\ln t_+ = f
\end{aligned}
$$

wobei t_+ der maximale Eigenwert der Transfermatrix ist.

Isospinmodell

$\uparrow \ \uparrow \ \uparrow$

$\uparrow \ \downarrow \ \downarrow \ \downarrow$

$\downarrow \ \downarrow \ \uparrow \ \downarrow$

$\quad \downarrow \ \downarrow \ \downarrow$

D=1 ISING

$$
Z_N = \sum_{S_1.....S_N=\pm 1}\left(e^{\frac{\beta}{2}hs_1}e^{\beta J s_1 s_2}e^{\frac{\beta}{2}hs_2}\right)......\left(e^{\frac{\beta}{2}hs_N}e^{\beta J s_N s_1}e^{\frac{\beta}{2}hs_1}\right)\Rightarrow
$$

$$
\mathrm{Tr}\,T^N = t_+^N + t_-^N = t_+^N\left(1+\left(\frac{t_-}{t_+}\right)^N\right)......T^N = t_\pm
$$

$$
T_{s_1 s_2} = \begin{pmatrix} e^{\beta h+\beta J} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta J-\beta h} \end{pmatrix}
$$

$$
t_\pm = \begin{pmatrix} e^{\beta h+\beta J}-t & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta J-\beta h}-t \end{pmatrix} = 0
$$

$$
UT^N U^+ = \begin{pmatrix} t_+^N & 0 \\ 0 & t_-^N \end{pmatrix}
$$

$$
t^2 - te^{\beta J}\left(e^{\beta h}+e^{-\beta h}\right) + e^{2\beta J} - e^{-2\beta J} = 0
$$

$$
t_{\ \pm} = \cosh\beta h e^{\beta J} \pm \sqrt{\cosh\beta h e^{2\beta J} - 2\sin h\beta J} \to^{h\to 0}\to e^{\beta J}+e^{-\beta J}
$$

$$
e^{-\beta F_N} = Z_N = \sum_{\{s_i\}} e^{-\beta(-J\sum s_i s_j - k\sum s_i)} = \sum_{\{s_i\}} e^{\beta J\sum s_i s_j + \beta h\sum s_i}
$$

$$
f \leftarrow \frac{F_N}{N} = -\frac{1}{\beta N}\ln\sum_{\{s_i\}} e^{\beta J\sum s_i s_j + \beta h \sum s_i}
$$

$\frac{1}{Z}... = \lim_{N\nearrow\infty}\left\langle\frac{\sum r_i}{N}\right\rangle = im$

$$
m_N(T,h) = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial h}\ln\left(\cosh\beta h e^{\beta J} + \sqrt{e^{2\beta J}\sinh^2\beta h + e^{-2\beta J}}\right)
$$

$$
sin\beta h e^{\beta J} + \tfrac{\beta}{2}\frac{2\sinh\beta h * \cosh\beta h e^{2\beta J}}{\sqrt{\ }}
$$

$$Z_{N-1} = 2..... \Rightarrow Z_N = (\{J\}) = 2\Pi_{k=1}^{N-1} 2\cosh\beta J_k$$

$$\langle s_i s_j \rangle_N = \frac{1}{Z_N} \sum_{\{s_i\}} e^{\beta \sum_{k=1}^{N-1} J_k s_k s_{k+1}} (s_i s_{i+1})(s_{i+1} s_{i+2}) ..... (s_{i+j-1} s_i) = \left(\frac{1}{\beta}\right)^{(j-i)} \left(\frac{\partial}{\partial J_i} \frac{\partial}{\partial J_{i+1}} ... \frac{\partial}{\partial J_{j-1}} Z_N\right) \frac{1}{Z_N}$$

$\downarrow \langle s_i^2 \rangle = 1$

$$\frac{1}{\cosh\beta J_K} \frac{\partial}{\partial J_k} \cosh\beta J_k = \frac{\beta \sinh\beta J_k}{\cosh\beta J_k}$$

$$\Rightarrow \langle s_i s_i \rangle_N |_{J_k = J} = \Pi_{k=i}^{i-j} t \cosh\beta J_k |_{J_k = j} = (\tanh\beta J)^{|i-j|} \to e^{-|i-j||\ln\tanh\beta J|}$$

