
Thermodynamik und Statistische Physik

Matthias Vojta

Institut für Theoretische Physik

TU Dresden, WS 2012/13

1 Thermodynamik

Nullter Hauptsatz

Für jedes thermodynamische System existiert eine intensive Zustandsgröße Temperatur T .

Erster Hauptsatz

Für jedes thermodynamische System existiert eine extensive Zustandsgröße Energie U , deren Änderung gegeben ist durch:

$$dU = \delta Q - \delta W + \mu dN \quad (1)$$

wobei die vom System aufgenommene Wärmemenge δQ und die verrichtete Arbeit δW Prozessgrößen sind.

Zweiter Hauptsatz

Für jedes thermodynamische System existiert eine extensive Zustandgröße Entropie S . Für reversible Zustandsänderungen gilt:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}. \quad (2)$$

Für reale, d.h. irreversible, Prozesse gilt:

$$dS > \frac{\delta Q}{T}. \quad (3)$$

Dritter Hauptsatz

Die Entropie jedes abgeschlossenen homogenen thermodynamischen Systems geht für $T \rightarrow 0$ gegen eine universelle Konstante pro Mol, die Null gesetzt werden kann,

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T)/N = 0 \quad (4)$$

Thermodynamische Fundamentalbeziehung

Aus den Hauptsätzen und der Extensivität von S folgt

$$TS = U + PV - \mu N \quad (5)$$

Thermodynamische Potentiale

Unter einem thermodynamischen Potential versteht man eine extensive Zustandsgröße in Abhängigkeit ihrer natürlichen Variablen, so dass aus ihr durch Differentiation alle thermodynamischen Größen eines Systems gewonnen werden können. Verschiedene Potentiale sind durch Legendre-Transformation miteinander verknüpft.

- Innere Energie:

$$U(S, V, N) = TS - PV + \mu N \quad (6)$$

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad (7)$$

- (Helmholtzsche) Freie Energie:

$$F(T, V, N) = U - TS = -PV + \mu N \quad (8)$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (9)$$

- Enthalpie:

$$H(S, P, N) = U + PV = TS + \mu N \quad (10)$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN \quad (11)$$

- Freie Enthalpie (Gibbssche freie Energie):

$$G(T, P, N) = U - TS + PV = \mu N \quad (12)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \quad (13)$$

- Großes (großkanonisches) Potential:

$$\Omega(T, V, \mu) = U - TS - \mu N = -PV \quad (14)$$

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu \quad (15)$$

Für festgehaltene natürliche Variablen nimmt das jeweilige Potential im thermodynamischen Gleichgewicht seinen Minimalwert an.

Thermodynamische Response-Funktionen

Die (lineare) Antwort eines thermodynamischen Systems auf zeitunabhängige "thermodynamische Kräfte" wird durch Ableitungen der thermodynamischen Potentiale beschrieben. In allen Fällen muss angegeben werden, welche äußeren Variablen festgehalten werden.

- Wärmekapazität:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = T \frac{\partial S}{\partial T} \quad (16)$$

- Kompressibilität:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \quad (17)$$

- Thermische Ausdehnung:

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \quad (18)$$

- Magnetische Suszeptibilität:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} \quad (19)$$

Beziehungen zwischen den Response-Funktionen folgen u.a. aus Maxwell-Relationen.

2 Wahrscheinlichkeitstheorie

Stochastische Prozesse werden durch Wahrscheinlichkeitsverteilungen bzw. Wahrscheinlichkeitsdichten (als Funktionen von stochastischen Variablen) beschrieben. Diese lassen sich durch Momente bzw. Kumulanten charakterisieren.

Für Prozesse mit mehreren stochastischen Variablen bedeutet statische Unabhängigkeit (der Variablen), dass die Verteilungsfunktion faktorisiert.

3 Statistische Physik von Gleichgewichtssystemen

Gibbssches Ensemble

Zur Bildung von Mittelwerten betrachtet man ein Ensemble identischer Systeme, die sich durch ihre Anfangsbedingungen unterscheiden, aber identischen globalen Randbedingungen (z.B. vorgegebener Energie oder Temperatur) unterliegen.

Klassische Statistik: Phasenraumstatistik

Eine klassisches System ist i.a. durch eine Hamilton-Funktion beschrieben. Für feste Zeit t ist sein Zustand gegeben durch einen Punkt im $6N$ -dimensionalen Phasenraum, wobei N die Anzahl der Teilchen ist. Ein Gibbssches Ensemble ist charakterisiert durch die Wahrscheinlichkeitsdichte $f(q_i, p_i, t)$ im Phasenraum.

