

# 5. Reale Systeme

## 5.1. Wechselwirkende Teilchen

- Ein klassisches System von  $N$  wechselwirkenden Teilchen ist beschrieben durch die Hamilton-Funktion

$$H(\vec{q}_i, \vec{p}_i) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2m} + U(q_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\vec{q}_i - \vec{q}_j).$$

Die klassische (Maxwell-Boltzmann) Zustandssumme ist

$$Z = \int \frac{d^{3N} q_i d^{3N} p_i}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} e^{-\beta H(q,p)} = \frac{1}{N!} Z_{\text{kin}} Z_{\text{pot}},$$

mit

$$Z_{\text{kin}} = \frac{1}{\lambda_T^{3N}} \quad \text{wegen} \quad \int \frac{dp}{2\pi\hbar} \exp(-\beta p^2/2m) = \sqrt{\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}} = \frac{1}{\lambda_T}$$

und

$$Z_{\text{pot}} = \int d^{3N} q_i \exp(-\beta [\sum_i U(q_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\vec{q}_i - \vec{q}_j)]).$$

→ Die Zustandssumme eines klassischen Systems faktorisiert, und der kinetische Teil ist der von freien Teilchen. ↷

Statik und Dynamik sind entkoppelt !!

- Dagegen gilt für quantenmechanische Systeme

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + U(q_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\vec{q}_i - \vec{q}_j)$$

und

$$Z = \text{Sp} e^{-\beta \hat{H}} = \text{Sp} e^{-\beta (\hat{H}_{\text{kin}} + \hat{H}_{\text{pot}})}.$$

Da  $\hat{H}_{\text{kin}}$  und  $\hat{H}_{\text{pot}}$  nicht vertauschen, faktorisiert  $Z$  nicht! ↷

Statik und Dynamik sind immer gekoppelt!

## 5.2. Störungsrechnung

Ähnlich wie in der Quantenmechanik, wo man bei kleinen Störungen Korrekturen zu Energien und Wellenfunktionen von Zuständen berechnet, bietet sich in der Gleichgewichtstatistik Störungsrechnung für Dichtematrix und td. Potential an.

Wir betrachten ein System mit

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + g \hat{V},$$

wobei  $\hat{H}_0$  ein ideales System mit bekannten Eigenzuständen  $|n\rangle$  beschreibt, und  $g \hat{V}$  die Störung ist,  $g$  dimensionslos,  $g \ll 1$ .

Die Entwicklung in Potenzen von  $g$  hat die Form

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_k &= \hat{\rho}_0 + g \hat{\rho}_1 + g^2 \hat{\rho}_2 + \dots & ; \hat{\rho}_0 &= \frac{1}{Z_0} e^{-\hat{H}_0/kT} \\ Z_k &= Z_0 + g Z_1 + \dots & ; Z_0 &= \text{Sp} e^{-\hat{H}_0/kT} \\ F &= F_0 + g F_1 + \dots & ; F_0 &= -kT \ln Z_0 \end{aligned}$$

Eine direkte Entwicklung von  $e^{-\beta \hat{H}}$  ist nicht möglich, da

$$e^{-\beta \hat{H}} = e^{-\beta (\hat{H}_0 + g \hat{V})} \neq e^{-\beta \hat{H}_0} e^{-\beta g \hat{V}}$$

Wir definieren deshalb  $\hat{S}$  gemäß:

$$\begin{aligned} e^{-\beta \hat{H}} &= e^{-\beta \hat{H}_0} \hat{S}(\beta), \\ \hat{S}(\beta) &:= e^{+\beta \hat{H}_0} e^{-\beta \hat{H}} \end{aligned}$$

Eine Potenzreihenentwicklung von  $\hat{S}(\beta)$  läßt sich gewinnen aus der

Dgl: 
$$\frac{\partial}{\partial \beta} \hat{S}(\beta) = e^{+\beta \hat{H}_0} (\hat{H}_0 - \hat{H}) e^{-\beta \hat{H}} = -g \hat{V}(\beta) \hat{S}(\beta),$$

wobei

$$\hat{V}(\beta) := e^{+\beta \hat{H}_0} \hat{V} e^{-\beta \hat{H}_0}$$

Aufintegration liefert die Integralgleichung

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

die sich formal lösen läßt durch iteratives Einsetzen

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

mit

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

Damit

$$e^{-\hat{H}/kT} = e^{-\hat{H}_0/kT} \left[ 1 + g \hat{S}_1(1/kT) + g^2 \hat{S}_2(1/kT) + \dots \right]$$

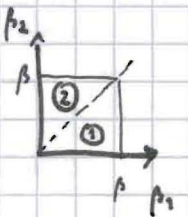
Bemerkung: Mit Hilfe eines Ordnungsoperators

$$\hat{T}_\beta \left( \hat{V}(\beta_1) \hat{V}(\beta_2) \right) = \begin{cases} \hat{V}(\beta_1) \hat{V}(\beta_2) & \text{für } \beta_1 > \beta_2 \\ \hat{V}(\beta_2) \hat{V}(\beta_1) & \text{für } \beta_2 > \beta_1 \end{cases}$$

kann  $\hat{S}(\beta)$  kompakt geschrieben werden als:

$$\hat{S}(\beta) = \hat{T}_\beta \exp \left[ -g \int_0^\beta d\beta' \hat{V}(\beta') \right] = \hat{T}_\beta \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-g)^n}{n!} \left( \int_0^\beta d\beta' \hat{V}(\beta') \right)^n$$

$$\text{z.B. } n=2: \hat{T}_\beta \int_0^\beta d\beta_1 \hat{V}(\beta_1) \left[ \int_0^{\beta_1} d\beta_2 \hat{V}(\beta_2) + \int_{\beta_1}^\beta d\beta_2 \hat{V}(\beta_2) \right] = 2 \int_0^\beta d\beta_1 \int_0^{\beta_1} d\beta_2 \hat{V}(\beta_1) \hat{V}(\beta_2)$$



Explizit erste Ordnung Störungstheorie:

Zustandssumme  $g z_1 = -g \text{Sp} \left( e^{-\beta \hat{H}_0} \int_0^\beta d\beta' V(\beta') \right)$

$$= -g \text{Sp} \left( \int_0^\beta d\beta' e^{-\beta' \hat{H}_0} e^{-\beta \hat{H}_0} e^{\beta' \hat{H}_0} V \right)$$

$$\langle \hat{V} \rangle_0 = \text{Sp} (\hat{\rho}_0 \hat{V}) = -g / kT \text{Sp} (e^{-\hat{H}_0 / kT} \hat{V}) = -g z_0 \frac{\langle \hat{V} \rangle_0}{kT}$$

Dichtematrix:

Aus  $\hat{\rho} = \frac{1}{z_0 + g z_1} e^{-\beta \hat{H}_0} (1 - g S \dots)$  folgt

$$g \hat{\rho}_1 = e^{-\hat{H}_0 / kT} \left\{ -g \frac{z_1}{z_0^2} - \frac{g}{z_0} \int_0^{1/kT} d\beta' \hat{V}(\beta') \right\}$$

$$= -g \hat{\rho}_0 \int_0^{1/kT} d\beta' [\hat{V}(\beta') - \langle \hat{V} \rangle_0]$$

Freie Energie:

$$g F_1 = -kT \frac{g z_1}{z_0} = g \langle \hat{V} \rangle_0$$

$$(F = -kT \ln(z_0 + g z_1))$$

Bem.:

$$\text{Sp} \hat{\rho}_1 = 0 \quad (\text{folgt aus } \text{Sp} \hat{\rho} = \text{Sp} \hat{\rho}_0 = 1)$$

Zweite Ordnung (ohne beweis)

Allgemein gilt:

$$F(g) = F_0 + g \text{Sp} (\hat{\rho}_0 \hat{V}) + \frac{g^2}{2} \text{Sp} (\hat{\rho}_2 \hat{V}) + \dots \quad \left( \frac{\partial}{\partial g} \rightarrow g \text{ ed} \right)$$

Man erhält:

$$\frac{g^2}{2} F_2 = \frac{g^2}{2} \text{Sp} (\hat{\rho}_2 \hat{V}) = \frac{g^2}{2} \text{Sp} (\hat{\rho}_2 (\hat{V} - \langle \hat{V} \rangle_0))$$

$$= \frac{g^2}{2} \sum_{nn'} |\langle n' | \hat{V} - \langle \hat{V} \rangle_0 | n \rangle|^2 \frac{W_0(n') - W_0(n)}{E_{n'} - E_n}$$

 $\leftarrow n \neq n'$  liefert Beitrag!

mit

$$W_0(n) = \frac{1}{z_0} e^{-\beta E_n}, \quad \hat{\rho}_0 = \sum_n V_n |n\rangle \langle n|$$

Wie zu erwarten, reduzieren sich  $g F_1$  &  $g^2 F_2$  im Limes  $T \rightarrow 0$  zu den bekannten störungstheoretischen Beiträgen zu Grundzustandsenergie:

$$g E_1 = \langle 0 | g \hat{V} | 0 \rangle$$

$$g^2 E_2 = g^2 \sum_{n \neq 0} |\langle n | \hat{V} | 0 \rangle|^2 \frac{1}{E_0 - E_n}$$

(Die  $n \neq n'$ -Beiträge verschwinden für  $T \rightarrow 0$ .)

### 5.3. Variationsmethoden

In der Quantenmechanik kann das Ritzsche Variationsverfahren benutzt werden, um eine Näherung für die Grundzustandsenergie zu erhalten:

$$E_0 \leq \langle \psi | H | \psi \rangle \quad \forall |\psi\rangle,$$

$\langle \psi | H | \psi \rangle$  nimmt seinen Minimalwert für  $|\psi\rangle = |\psi_0\rangle$  (Grundzustand) an.

In der statistischen Physik läßt sich ein ähnliches Variationsprinzip formulieren, das die Minimal-eigenschaft der freien Energie im Gleichgewicht benutzt:

Die Größe  $F^*(\hat{\rho}) = \langle E \rangle - TS(\hat{\rho}) = \text{Sp}(\hat{\rho}\hat{H} + kT\hat{\rho}\ln\hat{\rho})$

nimmt unter der Nebenbed.  $\text{Sp}\hat{\rho} = 1$  ihren kleinsten Wert für  $\hat{\rho} = \hat{\rho}_k$  an.

Beweis:  $F^*(\hat{\rho}) - F(T) = \text{Sp}(\hat{\rho}\hat{H} + kT\hat{\rho}\ln\hat{\rho} - \hat{\rho}_k\hat{H} - kT\hat{\rho}_k(-\ln Z_k - \frac{\hat{H}}{kT}))$

$$\begin{aligned} & \left(\hat{\rho}_k = \frac{1}{Z_k} e^{-\beta\hat{H}}\right) \\ & = kT \text{Sp}(\hat{\rho}\ln\hat{\rho} - \hat{\rho}(-\ln Z_k - \frac{\hat{H}}{kT})) \\ & = kT \text{Sp}(\hat{\rho}(\ln\hat{\rho} - \ln\hat{\rho}_k)) \end{aligned}$$

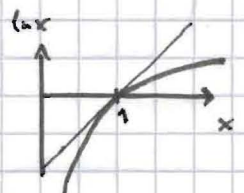
Mit Hilfe der Eigenzustände  $|p\rangle$  von  $\hat{\rho}$  und  $|n\rangle$  von  $\hat{\rho}_k$  erhält man

$$\text{Sp}(\hat{\rho}(\ln\hat{\rho} - \ln\hat{\rho}_k)) = -\sum_{p,n} W_p |\langle p|n\rangle|^2 \ln \frac{W_{kn}}{W_p} \geq -\sum_{p,n} W_p |\langle p|n\rangle|^2 \left(\frac{W_{kn}}{W_p} - 1\right)$$

$$\rightarrow F^*(\hat{\rho}) - F(T) \geq 0$$

q.e.d.

$$\ln x \leq x-1$$



- Wenn  $\hat{\rho} = \hat{\rho}_d$  der exakte Dichteoperator eines lösbaren Problems  $\hat{H}_d$  ist, kann das Variationsprinzip geschrieben werden:

$$F \leq F^*(\hat{\rho}_d) = \text{Sp}(\hat{\rho}_d \hat{H} + kT \hat{\rho}_d \ln \hat{\rho}_d) = F_d + \langle \hat{H} - \hat{H}_d \rangle_{\hat{H}_d}$$

mit  $F_d = -kT \ln z_d$ ,  $z_d = \text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_d}$ ,  $\langle \dots \rangle_{\hat{H}_d} = \text{Sp}(\hat{\rho}_d \dots)$ .