$h = 0$:

$$\begin{aligned} \tilde{Z}_N(\{J\}) &= \sum_{s_1 \dots s_N} \mathrm{e}^{\beta(J_1 s_1 s_2 + \dots + J_k s_k s_{k+1} + J_{N-1} s_{N-1} s_N)} \\ &= 2\cosh\beta J_{N-1} \tilde{Z}_{N-1} \\ &= 2 \prod_{l=1}^{N-1} (2\cosh\beta J_l) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle s_i s_{i+1} \rangle &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial J_i} \ln \tilde{Z}_N \\ &= \frac{1}{\beta \tilde{Z}_N} \frac{\partial}{\partial J_i} \tilde{Z_N} \\ &= \tanh\beta J_i \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle s_i s_{i+2} \rangle &= \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{\tilde{Z}_N} \frac{\partial}{\partial J_{i+1}} \frac{\partial}{\partial J_i} \tilde{Z}_N \\ &= (\tanh\beta J_i)(\tanh\beta J_{i+1}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle s_i s_j \rangle &= \prod_{k=i}^{j-1} (\tanh\beta J_k) \\ &= (\tanh\beta J)^{|j-i|} \\ &= \mathrm{e}^{-|j-i||\ln\tanh\beta J|} \\ &= \mathrm{e}^{-\frac{|j-i|}{\xi(T)}} \end{aligned}$$

betrachten noch $T = 0$:

$$\xi(T) \to_{T \searrow 0} \infty$$

Definition. Korrelationslänge

$$\xi(T) \approx_{T \to T_C} \frac{const}{|\tau|^{\nu}}$$

$$\tau = \frac{T - T_c}{T_c}$$

Allgemein für das ISING-Modell in $D \geq 2$:

es gibt keine Skala mehr in dem System, daher skaleninvariant

Modell ist also invariant unter Skalenvariationen $\Rightarrow$ konforme Symmetrie

betrachten schnell ein paar Spezialfälle

Example. $d = 3$ gibt Yukawapotenzial

$$\left|\langle s_i s_j \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle\right| \approx \frac{\mathrm{e}^{-\frac{|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}|}{\xi(T)}}}{|x-y|}$$

ist Lösung der Helmholtzgleichung

$$\left(-\Delta + \frac{1}{\xi^2}\right) \frac{\mathrm{e}^{-\frac{|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}|}{\xi(T)}}}{|x-y|} = 4\pi\delta^3 (\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y})$$

Example. $d = 1$ ist Coulombpotenzial

$$\frac{1}{|\boldsymbol{x}|}$$

Example. $d = 2$

$$\left(-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x} - \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}y}\right) \ln |\boldsymbol{x}| = c\delta^2 (\boldsymbol{x})$$

Definition.

$$c_h \approx_{T\to T_c} \frac{}{|\tau|^\alpha}$$

$$M_{spontan} (T) \approx_{T \nearrow T_c} |\tau|^\beta$$

$$\chi_T (T) \approx_{T\to T_c} \frac{1}{|\tau|^\gamma}$$

Parameter nach verschiedenen Modellen:

	α	2β	γ	ν	η
Meanfield (Landan Theory)	$0_{discont}$	1	1	$\frac{1}{2}$	0
ISING-Modell bei $D = 2$	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{7}{4}$	1	$\frac{1}{4}$
ISING-Modell bei $D = 3$	0.110	0.650	1.240	0.630	0.032
Heisenberg $D = 3$	-0.116	0.729	1.387	0.705	0.034
"Reales Gas"	≈ 0	≈ 0.7	≈ 1.3	≈ 0.6	≈ 0.1

Rushbrooke: Es gilt $\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2$ (folgt aus Konkavitätsüberlegungen der freien Energie)

Remark. kritische Exponenten sind universell: nur abhängig von Dimensionalität des Gitters d, Anzahl der Komponenten des Ordnungsparameters n

Remark. Berechnung der kritischen Exponenten erfolgt (als Reihenentwicklung) über Kadanoff-Wilson Renormierungsgruppentechniken
(mitteln über Blöcke, reduzieren so Freiheitsgrade, lassen dafür aber von vorneherein alle Freiheitsgrade zu; geht also über zu Parameterraum)