Mittelwerte von Observablen werden berechnet als Phasenraummittel (Scharmittel):

$$\langle A \rangle(t) = \frac{\int d^n q d^n p f(q, p, t) A(q, p)}{\int d^n p d^n q f(q, p, t)}. \quad (20)$$

Die Zeitentwicklung von f folgt der Liouville-Gleichung:

$$\frac{d}{dt} f(q, p, t) = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \text{grad} \right) f = \frac{\partial f}{\partial t} + \{H, f\} = 0 \quad (21)$$

die sich aus den Hamiltonschen Gleichungen ergibt. Hierbei bezeichnet $\{H, f\}$ die Poisson-Klammer und \vec{v} die Geschwindigkeit im Phasenraum.

Für ein einzelnes System kann man ein Zeitmittel entlang der Phasenraumtrajektorie bilden,

$$\bar{A}^t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt A(q(t), p(t)) \quad (22)$$

In sogenannten *ergodischen* Systemen kommt das System jedem Punkte im Phasenraum (der mit den Erhaltungssätzen verträglich ist) im Verlauf der Zeit beliebig nahe. Dann folgt die **Ergoden-Hypothese**:

$$\langle A \rangle = \bar{A}^t \quad [\text{Zeitmittel} = \text{Scharmittel}]$$

Quantenstatistik: Hilbert-Raum-Statistik

Ein quantenmechanisches System ist i.a. durch einen Hamilton-Operator \hat{H} beschrieben. Der Zustand des Systems ist gegeben durch den Zustandsoperator (bzw. Dichtematrix) $\hat{\rho}$. In einer Diagonalebasis hat $\hat{\rho}$ die Gestalt

$$\hat{\rho} = \sum_{\alpha} W_{\alpha} |\psi_{\alpha}\rangle \langle \psi_{\alpha}| \quad (23)$$

und beschreibt ein Gibbssches Ensemble aus Quantensystemen, von denen sich jedes Einzelsystem mit Wahrscheinlichkeit W_{α} im Zustand $|\psi_{\alpha}\rangle$ befindet.

Mittelwerte von Observablen sind jetzt quantenstatistische Mittelwerte:

$$\langle \hat{O} \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{O}) = \sum_{\alpha} W_{\alpha} \langle \psi_{\alpha} | \hat{O} | \psi_{\alpha} \rangle$$

Allgemeine Eigenschaften von $\hat{\rho}$:

$$\text{Sp}(\hat{\rho}) = 1, \quad \hat{\rho} = \hat{\rho}^{\dagger}, \quad \langle \psi | \hat{\rho} | \psi \rangle \geq 0 \quad \forall | \psi \rangle \quad (24)$$

Im allgemeinen gilt $\hat{\rho}^2 \neq \hat{\rho}$. Für $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$ liegt ein reiner Zustand vor.

Die Zeitentwicklung von $\hat{\rho}$ folgt der von-Neumann-Gleichung:

$$i\hbar \partial_t \hat{\rho}(t) = \left[\hat{H}, \hat{\rho}(t) \right] \quad (25)$$

Entropie

Als Entropie eines quantenstatistischen Systems wird definiert:

$$S = -k \text{Sp}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \geq 0 \quad (26)$$

S wird maximal für die Dichtematrix $\hat{\rho}^{th}$, die den thermodynamischen Gleichgewichtszustand unter den gegebenen Nebenbedingungen beschreibt; S ist dann gleich der thermodynamischen Entropie. k ist die Boltzmann-Konstante,

$$k := k_B \equiv 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \quad (27)$$

In einem reinen Zustand gilt wegen $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$: $S = 0$.

Interessanterweise kann die durch

$$S = -k \sum_{\mu} W_{\mu} \ln W_{\mu}$$

definierte Entropie einer Wahrscheinlichkeitsverteilung W_{μ} als *Maß für die Unbestimmtheit* aufgefasst werden.

Mikrokanonische Gesamtheit

Die (Gibbssche) Gesamtheit abgeschlossener Systeme wird als mikrokanonisch bezeichnet. Jedes System der Gesamtheit ist gekennzeichnet durch Energieerhaltung $E = \text{const}$, sowie $V = \text{const}$, $N = \text{const}$.

Es folgt, daß alle Wahrscheinlichkeiten W_n aus $\hat{\rho} = \sum W_n |n\rangle \langle n|$ mit $E_n \neq E$ verschwinden. Aus dem Prinzip der maximalen Entropie folgt:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Omega(E)} \Delta(\hat{H} - E) \quad \text{mit} \quad \Delta(E_n - E) = \begin{cases} 1 & \text{für } E_n = E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (28)$$

und mit $\Omega(E) = \text{Sp}(\Delta(E_n - E)) = \text{Zahl der Zustände mit Energie } E^1$.

$$\Rightarrow S = k \ln \Omega(E) \quad (29)$$

Daraus folgt, daß man S als thermodynamisches Potential auffassen kann mit $E, V, N = \text{const} \Rightarrow S = S(E, V, N)$.