- Anwendung: System wechselwirkender Teilchen mit äußeren Potential  $U$

$$H = \hat{H}_0 + \hat{U} + \hat{H}_{int}$$

Die Näherungslösung soll sich durch Näherung eines effektiven Feldes ergeben (Molekularfeld, mean field):

$$H_d = H_{MF} = \hat{H}_0 + \hat{U}_{eff} = \hat{H}_0 + \hat{U} + \hat{U}_{MF}$$

$\hat{U}_{MF}$  soll so bestimmt werden, daß  $F^*(\hat{\rho}_{MF})$  minimal wird,

$$\frac{\delta F^*}{\delta U_{MF}} = 0, \quad \hat{\rho}_{MF} = \frac{1}{z_{MF}} e^{-(\hat{H}_0 + \hat{U}_{eff})/kT}$$

↪

$$\delta F^* = -kT \delta(\ln z_{MF}) + \text{Sp}(-\delta \hat{U}_{MF} \hat{\rho}_{MF}) + \text{Sp}((\hat{H}_{int} - \hat{U}_{MF}) \delta \hat{\rho}_{MF}) = 0$$

Aus  $\ln z_{MF} = \ln \text{Sp} e^{-\beta \hat{H}_{MF}}$  und  $\delta(\ln z) = \delta z / z$ ,  $\delta z_{MF} = \text{Sp}(e^{-\beta \hat{H}_{MF}} (-\beta \delta U_{MF}))$

folgt

$$-kT \delta(\ln z_{MF}) = \frac{1}{z_{MF}} \text{Sp}(e^{-\beta \hat{H}_{MF}} \delta \hat{U}_{MF}).$$

Der verbleibende Term

$$\delta F^* = \text{Sp}((\hat{H}_{int} - \hat{U}_{MF}) \delta \hat{\rho}_{MF}) \stackrel{!}{=} 0$$

läßt sich mit

$$\delta \hat{\rho}_{MF} = \hat{\rho}_{MF} \left( -\frac{\delta z_{MF}}{z_{MF}} - \frac{\delta \hat{U}_{MF}}{kT} \right),$$

$$\frac{\delta z_{MF}}{z_{MF}} = \text{Sp} \left( \frac{1}{z_{MF}} e^{-\beta \hat{H}_{MF}} \left( -\frac{\delta \hat{U}_{MF}}{kT} \right) \right)$$

Schreiben als

$$\langle \hat{H}_{int} - \hat{U}_{MF} \rangle_{MF} \langle \delta \hat{U}_{MF} \rangle_{MF} = \langle (\hat{H}_{int} - \hat{U}_{MF}) \delta \hat{U}_{MF} \rangle_{MF},$$

$\langle \dots \rangle_{MF} = \text{Sp}(\hat{\rho}_{MF} \dots)$

was für beliebige  $\delta \hat{U}_{MF}$  erfüllt sein muß.

## 5.4. Virialentwicklung

Wir wissen, daß sich genügend verdünnte Gase ideal verhalten,  $PV = NkT$ .  
Korrekturen dazu entstehen durch Quanteneffekte (Bose- oder Fermi-Statistik)  
oder durch Wechselwirkungen. Ziel der Virialentwicklung ist eine systematische  
Entwicklung in der Dichte,  $n = N/V$ , d.h.

$$\frac{P}{n k T} = 1 + B \cdot n + C n^2 + \dots$$

↑ Virialkoeffizienten  $B(T), C(T)$

Die großkanonische Zustandssumme ist

$$Z_G(T, V, \mu) = \text{Sp} \left( e^{-(\hat{H} - \mu \hat{N}) / kT} \right) = \sum_{N=0}^{\infty} z_k(T, V, N) e^{\mu N / kT}$$

wobei  $z_k = z_k(N)$  die kanonische Zustandssumme für  $N$  Teilchen ist.

Für verdünnte Systeme gilt  $a_0 \gg \lambda_T$ ,  $a_0 \gg r_0$  (Reichweite d. Potentials),  
außerdem  $-\mu \gg kT$ . Damit läßt sich die

Fugazität  $e^{\mu/kT} \ll 1$

als Entwicklungsparameter nutzen, d.h.

$$Z_G = 1 + z_k(1) e^{\mu/kT} + z_k(2) e^{2\mu/kT} + \dots$$

In vielen Fällen ist eine kumulierte Entwicklung günstiger:

$$Z_G = \exp \left( z_1 e^{\mu/kT} + z_2 e^{2\mu/kT} + \dots \right)$$

mit

$$z_1 = z_k(1); \quad z_2 = z_k(2) - \frac{1}{2} (z_k(1))^2; \quad \dots$$

Aus  $\Omega = -PV = -kT \ln Z_G$  und

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = z_1 e^{\mu/kT} + 2 z_2 e^{2\mu/kT} + \dots$$

folgt  $z_1 e^{\mu/kT} = N - 2 z_2 \left(\frac{N}{z_1}\right)^2$  und  $B = -V \left( \frac{z_k(2)}{(z_k(1))^2} - \frac{1}{2} \right)$ .

- Wir wollen nun die Terme  $Z_1, Z_2$  auswerten.
- $Z_1 = Z_N(1)$  ist die kanonische Zustandssumme für das Einteilchensystem; damit gilt das Boltzmann-gas-Resultat (1 Teilchen = keine Wechselwirkung!):

$$Z_1 = \sum_{\vec{p}} e^{-\vec{p}^2/2mkT} = \frac{V}{\lambda_T^3} = N \left(\frac{a_0}{\lambda_T}\right)^3,$$

wobei  $a_0 = (V/N)^{1/3}$  der mittlere Teilchenabstand ist.  $\left(\lambda_T = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}\right)^{1/2}\right)$

In niedrigster Näherung folgt für das tot. Potential

$$\Omega = -kT \ln Z_0 = -kT Z_N(1) e^{\mu/kT} + o(e^{2\mu/kT}),$$

damit

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = Z_1 e^{\mu/kT} = N \left(\frac{a_0}{\lambda_T}\right)^3 e^{\mu/kT}.$$

Falls  $\lambda_T \ll a_0$ , dann ist die Voraussetzung  $e^{\mu/kT} \ll 1$  erfüllt.