Mittlere Feldnäherung

Nichtwechselwirkende Spins im Magnetfeld

$$Z_N^{\mathrm{MF}} = \sum \mathrm{e}^{\beta h \sum_{k=1}^N s_k} = (2\cosh\beta h)^N = \mathrm{e}^{-\beta F_N}$$

$$f = -\frac{1}{\beta} \ln 2\cosh\beta h$$

$$m = -\frac{\partial}{\partial h} f = \tan\beta h$$

Präziser: für große N

$$Z_N^{\mathrm{MF}}(T,h) = \sum_{\{s_k\}} \mathrm{e}^{\beta J 2dm_V(T,h)\sum_i s_i + \beta h \sum_i s_i}$$

$$\langle s_i \rangle \overset{N\to\infty}{\to} \text{nicht i}$$

$$\langle s_i\, s_i \rangle \overset{N\to\infty}{\to} f(k-j)$$

und in der ursprüunglichen Gleichung $h \to h + J2dm(T,h)$

$$m(T,h) = \tanh\beta\,(h + J2dm(T,h))$$

$h \searrow 0$:

$$y = m_{s(T)} = \tanh\frac{2dJ}{k_B T} m_s(T)$$

1. Lösung: $m_S = 0$

Graphik tanh (Reinhard)

Eine Lösung bei $\frac{2dJ}{k_BT} < 1$; drei Lösungen bei $\frac{2dJ}{k_BT} > 1$; Grenze $\frac{2dJ}{k_BT}$=1

$T_c = 2d\frac{J}{k_B}$

Bemerkung: Kritisches Verhalten wird durch die Mean-Field-Näherung in $d > 4$ Dimensionen exakt beschrieben

Literatur: Ma, Amit, Peskin-Schröder, Weinberg; weiteres Programm...

Mittlere Feldnäherung (Molekularfeldnöherung)

entwickeln um krit. Punkt: $\tanh(x+y) = \frac{\tanh x + \tanh y}{1 + \tanh x + \tanh y}$

$$m = \frac{\tanh\frac{h}{k_BT} + \tanh\frac{T_c}{T}m}{1 + \tanh\frac{h}{k_BT} + \tanh\frac{T_c}{T}m}$$

$$\begin{aligned}
m + m\tanh\frac{h}{k_BT}\tanh\frac{T_c}{T}m &= \tanh\frac{h}{k_BT} + \tanh\frac{T_c}{T}m \\
\frac{h}{k_BT} \simeq \tanh\frac{h}{k_BT} &= \frac{m - \tanh\frac{T_c}{T}m}{1 - m\tanh\frac{T_c}{T}m} \\
&= m - m\frac{T_c}{T} + \frac{1}{3}\left(\frac{T_c}{T}m\right)^3\left(1 + m^2\frac{T_c}{T}\right) + \mathcal{O}(m^4) \\
&\simeq m\left(1 - \frac{T_c}{T}\right) + m^3\left\{\frac{T_c}{T}\left(1 - \frac{T_c}{T}\right) + \frac{1}{3}\left(\frac{T_c}{T}\right)^3\right\}
\end{aligned}$$

mit $\tanh x \simeq x - \frac{x^3}{3}$ und $\frac{1}{1 - m\tanh\frac{T_c}{T}m} \simeq \left(1 + m^2\frac{T_c}{T}\right)$

$$\frac{1}{k_BT}\frac{\partial}{\partial m}h \simeq \left(1 - \frac{T_c}{T}I\right) + 3\left\{\frac{T_c}{T}\left(1 - \frac{T_c}{T}\right) + \frac{1}{3}\left(\frac{T_c}{T}\right)^3\right\}$$

$$\chi_T = \frac{\partial m}{\partial k} \overset{T\to T_c}{\simeq} \frac{\text{const.}}{|\tau|}$$

mit $\gamma = 1$

$h = 0$:

$$m \simeq |T_c - T|^{1/2}$$

$J_z = 0,\ J_x \neq J_y$ XY-Modell

$J_x = J_y = J_z$ Heisenbergspinmodell, XXX-Modell (es gibt Spinwellen)

$J_x = J_y \neq J_z$ XXZ-Modell entspricht 6-Vertexmodell entspricht Eismodell in $D = 2$

(Graphik) Verteilung der H-Atome soll die Eisregel erfüllen; genau 2 H-Atome sind dem Gitterpunkt nahe