Kanonische Gesamtheit

Die (Gibbssche) Gesamtheit aller Systeme, die an ein Wärmebad fester Temperatur T gekoppelt sind, heißt kanonische Gesamtheit. Das Wärmebad bestimmt den Mittelwert der Energie, $\langle E \rangle = U = \text{const}$, außerdem ist $V = \text{const}$ und $N = \text{const}$.

Das Maximum der Entropie unter den Nebenbedingungen

$$\text{Sp}(\hat{\rho}) = 1 \quad ; \quad \text{Sp}(\hat{\rho}\hat{H}) = \langle E \rangle = U$$

liefert

$$\hat{\rho}_K = \frac{1}{Z_K} e^{-\beta\hat{H}} \quad (30)$$

$$Z_K = \text{Sp}(e^{-\beta\hat{H}}) \quad (31)$$

Der Anschluss an die Thermodynamik liefert

$$\beta = \frac{1}{k_B T} . \quad (32)$$

Thermodynamische Funktionen ergeben sich aus der freien Energie F wie folgt:

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z_K(T, V, N)$$

$$U(T, V, N) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_K = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_K$$

$$S(T, V, N) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N} = k_B \ln Z_K + k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_K$$

$$P(T, V, N) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N} = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_K$$

¹ $\Omega(E)$ wird manchmal auch als mikrokanonische Zustandssumme bezeichnet.

(Die Volumenabhängigkeit in Z_K kommt von der Volumenabhängigkeit der Energieeigenwerte des Systems, siehe später)

$$\mu(T, V, N) = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = -k_B T \frac{\partial}{\partial N} \ln Z_K$$

$$\begin{aligned} G(T, V, N) &= F + PV = H - TS \\ &= -k_B T \ln Z_K + k_B T V \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_K \end{aligned}$$

Großkanonische Gesamtheit

Die (Gibbssche) Gesamtheit aller Systeme, die sowohl an ein Wärme- als auch an ein Teilchenbad gekoppelt sind, wird als großkanonisch bezeichnet. Das Wärmebad bestimmt wiederum T und damit $U = \langle E \rangle$; das Teilchenbad bestimmt das chemische Potential μ und damit die mittlere (!) Teilchenzahl $\langle N \rangle$; außerdem ist $V = \text{const.}$

Das Maximum der Entropie unter den Nebenbedingungen

$$\text{Sp}(\hat{\rho}) = 1 \quad ; \quad \text{Sp}(\hat{\rho}\hat{H}) = \langle E \rangle = U \quad ; \quad \text{Sp}(\hat{\rho}\hat{N}) = \langle N \rangle = N \quad ,$$

liefert nun:

$$\hat{\rho}_G = \frac{1}{Z_G} e^{\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})} \quad (33)$$

$$Z_G = \text{Sp} \left(e^{\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})} \right) \quad (34)$$

$$(35)$$

Der Zusammenhang mit der kanonischen Zustandssumme ist

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} Z_K^{(N)} e^{\frac{\mu N}{k_B T}} \quad .$$

\Rightarrow Das gilt nur für $[\hat{N}, \hat{H}] = 0$, was allerdings “fast immer“ erfüllt ist!
 $\exp(\beta\mu)$ wird auch als Fugazität bezeichnet.

Thermodynamische Funktionen ergeben sich aus dem großkanonischen Potential Ω wie

folgt:

$$\begin{aligned}
 \Omega(T, V, \mu) &= -k_B T \ln Z_G = U - TS - \mu N = -PV \\
 U(T, V, \mu) &= k_B T \left(T \frac{\partial}{\partial T} + \mu \frac{\partial}{\partial \mu} \right) \ln Z_G \\
 S(T, V, \mu) &= - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} = k_B \ln Z_G + k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_G \\
 P(T, V, \mu) &= - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_G = -\frac{\Omega}{V} \\
 N(T, V, \mu) &= - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_G
 \end{aligned}$$

Für die Kompressibilität gilt:

$$\begin{aligned}
 \frac{N^2}{V} \kappa_T &= \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T, V} = - \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} \right)_{T, V} \\
 &= \frac{1}{k_B T} \left\langle (\hat{N} - \langle \hat{N} \rangle)^2 \right\rangle \geq 0
 \end{aligned}$$

Damit gilt für Energie- und Teilchenzahlfluktuationen:

$$\begin{aligned}
 (\Delta E)^2 &= \left\langle (\hat{H} - \langle \hat{H} \rangle)^2 \right\rangle = k_B T^2 c_V \\
 (\Delta N)^2 &= \left\langle (\hat{N} - \langle \hat{N} \rangle)^2 \right\rangle = k_B T \frac{N^2}{V} \kappa_T
 \end{aligned}$$

$$\text{Es folgt } \frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad , \quad \frac{\Delta N}{\langle N \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad ,$$

d.h. im thermodynamischen Limes ($N \rightarrow \infty$) verschwinden die relativen Fluktuationen.