- $Z_2$  enthält nun Wechselwirkungseffekte. Es genügt, je 2 Teilchen zu betrachten.

a) Klassisches Gas mit Paarwechselwirkung

$$H = \sum_{i=1}^2 \frac{p_i^2}{2m} + u(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$$

Es folgt

$$\begin{aligned} Z_{kl}(2) &= \frac{1}{2!} \int \frac{d^3p_1 d^3p_2}{(2\pi\hbar)^6} \int d^3r_1 d^3r_2 e^{-\frac{(\vec{p}_1^2 + \vec{p}_2^2)}{2mkT}} e^{-u(\vec{r}_{12})/kT} \\ &= \frac{1}{2} \frac{V}{\lambda_T^6} \int d^3r e^{-u(\vec{r})/kT}. \end{aligned}$$

Mit  $Z_1 = V/\lambda_T^3$  folgt der Virialkoeffizient

$$B_{kl} = -\frac{1}{2} \int d^3r f(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \int d^3r (e^{-u(\vec{r})/kT} - 1)$$

Um das Integral abzuschätzen, machen wir Annahmen über  $u(\vec{r})$ :

- Kugelsymmetrie
- hard-core-Abstoßung für  $r < 2r_0$  ( $r_0 \hat{=}$  Teilchenradius)
- Schwache Anziehung für  $r > 2r_0$



Also: 
$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < 2r_0 \\ \ll kT & r > 2r_0 \end{cases}$$

$$\beta(r) = e^{-u/kT} - 1 = \begin{cases} -1 & r < 2r_0 \\ -\frac{u}{kT} & r > 2r_0 \end{cases}$$

Einsetzen:

$$\underline{B_{kl}(T) = b - \frac{a}{T}},$$

$$b = \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} (2r_0)^3 = 4v_0$$

$$a = -\frac{1}{2} \int_{2r_0}^{\infty} d^3r u(r)$$

$a$  charakterisiert die Anziehung (und dominiert bei tiefen Temperaturen), während  $2b = 8v_0$  das durch ein Teilchen für die anderen ausgeschlossene Volumen (d.h. die hard-core-Abskopfung) beschreibt.

## 6) Quantengas

Hier müssen zwei Arten von Korrekturen zum klassischen Einteilchenbild unterschieden werden: Austauschkorrekturen, die aus der statistischen Korrelation der Teilchen folgen (d.h. für freie Bosonen und Fermionen existieren), und Einteilchenkorrekturen, die sich aus Quantenkorrekturen der Dynamik ergeben und vom Wechselwirkungspotential  $u$  abhängen.

Austauschkorrekturen: Für zwei identische nichtwechselwirkende Bosonen oder Fermionen müssen wir die Symmetrie oder Antisymmetrie der Zustände berücksichtigen:

$$Z_1 = \sum_{\vec{p}, \sigma} e^{-\vec{p}^2/2mkT} = (2s+1) \frac{V}{\lambda_T^3}; \quad Z_2 = \sum_{\underbrace{(\vec{p}_1, \sigma_1, \vec{p}_2, \sigma_2)}_{\text{alle Zweiteilchenzustände!}}} e^{-(\vec{p}_1^2 + \vec{p}_2^2)/2mkT}$$

Für  $(p_1, \sigma_1) = (p_2, \sigma_2)$  befinden sich beide Teilchen im gleichen Zustand. Für Bosonen gilt (da Vertauschen keinen neuen Zustand liefert):

$$\sum_{(p_1, \sigma_1, p_2, \sigma_2)} \dots = \frac{1}{2} \sum_{p_1, \sigma_1 \neq p_2, \sigma_2} \sum \dots + \sum_{p_1, \sigma_1 = p_2, \sigma_2} \dots$$

Für Fermionen entfällt der Zustand mit  $(p_1, \sigma_1) = (p_2, \sigma_2)$ :

$$\sum_{(p_1, \sigma_1, p_2, \sigma_2)} \dots = \frac{1}{2} \sum_{p_1, \sigma_1 \neq p_2, \sigma_2} \sum \dots$$

Damit:

$$Z_{F/B}^{(2)} = \frac{1}{2} (2s+1)^2 \frac{V^2}{\lambda_T^6} \left[ \frac{1}{2} (2s+1) \sum_p e^{-2p^2/2mkT} \right]$$

$\swarrow$  F  
 $\nwarrow$  B

$\frac{V}{2^{3/2} \lambda_T^3}$

Der Austauschbeitrag zum 2. Virialkoeffizienten ist also:

$$B_a^{F/B}(T) = \pm \frac{\lambda_T^3}{2^{5/2} (2s+1)},$$

damit

$$PV = NkT \left( 1 \pm n \frac{\lambda_T^3}{2^{5/2} (2s+1)} \right),$$

Dieses Resultat (Korrektur zu id. Gas) kann man natürlich auch direkt aus einer Hochtemperatur-Entwicklung der Fermi-/Bose-Verteilung für das ideale Quantengas erhalten.

d.h. Fermionen führen zu effektiver Abstoßung, Bosonen zu Anziehung.

[Wg.  $\lambda_T \sim \hbar$  ist diese Quantenkorrektur von der Ordnung  $\hbar^3$ .]

### Ein teilchen korrekturen

Für ein einzelnes g.m. Teilchen in einem äußeren Potential lassen sich formale Korrekturen zur klassischen Statistik (analog zur WKB-Näherung in der Quantenmechanik) ausrechnen. Für

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x)$$

folgt

$$Z_k = \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} \langle p | e^{-\beta \hat{H}} | x \rangle \langle x | p \rangle$$

$$= \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar} (S_0 + \frac{\hbar}{i} S_1 + \frac{\hbar^2}{i^2} S_2 + \dots)} e^{ipx/\hbar}$$

mit  $S_0 = px$ ,  $S_1 = \beta H$ ,

$$S_2 = \frac{1}{2} \frac{p}{m} \frac{\partial V}{\partial x} \beta^2, \quad S_3 = \dots \quad (\text{ohne Beweis})$$

Man erhält also eine Entwicklung in  $\hbar$  um das klassische Resultat:

$$Z_k = \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} e^{-H(p,x)/kT} e^{i\hbar(S_2 + \frac{\hbar}{2} S_3 + \dots)}$$

Für die freie Energie erhält man

$$F = F_{kl} + \frac{\hbar^2}{24m(kT)^2} \left\langle \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 \right\rangle_{kl}$$

$\langle S_2^2 \rangle_0$ , beachte  $\langle S_2 \rangle_0 = 0$  wg. Symmetrie

Für ein Vielteilchensystem kann man analog vorgehen, und findet schließlich die Quantenkorrektur zum 2. Virialkoeffizienten:

$$B_2(T) = \frac{\pi \hbar^2}{6m(kT)^3} \int_0^\infty dr r^2 \left( \frac{du}{dr} \right)^2 e^{-u(r)/kT},$$

wobei  $u(\vec{r})$  wieder um das Zweiteilchen-Wechselwirkungspotential ist.