H-Atom nahe beim Gitterpunkt

Konfiguration für $N \times N$-Gitter: Gewicht $\prod_i \omega_{(i)}^{\text{Conf}}$; $Z_N(a,b,c) = \sum_{\text{Conf}} \omega_{(i)}^{\text{Conf}} = \mathrm{e}^{-\beta F_N(\dots)}$

Symmetrisches 8-Vertexmodell entspricht XYZ-Modell (R. Baxter)

Klassische Spinmodelle (Ising):

$$Z_N = \sum_{s_1,\dots s_N = \pm 1} \mathrm{e}^{\beta J \sum_{<i\,j>} s_i s_j + \beta h \sum_i^N s_i} = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\varphi_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\varphi_N \delta(\varphi_1^2 - 1) \dots \delta(\varphi_N^2 - 1) \mathrm{e}^{\beta J \sum_{<i\,j>} \varphi_i \varphi_j + \beta h \sum_i \varphi_i}$$

mit der Korrespondenz $\sum_{s_k = \pm 1} = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\varphi_{Nk} \delta(\varphi_k^2 - 1)$

mit $\delta(x) = \lim_{\sigma \to 0} \frac{\mathrm{e}^{-x^2/\sigma}}{\sqrt{\pi\sigma}}$

$$Z_N = \lim_{\sigma \to 0} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\varphi_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\varphi_N \frac{\mathrm{e}^{-(\varphi_1^2 - 1)^2/\sigma}}{\sqrt{\pi\sigma}} \dots \frac{\mathrm{e}^{-(\varphi_N^2 - 1)^2/\sigma}}{\sqrt{\pi\sigma}} \mathrm{e}^{\beta J \sum_{<i\,j>} (\varphi_i - \varphi_j)^2/2 + \beta h \sum_{<i\,j>} (\varphi_i^2 + \varphi_j^2)/2} \mathrm{e}^{\beta h \sum_i \varphi_i}$$

"Potential": $V(\varphi) = \frac{(\varphi_1^2 - 1)^2}{\sigma}$

Approximationen:

$\sum_{<i\,j>} (\varphi_i - \varphi_j)^2 \simeq \int \mathrm{d}x\, |\nabla\varphi|^2$

$\sum_{<i\,j>} (\varphi_i^2 + \varphi_j^2) \simeq \text{const.} \int \mathrm{d}x \varphi^2$

$\sum_i \varphi_i \simeq \int \mathrm{d}x \varphi(x)$

Landau (Mean-Field): Approximiere $Z_N = \mathrm{e}^{-\beta F_N[\{\varphi\}]} \simeq \mathrm{e}^{-V[\varphi]}$ mit *Landaufunktional* $V[\varphi] = \int \mathrm{d}x\, |\nabla\varphi|^2 + \mu(T) \int \mathrm{d}x \varphi^2(x) + \lambda \int \mathrm{d}x \varphi^4(x)$

Studieren Minima des Landaufunktionals: (Sei $\nabla\varphi = 0$): $\min \mu(T) \int \mathrm{d}x \varphi^2(x) + \lambda \int \mathrm{d}x \varphi^4(x) \geq \mu(T)\varphi(x) + 4\lambda\varphi^3(x) = 0$

Lösung $\varphi(x) = 0$; Ansatz $\mu(T) = \mu(T - T_c)$

13.6., Bernie

$\Xi = \sum_{n=0}^{\infty} z^n Z_n(T, V) = \mathrm{e}^{pV/k_B T}$

$\frac{\partial}{\partial\mu} \ln \Xi = \frac{\beta}{\Xi} \frac{1}{2} \sum_n n z^n Z_n \propto \langle n \rangle = N$

$\frac{1}{V\beta} \frac{\partial}{\partial\mu} \ln \Xi = \frac{\partial p}{\partial\mu} = \rho = k_B T \beta \sum_n n b_n \zeta^n$

$z = \mathrm{e}^{\beta\mu}$

$\frac{\partial}{\partial\mu} = \frac{\partial z}{\partial\mu} \frac{\partial}{\partial z} = \beta z \frac{\partial}{\partial z}$