⇒ Die verschiedenen thermodynamischen Ensembles sind für große N äquivalent.

4 Ideale Systeme

Ideale Systeme sind Systeme nicht-wechselwirkender Teilchen im thermodynamischen Gleichgewicht. (Achtung: Damit ein Gleichgewichtszustand erreicht werden kann, muss eine schwache Rest-Wechselwirkung existieren!)

Zwei-Niveau-System

Wir betrachten ein System aus N ortsfesten (unterscheidbaren) Spins $s = \frac{1}{2}$ im Magnetfeld \vec{B} (allgemein: Zwei-Niveau-Systeme). Das System besitzt 2^N Spinkonfigurationen (Mikrozustände). Das gesamte magnetische Moment ist

$$M = \mu_0 \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad , \quad \sigma_i = \pm 1 \quad , \quad \mu_0 = \text{Moment eines Spins.}$$

Ein Zustand mit gegebenem magnetischen Moment $m\mu_0$, d.h. $\frac{1}{2}(N+m)$ Spins \uparrow und $\frac{1}{2}(N-m)$ Spins \downarrow , wird als Makrozustand bezeichnet; ein Makrozustand wird i.a. durch viele Mikrozustände realisiert.

Für die Energie gilt:

$$E = -MB = -m\mu_0 B = -\mu_0 B \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (m = -N, \dots, N) .$$

Abgeschlossenes System (mikrokanonisch): Energie E (und damit Makrozustand) fest.
Anzahl der Mikrozustände:

$$\Omega(N, m) = \binom{N}{\frac{1}{2}(N+m)} = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \left(\frac{N-m}{2}\right)!}$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt für die Wahrscheinlichkeiten der möglichen Mikrozustände

$$W_N = \frac{1}{\Omega(N, m)} = \text{const.}$$

Mittelwert eines Spins:

$$\langle \sigma_1 \rangle = \frac{1}{\Omega(N, m)} (N(\sigma_1 = +1) - N(\sigma_1 = -1)) ,$$

wobei $N(\sigma_1 = \pm 1)$ die Anzahl der Mikrozustände mit $\sigma_1 = \pm 1$ bezeichnet. Es gilt

$$N(\sigma_1 = \pm 1) = \Omega(N-1, m \mp 1)$$

und damit

$$\langle \sigma_1 \rangle = \frac{\Omega(N-1, m-1) - \Omega(N-1, m+1)}{\Omega(N, m)} = \frac{m}{N} .$$

System im Wärmebad (kanonisch): Dichteoperator

$$\hat{\rho}_K = \sum_n W_n |n\rangle\langle n| ,$$

wobei $|n\rangle$ die Zustände $|n\rangle = |\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N\rangle$ sind. Es folgt:

$$W_N = \frac{1}{Z_K} \exp\left(\frac{-E_N}{k_B T}\right) = \frac{1}{Z_K} \exp\left(\frac{\mu_0 B}{k_B T} \sum_{i=1}^N \sigma_i\right)$$

$$Z_K = (Z_1)^N, \quad Z_1 = \sum_{\sigma=\pm 1} \exp\left(\frac{\mu_0 B}{k_B T} \sigma\right) = 2 \cosh\left(\frac{\mu_0 B}{k_B T}\right)$$

Beachte: $Z_K = (Z_1)^N$ gilt für generell wechselwirkungsfreie, unterscheidbare Objekte.

Thermodynamik: In der mikrokanonischen Gesamtheit erhält man die Entropie

$$S(E) = k_B \ln \Omega(N, m) = -k_B \left(\frac{N+m}{2} \ln\left(\frac{N+m}{2N}\right) + \frac{N-m}{2} \ln\left(\frac{N-m}{2N}\right) \right)$$

mit $E = -m \mu_0 B$ und $-N < m < N$.

Nun folgt aus $dU = T dS$:

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T} \begin{cases} > 0 & \text{für } E < 0 \\ < 0 & \text{für } E > 0 \end{cases} \quad (!)$$