Dieser Korrekturterm ist von der Ordnung  $\hbar^2$ .

## 5.5. Van-der-Waals-Gas

(1873: Zustandsgleichung,  
1910: Nobelpreis)

Die van-der-Waals-Zustandsgleichung ist eine nützlich Interpolationsformel, die sich bei kleinen Dichten auf das Resultat der Virialentwicklung reduziert, aber auch den Bereich größerer Dichten einschließlich des Phasenübergangs zur Flüssigkeit beschreibt. Sie beruht auf einer Zerlegung der Wechselwirkung in

$$u(r) = u^{(k)}(r) + u^{(w)}(r), \quad (r: \text{Teilchen-} \\ \text{abstand})$$

wobei  $u^{(k)}$  stark abstoßend und kurzreichweitig ist,

$$u^{(k)}(r) = \begin{cases} \infty & r < 2r_0 \\ 0 & r > 2r_0 \end{cases}, \quad (\text{harte Kugeln})$$

und  $u^{(w)}$  schwach anziehend und langreichweitig ist;  $u^{(w)}(r) \ll kT$ .  
Damit kann  $u^{(w)}$  in Störungstheorie berücksichtigt werden.


Für ein klassisches Gas harter Kugeln ist:

$$Z_k^{(w)} = \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda_T^{3N}} \int_{\{|\vec{r}_i - \vec{r}_j| > 2r_0\}} d^3r_1 \dots d^3r_N = \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda_T^{3N}} (V - Nb)^N$$

wobei  $Nb = V_0$  das ausgeschlossene Volumen bedeutet:

$$V_0 = \frac{1}{2} N \frac{4\pi}{3} (2r_0)^3 \quad \left(\frac{1}{2} \hat{=} \text{keine} \\ \text{Doppelzählung}\right)$$

Damit

$$F^{(w)} \stackrel{N! \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^N}{=} -kT N \left( \ln \frac{V - Nb}{\lambda_T^3} + 1 \right), \quad v = \frac{V}{N}$$


Erste Ordnung Störungstheorie in  $u^{(w)}$ :

$$F^{(w)} \approx \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u^{(w)}(r_i - r_j) \right\rangle$$

$$\begin{aligned} \langle \rangle &\stackrel{\text{id. } \int_{\Omega}}{\text{id.}} \\ F_{\text{id}}^{(w)} &= \frac{1}{V^N} \int d^3r_1 \dots \int d^3r_N \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u^{(w)}(r_i - r_j) \\ &= -\frac{N^2}{V} a, \quad a := -\frac{1}{2} \int d^3r u^{(w)}(r) \end{aligned}$$

Damit wird die freie Energie insgesamt:

$$F = F^{(u)} + F_{int}^{(u)} = -kT \ln \frac{e^{(V-Nb)}}{N \lambda_T^3} - \frac{N^2 a}{V}$$

Der Druck ist:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NkT}{V-Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}$$

damit

$$\left( P + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - Nb) = NkT$$

Van-der-Waals-Zustandsgleichung

Klassische Zyk:  $E = \frac{3}{2} NkT - \frac{N^2 a}{V}$

Diskussion:

Für die Isothermen im  $P/kT - n$ -Diagramm

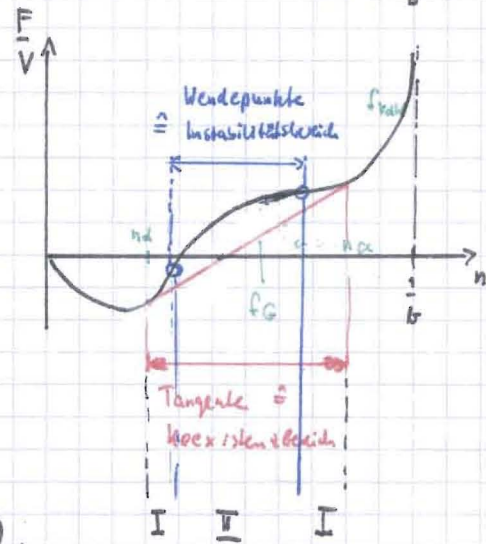
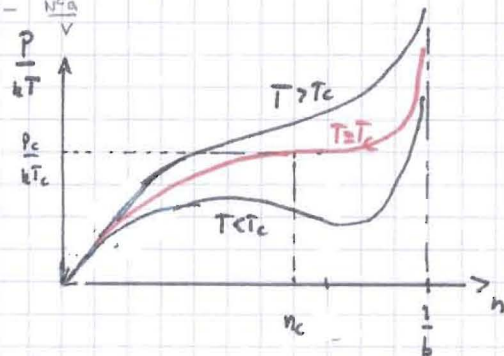
gilt:  $\frac{P}{kT} = \frac{n}{1-bn} - \frac{a}{kT} n^2$

Der Dichtebereich für  $T < T_c$  mit  $\frac{\partial P}{\partial n} < 0$  ist thermodynamisch instabil; negative

Kompressibilität bedeutet Phasen-separation.  
(speziell hohes Druck, hohe Verdichte)