$p = k_B T \sum_n b_n(T) \left(\frac{z}{\lambda_{\text{th}}^3} \right)^n$

$\frac{p}{k_B T} = b_1 \zeta + b_2 \zeta^2 + \dots$

$\zeta = \frac{z}{\lambda_{\text{th}}^3}$, $b_1 = 1$

Wollen $p(\rho)$ (für kleine Dichte entwickeln)

$\mathrm{e}^{\beta V_0} - 1 = 1 + \beta V_0 + \cdots - 1$

$b_2 = -\alpha + \frac{\bar{\gamma}}{k_B T}$, $\alpha = \frac{2\pi}{3} R_1^3 + \mathcal{O}(\beta^2)$, $\bar{\gamma} = 2\pi V_0 \left(\frac{R_2^3 - R_1^3}{3} \right)$

mit Potential: $V(r) = \begin{cases} \infty & r \leq R_1 \\ -V_0 & R_1 \leq r \leq R_2 \\ 0 & r \geq R_2 \end{cases}$

$$\frac{p}{k_B T} = \rho - (-\alpha + \frac{\bar{\gamma}}{k_B T})\rho^2 + \mathcal{O}(\rho^3, \beta^2) \simeq \rho + \alpha\rho^2 - \frac{\bar{\gamma}}{k_B T} \simeq \frac{\rho}{1 - \alpha\rho}$$

$$\left(\frac{p}{k_B T} + \frac{\bar{\gamma}}{k_B T}\rho^2 \right)(1 - \alpha\rho) = \rho$$

$$(p + \frac{\bar{\gamma} N^2}{V^2})(V - \alpha N) = k_B T N$$

$$(p + \frac{\alpha}{V^2})(V - b) = k_B T N$$

mit $\frac{1}{1-x} \simeq 1 + x$ in der ersten Zeile

KAPITEL 7

V) Thermodynamik

1. 11) Die beiden Hauptsätze:

1. Hauptsatz: Jedes thermodynamische System besitzt eine Zustandsgröße U (innere Energie), die mit der Wärmezufuhr wächst und durch geleistete Arbeit abnimmt.

$\mathrm{d}U = \bar{\mathrm{d}}Q - \bar{\mathrm{d}}W = \bar{\mathrm{d}}Q - p\mathrm{d}V$

totales Differential $\mathrm{d}U$: $\oint \mathrm{d}U = 0$ ($\int_A^B \mathrm{d}U$ ist wegunabhängig)

$\bar{\mathrm{d}}Q$, $\bar{\mathrm{d}}W$ sind wegabhängig

Ideales Gas: Verwenden thermische und kalorische Zustandsgleichung: $U = \frac{3}{2}Nk_BT$, $pV = Nk_BT$, $\mathrm{d}U = \frac{3}{2}Nk_B\mathrm{d}T$

Zeigen: $\bar{\mathrm{d}}Q$ ist kein totales Differential

$$\begin{aligned}\bar{\mathrm{d}}Q &= \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = \frac{3}{2}Nk_B\mathrm{d}T + \frac{Nk_BT}{V}\mathrm{d}V \\ &\stackrel{?}{=} \frac{\partial U}{\partial T}\mathrm{d}T + \frac{\partial Q}{\partial V}\mathrm{d}V\end{aligned}$$

wäre also $\frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{3}{2}Nk_B$

$\frac{\partial Q}{\partial V} = \frac{Nk_BT}{V}$

$\frac{\partial^2 Q}{\partial V \partial T} = 0 \neq \frac{\partial^2 Q}{\partial T \partial V} = \frac{Nk_B}{V}$

$\frac{1}{T}$ ist integrierender Faktor

$\frac{\bar{\mathrm{d}}Q}{T} = \frac{3}{2}\frac{Nk_BT}{T} + \frac{Nk_B}{V}\mathrm{d}V =: \mathrm{d}S \stackrel{?}{=} \frac{\partial S}{\partial T}\mathrm{d}T + \frac{\partial S}{\partial V}\mathrm{d}V \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{3}{2}\frac{Nk_B}{T}$

$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{Nk_B}{V}$

$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = 0 = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$

KAPITEL 8

Klassische Näherung

KAPITEL 9

Ideale Gase

KAPITEL 10

Nichtgleichgewichtsthermodynamik

KAPITEL 11

Gleichgewichtsthermodynamik