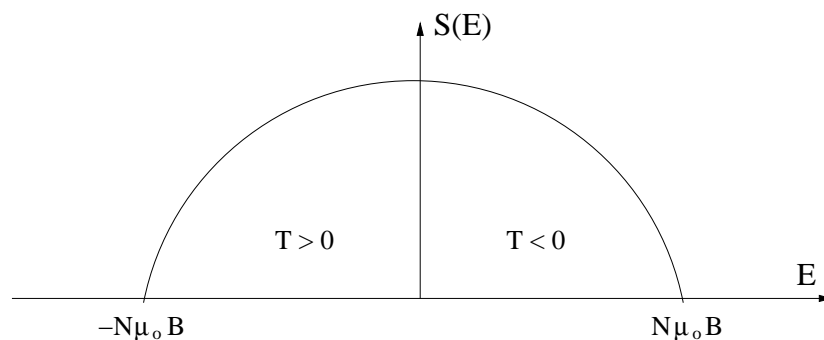


Abbildung 1: $S(E)$ für ein System wechselwirkungsfreier Spins im Magnetfeld

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{-\mu_0 B} \frac{\partial S}{\partial m} = \frac{k_B}{2\mu_0 B} \ln\left(\frac{1 - \frac{m}{N}}{1 + \frac{m}{N}}\right) = \frac{k}{2\mu_0 B} \ln\left(\frac{1 - \frac{E}{\mu_0 B}}{1 + \frac{E}{\mu_0 B}}\right) = \begin{cases} > 0 & \text{für } E < 0, \\ < 0 & \text{für } E > 0. \end{cases}$$

In der kanonischen Gesamtheit ergibt sich für gegebenes T :

$$E = -N \mu_0 B \langle \sigma_1 \rangle = -N \mu_0 B \tanh\left(\frac{\mu_0 B}{k_B T}\right),$$

in Übereinstimmung mit dem mikrokanonischen Resultat.

Offenbar ist es möglich (und sinnvoll!), negative thermodynamische Temperaturen einzuführen; dies bedeutet, daß höherenergetische Niveaus stärker besetzt sind als niederenergetische (Besetzungsinversion).

In der kanonischen Gesamtheit erhält man weiter die freie Energie:

$$F = -k_B T \ln Z_K = -N k_B T \ln \left(2 \cosh \frac{\mu_0 B}{k_B T} \right)$$

$$\Rightarrow S(T) = -\frac{\partial F}{\partial T} = N k_B \left[\ln \left(2 \cosh \frac{\mu_0 B}{k_B T} \right) - \frac{\mu_0 B}{k_B T} \tanh \left(\frac{\mu_0 B}{k_B T} \right) \right]$$

$$\Rightarrow S(T) = N \times \begin{cases} \frac{\mu_0 B}{T} \exp \left(-\frac{\mu_0 B}{k_B T} \right) & \text{für } k_B T \ll \mu_0 B \\ k_B \ln 2 & \text{für } k_B T \gg \mu_0 B \end{cases}$$

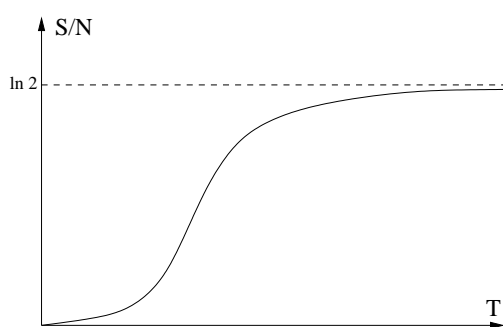


Abbildung 4.2 a: $S(T)$

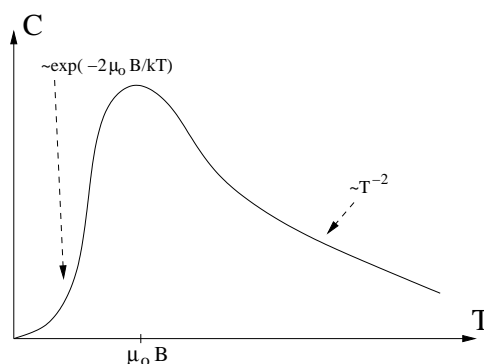


Abbildung 4.2 b: $C(T)$

für das 2-Niveau-System in der kanonischen Gesamtheit

Für die Spezifische Wärme folgt:

$$C(T) = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B = N k_B \left(\frac{\mu_0 B}{k_B T} \right)^2 \frac{1}{\cosh^2 \left(\frac{\mu_0 B}{k_B T} \right)}$$

Das charakteristische Maximum in Abbildung 4.2b wird als Schottky-Anomalie (Schottky-Peak) bezeichnet. Das exponentielle Verhalten bei tiefen Temperaturen ist eine Folge der Energielücke $\mu_0 B$, der quadratische Abfall ist charakteristisch für ein System mit nach oben beschränktem Energiespektrum:

$$C(T) = N k_B \times \begin{cases} \left(\frac{\mu_0 B}{k_B T} \right)^2 \exp \left(-\frac{\mu_0 B}{k_B T} \right) & \text{für } k_B T \ll \mu_0 B \\ \frac{1}{4} \left(\frac{\mu_0 B}{k_B T} \right)^2 & \text{für } k_B T \gg \mu_0 B \end{cases}$$

Für die Magnetisierung gilt

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B} = N_0 \mu_0 \tanh\left(\frac{\mu_0 B}{k_B T}\right) = N \mu_0 \langle \sigma_1 \rangle .$$