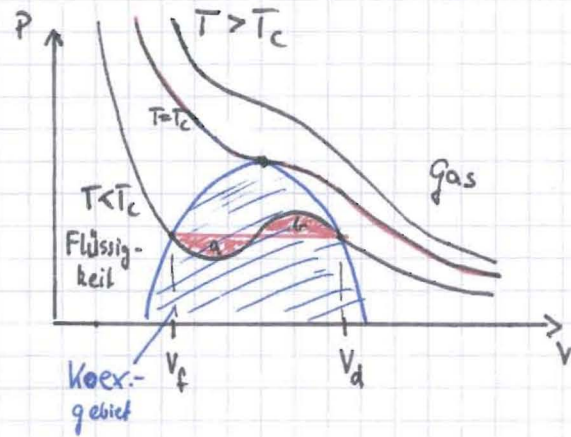
Phasen-separation ist an der  $F/V - n$ -Kurve zu erkennen: Es existiert eine Dichtebereich, in dem ein Gemisch (aus Dampf und Flüssigkeit) eine geringere freie Energie hat als der homogene Zustand. Da der Instabilitätsbereich (II) kleiner ist als der Phasen-separationsbereich (I+II),

ist die homogene Phase in I lokal stabil, aber global instabil (Keimbildung oder Nukleation), d.h. metastabil. Im Bereich II dagegen ist die homogene Phase lokal instabil, da  $\kappa_T < 0$ .



$$F_{\text{gem}} = \left( \frac{F}{V} \right)_{\text{dampf}} V_d + \left( \frac{F}{V} \right)_{\text{fl}} V_{fl} \quad \leadsto \quad f_c = f(n_d) + \frac{n - n_d}{n_c - n_d} (f(n_c) - f(n_d))$$

Im P-V-Diagramm läßt sich das Koexistenzgebiet leicht angehen:  
 Für festes T schneidet der Koex.druck P die Volw-Isotherme als horizontale Gerade so, daß die Flächen a und b gleich sind (Maxwell-Konstruktion).



Beweis Koexistenz zweier Phasen

(mit Teilchen austausch!) bedeutet  $\mu_f = \mu_d$  (und  $T_d = T_f$  sowie  $P_d = P_f$ )  
 Mit der Fundamentalbeziehung  $\mu N = PV + F$  folgt für die beiden Schnittpunkte:

$$P V_f + F_f = P V_d + F_d \quad \text{bzw.} \quad F_d - F_f = -P (V_d - V_f).$$

Andererseits gilt:

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad \curvearrowright \quad F_d - F_f = - \int_{V_f}^{V_d} dV P_{vdW} \quad \text{ged.}$$

Phasenübergang

Bei Abkühlung bzw. Kompression des Gases findet bei  $T_k(P)$  bzw.  $P_k(T)$  eine Kondensation der Gas-moleküle in den flüssigen Zustand statt. Dabei ändern sich Volumen und Entropie unstetig:

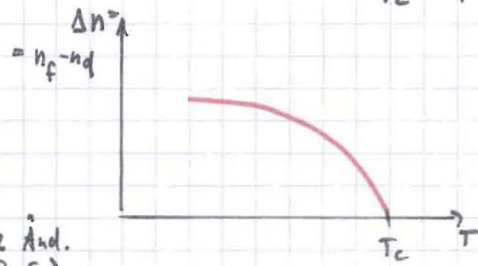
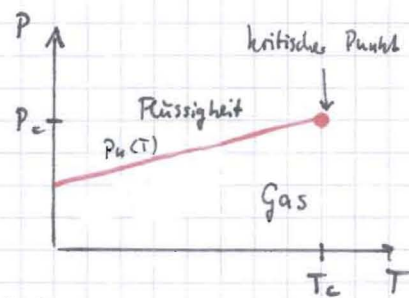
$$\Delta V = V_d - V_f$$

$$\Delta S = kN \ln \frac{V_d - b}{V_f - b}$$

Beim Gas-Flüssig-Übergang ist die **latente Wärme**  $Q_L = T_k \Delta S$  abzuführen.

Am kritischen Punkt ( $T \rightarrow T_c$ )  
 wird  $\Delta S, \Delta V \rightarrow 0$ .

Für  $T < T_c$  handelt es sich beim Flüssig-Gas-Übergang um einen Übergang 1. Ordnung (unstetige Änd. von V & S).



Allgemein liegt ein Übergang, bei dem sich die  $n$ -ten Ableitungen des td. Potentials unstetig ändern, Phaseübergang  $n$ -ter Ordnung. (hier z.B. Entropie =  $\partial F / \partial T \equiv 1.$  Ableitung)

Üblicherweise werden Phaseübergänge 2. und höherer Ordnung als kontinuierliche Übergänge bezeichnet.

Kritischer Punkt:

Aus den Isothermen erhält man

$$\underline{n_c = \frac{1}{3b} ; \quad kT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b} ; \quad p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} ; \quad \frac{n_c k T_c}{p_c} = \frac{8}{3}}$$

Interessanter Weise kann man durch Einführen

dimensionsloser Variablen

$$p^* = \frac{p}{p_c}, \quad T^* = \frac{T}{T_c}, \quad n^* = \frac{n}{n_c}$$

die vdW-Zustandsgleichung in **universeller Form** schreiben:

$$\left(p^* + \frac{3}{v^*}\right) \left(v^* - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} T^*$$

Am kritischen Punkt verschwindet  $\Delta n = n_g - n_l$  und damit der Unterschied zwischen Flüssigkeit und Gas (!).

Dort divergiert außerdem die Kompressibilität,

$$\left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_T \stackrel{\text{nahe krit. Pkt}}{\downarrow} \approx \frac{T_c}{2a(T - T_c)} \quad T > T_c$$

## 5.6. Spin-Modelle mit Wechselwirkung

Spin-Modelle beschreiben magnetische Momente, die an den Gitterplätzen eines Festkörpers lokalisiert sind und miteinander wechselwirken. Diese Modelle sind typischerweise für Isolatoren geeignet. Magnetische Momente entstehen in Atomen mit teilweise gefüllten inneren Elektronenschalen (d, f); Sie können durch Spin-Operatoren beschrieben werden,  $\hat{S} = (\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z)$ . Es gelten die Vertauschungsrelationen für Drehimpulsoperatoren,

$$[\hat{S}_\alpha, \hat{S}_\beta] = \hbar i \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{S}_\gamma.$$

Der Hilbert-Raum (pro Gitterplatz) besteht aus  $(2s+1)$  Zuständen  $|m\rangle$ , wobei  $-s \leq m \leq s$ , und  $|m\rangle$  sind Eigenzustände von  $\hat{S}_z$  und  $\hat{S}^2$ ,

$$\begin{aligned}\hat{S}_z |m\rangle &= \hbar m |m\rangle \\ \hat{S}^2 |m\rangle &= \hbar^2 s(s+1) |m\rangle\end{aligned}$$

Im folgenden beschränken wir uns auf Spin- $1/2$ -Systeme. Hier lassen sich die Spinoperatoren durch  $2 \times 2$ -Paulimatrizen darstellen,  $\hat{S} = \frac{\hbar}{2} (\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z)$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Die Spins besitzen ein magnetisches Moment  $\vec{\mu} = \gamma \vec{S}$ , mit

$\gamma = g e / 2mc \hat{=}$  gyromagnetisches Verhältnis, und  $g$  der gyromag.

Faktor,  $g = 2$  für Elektronen spins. Ein angelegtes Magnetfeld

führt zum Energiebeitrag:

$$H = -\gamma \vec{B} \cdot \vec{S} \quad (\text{Zeeman-Energie})$$

Die Wechselwirkung zwischen Spins kann eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung (siehe Elektrodynamik) oder die g.m. Austauschwechselwirkung

sein. Die Dipol-WW ist sehr schwach (typisch  $10^{-6}$  eV)

und kann in fast allen Fällen vernachlässigt werden.



Um die Austauschwechselwirkung zu diskutieren, betrachten wir

2 Fermionen mit jeweils  $s_{\text{spin}} = \frac{1}{2}$ . Der Gesamtspin ist

$$\vec{S}_G = \vec{S}_1 + \vec{S}_2.$$

Die Gesamtwellenfkt muß ungerade bezüglich Teilchenvertauschung sein. Die Energieeigenwerte hängen wesentlich von der Coulomb-Wechselwirkung und damit der Ortswellenfkt ab.

Damit:	Gesamtspin	Ortswellenfkt	Energieeigenwert
	$S_G = 1$ Triplett	ungerade	$E_{\uparrow\downarrow}$
	$S_G = 0$ Singulett	gerade	$E_{\uparrow\uparrow}$

Das Matrixelement der Coulomb-Wechselwirkung läßt sich damit schreiben als

$$E = E_0 + \frac{1}{2} (E_1 - E_0) S_G (S_G + 1).$$

Um schreiben von  $S_G (S_G + 1)$ :

$$\vec{S}_G^2 = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 = 2 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_1^2 + \vec{S}_2^2 = 2 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \text{const}$$

Es ergibt sich der Austausch-Hamiltonoperator  $H_{12} = -J_{12} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ ,

$J_{12} = E_0 - E_1$ . Für das Gesamtsystem aus  $N$  Spins auf einem Gitter ergibt sich das Heisenberg-Modell:

$$\hat{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \gamma \vec{B} \cdot \sum_i \vec{S}_i$$

(Hier und im folgenden  $\hbar = 1$ , d.h.  $\vec{S} = \frac{1}{2} \vec{\sigma}$ )

- $J > 0 \leadsto$  Parallelstellung favorisiert  $\hat{=}$  Ferromagnetismus  $\uparrow\uparrow\uparrow$
- $J < 0 \leadsto$  Antiparallellstellung  $\hat{=}$  Antiferromagnetismus  $\uparrow\downarrow\uparrow$   
(Frustration möglich !!)
- $J_{ij}$  fällt rasch ab mit Abstand  $|i-j|$  (wegen Überlapp der Wellenfkt)
- Die Größenordnung von  $J$  folgt aus der Coulomb-WW  $(E_1 - E_0)$ , und ist damit im eV-Bereich.

Wenn eine Anisotropie im Spiraum vorliegt (z.B. durch Spin-Bahn-Kopplung oder Kristallfelder), kann das Modell verallgemeinert werden. Extremfälle sind das Ising-Modell,

$$\hat{H}_I = - \sum_{ij} J_{ij} \hat{S}_{iz} \hat{S}_{jz} - \gamma B \sum \hat{S}_{iz},$$

es beschreibt Spins, die sich bevorzugt entlang einer Achse ausrichten, (Beachte: Nur  $S_z$  hier  $\leadsto$  klassisches Modell!), und das

XY-Modell: 
$$\hat{H}_{XY} = - \sum_{ij} J_{ij} (\hat{S}_{ix} \hat{S}_{jx} + \hat{S}_{iy} \hat{S}_{jy}) - \gamma B \sum \hat{S}_{ix},$$

welches planare Spins beschreibt. (\*)

Das Heisenberg-Modell kann auch für Spins beliebiger Größe  $s$  definiert werden; der Grenzwert  $s \rightarrow \infty$  entspricht <sup>formal</sup> dem klassischen Grenzfall ( $\infty$  viele Einstellungen  $\leadsto$  Quantisierung vernachlässigbar). Dann werden die  $\hat{\vec{S}}$  klassische dreidim. Vektoren, mit der Definition  $\vec{S} = \hat{\vec{S}} / \sqrt{s(s+1)}$  (Einheitsvektor!) folgt die Hamilton-

Funktion

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \mu_0 \vec{B} \sum \vec{S}_i$$

(\*) Das XY-Modell kann im klassischen Grenzfall geschrieben werden als:

$$H_{XY} = - \sum_{ij} J_{ij} \cos(\varphi_i - \varphi_j),$$

wobei  $\varphi_i$  die Richtung des 2-dim Vektors  $(S_{ix}, S_{iy})$  beschreibt.

## 5.7. Ising - Modell in einer Dimension

Das Ising - Modell ist ein sehr allgemeines Modell für Probleme, in denen Objekte mit 2 möglichen Zuständen auf einem Gitter miteinander wechselwirken. (z.B. binäre Legierungen)

In 1d ist das Ising - Modell exakt lösbar, wir benutzen hier die Transfermatrix - Methode. Die Hamilton - Funktion ist

$$\frac{H}{kT} = -g \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1} - h \sum_i \sigma_i, \quad g = \frac{J}{kT}, \quad h = \frac{\mu_0 B}{kT}$$

mit Variablen  $\sigma_i = \pm 1$ . Mit periodischen Randbedingungen,  $\sigma_{N+1} = \sigma_1$ , folgt:

$$Z_k = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-H/kT} = \sum_{\sigma_1 = \pm 1} \dots \sum_{\sigma_N = \pm 1} T(\sigma_1, \sigma_2) T(\sigma_2, \sigma_3) \dots T(\sigma_N, \sigma_1)$$

mit der  $2 \times 2$ -Transfermatrix  $\underline{T}$ , elementweise definiert durch

$$T(\sigma_i, \sigma_i') = e^{g\sigma_i \sigma_i' + h(\sigma_i + \sigma_i')/2} \quad \text{bzw.} \quad \underline{T} = \begin{pmatrix} e^{g+h} & e^{-g} \\ e^{-g} & e^{g-h} \end{pmatrix}.$$