Die innere Energie folgt aus

$$U = F + TS = -N \mu_0 B \tanh\left(\frac{\mu_0 B}{k_B T}\right) .$$

Erweiterung auf N -Niveau-Systeme: Für ein System von N unabhängigen unterscheidbaren Teilchen, von denen jedes einen von unendlich vielen Zuständen mit Energien $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ annehmen kann, folgt also:

$$Z_K = (Z_1)^N \quad \text{mit} \quad Z_1 = \sum_i \exp\left(\frac{-\epsilon_i}{k_B T}\right)$$

Die Wahrscheinlichkeit, ein individuelles Teilchen im Zustand i zu finden, ist

$$p_i = \frac{1}{Z_i} \exp\left(\frac{-\epsilon_i}{k_B T}\right) \quad (\text{“Boltzmann-Verteilung“}) . \quad (36)$$

Falls die Teilchen ununterscheidbar sind, gilt

$$Z_K = \frac{1}{N!} (Z_1)^N .$$

Dann kann man auch ein großkanonisches Ensemble betrachten:

$$Z_G = \sum_N \frac{1}{N!} (Z_1)^N e^{\frac{N\mu}{k_B T}} = \exp Z_1 e^{\frac{\mu}{k_B T}}$$

Dann kann man schreiben unter Verwendung der Besetzungszahlen n_i der Einteilchenniveaus i :

$$Z_G = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \frac{1}{n_1! n_2! \dots} \exp\left(-\sum_i n_i \frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}\right)$$

Daraus lässt sich die mittlere Besetzungszahl eines Niveaus ableiten:

$$\langle n_i \rangle = \sum_{n_i} n_i \underbrace{\frac{1}{Z_i} \frac{1}{n_i!} \exp\left(-\frac{n_i(\epsilon_i - \mu)}{k_B T}\right)}_{\text{W}_{n_i} = \text{Wahrsch.keit, daß Niveau } i \text{ mit } n_i \text{ Teilchen besetzt ist}} \quad \text{mit} \quad Z_i = \sum_{n_i=0}^{\infty} \frac{1}{n_i!} \exp\left(-\frac{n_i(\epsilon_i - \mu)}{k_B T}\right)$$

$$\langle n_i \rangle = \exp\left(-\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}\right) \quad (37)$$

Mittlere Besetzungszahl der Einteilchen-Niveaus in der Boltzmann-Statistik
(manchmal auch "Boltzmann-Verteilung" genannt)

Quantenoszillatoren

Wir betrachten ein System aus N identischen, wechselwirkungsfreien (unterscheidbaren) eindimensionalen harmonischen Oszillatoren. Die Energieeigenwerte eines Oszillators sind:

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

Die Systemzustände sind gegeben durch $|n_1, \dots, n_N\rangle$. Die Gesamtenergie ist $E = \sum_{i=1}^N \epsilon_{n_i}$.

Damit faktorisiert die Zustandssumme für ein kanonisches Ensemble:

$$Z_K = (Z_1)^N$$

Für einen einzelnen Oszillator gilt:

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{\frac{-\hbar\omega}{2k_B T}} \cdot \left(e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right)^n = \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)} = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}$$

Thermodynamik

$$F(T) = -k_B T \ln Z_K = N k_B T \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right) + N \frac{\hbar\omega}{2}$$

$$S(T) = -\frac{\partial F}{\partial T} = N k_B \left(-\ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right) + \frac{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \right)$$

$$= \begin{cases} N k_B \ln \frac{k_B T}{\hbar\omega} & \text{für } k_B T \gg \hbar\omega & : \text{Hochtemperaturlimes} \\ N k_B \frac{\hbar\omega}{k_B T} \cdot e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} & \text{für } k_B T \ll \hbar\omega & : \text{Tieftemperaturlimes} \end{cases}$$

$$\text{Innere Energie } U = F + TS = N \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{N \hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} = N \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \langle n \rangle \right),$$

wobei $\langle n \rangle$ die mittlere Zahl von Oszillatorquanten (pro Oszillator) ist. Die mittlere Besetzungszahl $\langle n \rangle = \left(\exp \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1 \right)^{-1}$ ist gerade die Bose-Einstein-Verteilung für Systeme ohne Teilchenzahlerhaltung.

Für die Wärmekapazität gilt:

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} = N \hbar\omega \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial T} = N k_B \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)}$$

$$= \begin{cases} N k_B & \text{für } k_B T \gg \hbar\omega \\ N k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \exp \left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) & \text{für } k_B T \ll \hbar\omega \end{cases}$$

Das Hochtemperaturverhalten ist wiederum das eines klassischen Systems $C(T) \rightarrow$

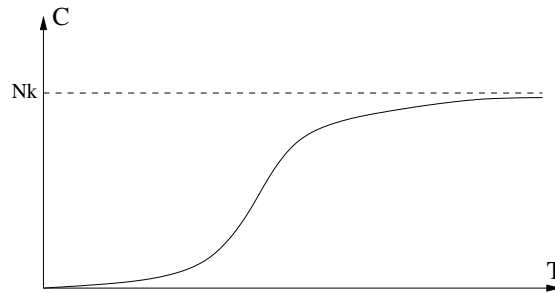


Abbildung 3: Spezifische Wärme von Quantenoszillatoren

const, insbesondere ist der sogenannte Gleichverteilungssatz erfüllt. Das Tieftemperaturverhalten ist wegen der Anregungslücke $\hbar\omega$ zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand durch den Boltzmannfaktor $\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)$ bestimmt - man nennt dies thermisch aktiviertes Verhalten.

Ideales Boltzmann-Gas

Wir betrachten ein (klassisches) ideales Gas aus N punktförmigen Teilchen im Kasten mit Volumen L^3 und der Hamilton-Funktion

$$H(q, p) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (p_{i,x}^2 + p_{i,y}^2 + p_{i,z}^2) . \quad (38)$$

Bei Verwendung periodischer Randbedingungen folgt $p_{i,x} = \frac{2\pi\hbar}{L} \cdot n_{i,x}, \dots$

In der kanonischen Gesamtheit folgt wegen der Unabhängigkeit der Teilchen

$$Z_K = \frac{1}{N!} (Z_1)^N . \quad (39)$$

($1/N!$ wegen Ununterscheidbarkeit.) Für Z_1 folgt im Limes $L \rightarrow \infty$:

$$Z_1 = \sum_{\{\vec{p}\}} \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \frac{\vec{p}^2}{2m}\right) = \frac{L^3}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \exp\left(-\frac{\vec{p}^2}{2mk_B T}\right) = Z_{1,x}^3$$

$$Z_{1,x} = \frac{L}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mk_B T}\right) =: \frac{L}{\lambda_T}$$

mit der thermischen de-Broglie-Wellenlänge

$$\lambda_T = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\lambda_T \xrightarrow{T \rightarrow 0} \infty !) \quad (40)$$

und es gilt

$$Z_K = \frac{1}{N!} \left(\frac{L}{\lambda_T} \right)^{N \cdot D} \propto T^{\frac{ND}{2}} \cdot V^N, \quad (41)$$

wobei $D = 3$ die Anzahl der Raumdimensionen ist.

Thermodynamik:

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= -Nk_B T \ln \left(\frac{eV}{N\lambda_T^D} \right); \quad V = L^D \\ S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) = Nk_B \ln \left(\frac{eV}{N\lambda_T^D} \right) + \frac{D}{2} Nk_B \\ U &= F + TS = \frac{D}{2} Nk_B T \quad (\text{kalorische Zustandsgleichung}) \\ C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = Nk_B \frac{D}{2} \quad (\text{Gleichverteilungssatz}) \\ P &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = k_B T \frac{N}{V} \quad (\text{Thermische Zustandsgleichung}) \\ \mu &= \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = -k_B T \ln \left(\frac{V}{N\lambda_T^D} \right) \end{aligned}$$

Achtung: Wenn der mittlere Teilchenabstand $a = (V/N)^{1/D}$ kleiner wird als die thermische de-Broglie-Wellenlänge, $a \ll \lambda_T$ (dies passiert bei tiefen Temperaturen!), dann wird die Entropie nach den obigen Gleichungen negativ! Dies demonstriert das Versagen der klassischen Beschreibung, d.h. die Quantisierung der Energieniveaus wird wichtig.

Es ist nützlich, das Boltzmann-Gas in der großkanonischen Gesamtheit zu betrachten:

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu N}{k_B T}} Z_K^{(N)} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(Z_1)^N}{N!} e^{\frac{\mu N}{k_B T}} = \exp \left(Z_1 e^{\frac{\mu}{k_B T}} \right)$$

Daraus folgt das großkanonische Potential:

$$\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \ln Z_G = -k_B T Z_1 e^{\frac{\mu}{k_B T}} = -k_B T \frac{V}{\lambda_T^D} e^{\frac{\mu}{k_B T}}$$

und daraus die Thermodynamik:

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \frac{V}{\lambda_T^D} e^{\frac{\mu}{k_B T}} \quad \text{bzw.} \quad \mu = -k_B T \ln \frac{V}{\langle N \rangle \lambda_T^D}$$

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} = \left(\frac{D+2}{2} k_B - \frac{\mu}{T} \right) \frac{V}{\lambda_T^D} e^{\frac{\mu}{k_B T}} = \frac{D+2}{2} k_B \langle N \rangle + k_B \langle N \rangle \ln \frac{V}{\langle N \rangle \lambda_T^D}$$

$$P = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} = \frac{k_B T \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)}{\lambda_T^D} = \langle N \rangle \frac{k_B T}{V} \quad \text{bzw.} \quad PV = \langle N \rangle k_B T$$

$$U = \Omega + TS + \mu N = \frac{D}{2} \langle N \rangle k_B T$$

In beiden Ensembles finden wir dieselben Zustandsgleichungen, $PV = NkT$ und $U = \frac{D}{2} NkT$, wobei jeweils N und E durch Mittelwerte $\langle N \rangle$ und $U = \langle E \rangle$ zu ersetzen sind (gleiches gilt für das mikrokanonische Ensemble).