In dieser Matrixschreibweise wird die Summe in  $Z_k$  zu einer Spur über ein Matrixprodukt,

$$Z_k = \text{Sp}(\underline{T}^N) = \lambda_1^N + \lambda_2^N,$$

wobei  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  die Eigenwerte der  $2 \times 2$ -Matrix  $\underline{T}$  sind,

$$\begin{aligned} \det(\underline{T} - \lambda \underline{1}) & \stackrel{!}{=} 0 \\ & = \lambda^2 - 2\lambda e^g \cosh h + e^{2g} - e^{-2g} \end{aligned}$$

$$\leadsto \lambda_{1,2} = e^g \left( \cosh h \pm \sqrt{\sinh^2 h + e^{-4g}} \right)$$

Im td. Limit trägt nur der größte Eigenwert bei,

$$Z_k = \lambda_1^N \left( 1 + o(e^{-N}) \right)$$

Die freie Energie wird

$$F(T, B) = -kTN \ln \lambda_1$$

Explizit im feldfreien Fall  $B=0$ :

$$F(T) = -kTN \ln \left( 2 \cosh \left( \frac{J}{kT} \right) \right)$$

Für  $T \rightarrow 0$  und  $B \neq 0$  erhält man

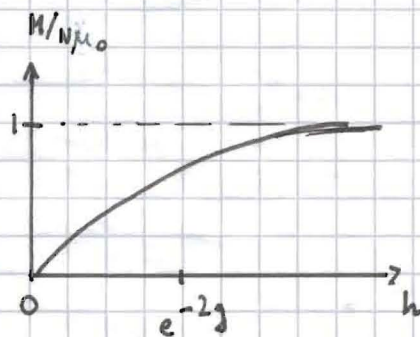
$$J > 0: \quad F \rightarrow -NJ - N \mu_0 B \quad (\text{ferromagnetisch ausgerichtet})$$

$$J < 0: \quad F \rightarrow -N|J| \quad (\text{antiferromagnetisch ausgerichtet})$$

(und  $|J| > \gamma B/4$ ) ( $\Rightarrow$  Neel-Zustand  $T \downarrow T_L$ )

Die Magnetisierung ist allgemein

$$M(T, B) = - \frac{\partial F}{\partial B} = N \mu_0 \frac{\sinh h}{\sqrt{\sinh^2 h + e^{-4g}}}$$



Für jedes endliche  $T$  ist  $M(B \rightarrow 0)$  Null,

damit gibt es keine spontan geordnete

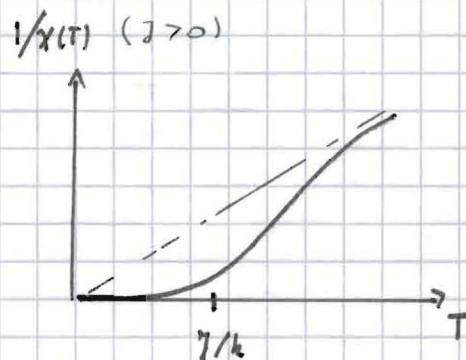
Phase bei endlicher Temperatur im 1d

Ising-Modell! (Für  $T=0$  existiert spontane

Ordnung, d.h. die Grenzwerte  $T \rightarrow 0$  und  $B \rightarrow 0$  kommutieren nicht.)

Die Suszeptibilität ist

$$\chi(T) = \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_{B=0} = \frac{N \mu_0^2}{kT} e^{2J/kT}$$



Es ist interessant, Spin-Korrelationsfunktionen zu betrachten:

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \frac{1}{Z_N} \sum_{\{\sigma_i\}} \sigma_i \sigma_j e^{-H/kT}$$

Für  $B=0$  können diese Ausdrücke leicht mittels Transfermatrizen ausgerechnet werden; man erhält:

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \left( \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^{|j-i|} = e^{-|j-i|/\xi} \times \begin{cases} 1 & j > 0 \\ (-1)^{|j-i|} & j < 0 \end{cases}$$

wobei  $\lambda_1 = 2 \cosh g$ ,  $\lambda_2 = 2 \sinh g$  die Eigenwerte der Transfermatrix und  $\xi$  die Korrelationslänge ist:

$$\xi^{-1} = \ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \ln \coth \frac{|g|}{kT} > 0 \quad (T > 0)$$

Für  $T \rightarrow 0$  ist  $\xi = \frac{1}{4} e^{|g|/kT} \rightarrow \infty$ .

Warum tritt für endliche Temp. im 1d-Ising-Modell keine spontane Ordnung auf? Für  $J > 0$  ist  $\uparrow\uparrow\uparrow$  sicher der Zustand mit niedrigster Energie. Aber: Entropie !! ( $F = U - TS$ ).

Ein sog. Domänenwand  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  kostet Energie  $2J$ ; da sie an  $N$  Stellen liegen kann, ist der Entropiegewinn  $k \ln N$ .

D.h. das Einführen einer Domänenwand in den geordneten Zustand ändert die freie Energie um  $\Delta F = 2J - kT \ln N$ ,

d.h. für  $N \rightarrow \infty$  divergiert für jedes  $T > 0$  die Anzahl der Dom.wände.

In zwei und mehr Dimensionen existiert dagegen spontane Ordnung bei  $T > 0$ .

5.8. Ising-Modell in 2d (Quadrattgitter)

Onsager 1944, siehe Huang Bd III

B=0:

$$F(T) = -NkT \left[ \ln(2 \cosh 2\beta J) + \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi} d\phi \ln \left[ \frac{1}{2} \left( 1 + \sqrt{1 - x^2 \sin^2 \phi} \right) \right] \right]$$

$$x = \frac{2 \sinh 2\beta J}{\cosh^2 2\beta J}$$

Diskussion:

- $x=1$  kritischer Punkt  $kT_c = 2.27 |J|$
- $F = a + b (T-T_c)^2 \ln |T-T_c|$ ,  $C_v$  hat log. Singularität
- $M \sim (T_c - T)^\beta$ ,  $\beta = 1/8$
- $\chi \sim |T-T_c|^{-\gamma}$ ,  $\gamma = 7/4$  ( $\gamma > 0$ )