Wir leiten noch die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung ab. Die Wahrscheinlichkeitsdichte der Impulsverteilung $f(\vec{p})$ (d.h. die Zahl der Teilchen mit Impuls \vec{p} im Impulsraumvolumenelement d^3p pro d^3p) ist

$$f(\vec{p}) = \frac{L^3}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{Z_1} \exp\left(-\frac{\vec{p}^2}{2mk_B T}\right) = (2\pi mk_B T)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\vec{p}^2}{2mk_B T}\right).$$

Daraus die Wahrscheinlichkeitsdichte für die Geschwindigkeitsverteilung ($\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m}$)

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m\vec{v}^2}{2k_B T}\right) \quad (\text{aus } f(\vec{p}) d^3p = f(\vec{v}) d^3v)$$

Für den Geschwindigkeitsbetrag $|\vec{v}| = v$ folgt mit $d^3v = 4\pi v^2 dv$:

$$F(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \quad (42)$$

Dies ist die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung.

Gleichverteilungssatz

Wir betrachten ein klassisches System im thermodynamischen Gleichgewicht. Für einen beliebigen Freiheitsgrad, der einen quadratischen Term additiv zur Hamiltonfunktion beiträgt,

$$\begin{aligned} H(q; p_1, \dots, p_f) &= \epsilon_1(p_1) + H'(q; p_2, \dots, p_f), \\ \epsilon_1(p_1) &= \alpha p_1^2, \end{aligned}$$

folgt:

$$\langle \epsilon_1 \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (43)$$

Quantenstatistiken idealer Gase

Wir betrachten ein System aus N identischen nichtwechselwirkenden quantenmechanischen Teilchen, beschrieben durch den Hamiltonoperator

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

wobei $j = (\vec{r}_j, \sigma_j)$ für die Orts- und Spinvariable eines Teilchens steht. Der Einteilchen-Hamiltonoperator h besitze (Einteilchen-) Eigenzustände

$$h|\lambda\rangle = \varepsilon_\lambda |\lambda\rangle .$$

Der Hilbertraum des N -Teilchen-Systems lässt sich aus Zustandsvektoren aufbauen, die ein direktes Produkt von Einteilchenzuständen sind,

$$\Phi^P(1, \dots, N) = \varphi_{\lambda_1}(1) \varphi_{\lambda_2}(2) \cdots \varphi_{\lambda_N}(N) ,$$

wobei $\varphi_\lambda(j) = \langle j|\lambda\rangle$ die Einteilchenwellenfunktion in der Ortsdarstellung bezeichnet. Die Ununterscheidbarkeit der Teilchen erfordert, dass sich beobachtbare Eigenschaften eines quantenmechanischen Zustands bei Vertauschung zweier Teilchen nicht ändern dürfen.

In $D=3$ Dimensionen ergeben sich zwei Klassen von Vielteilchenzuständen.

Bosonen besitzen Wellenfunktionen, die symmetrisch unter Teilchenaustausch sind. Diese können durch Summation über alle Permutationen erzeugt werden:

$$|\Phi_s\rangle = K_s \sum_{P^{(P)}} \hat{P}^{(P)} |\Phi\rangle \quad (K_s : \text{Normierung}) ,$$

In $|\Phi_s\rangle$ steckt nicht mehr die Information, welches Teilchen in welchem Einteilchenzustand φ_λ vorkommt, sondern nur, wie oft jeder Einteilchenzustand besetzt ist. D.h. $|\Phi_s\rangle$ ist eindeutig charakterisiert durch die Besetzungszahlen n_λ und die Angabe der Symmetrie (s):

$$|\Phi_s\rangle = |n_1 n_2 \dots\rangle_s = |\{n_\lambda\}\rangle_s$$

Die $|\{n_\lambda\}\rangle$ bilden ein vollständiges orthonormales Basissystem im Hilbertraum der Bosonensysteme mit beliebiger Teilchenzahl (Fock-Raum).

Die Zustände $|\{n_\lambda\}\rangle$ sind Eigenzustände des Teilchenzahloperators \hat{N} ,

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

für Bosonen sind die $n_\lambda = 0, 1, 2, \dots$ beliebig.

Für nichtwechselwirkende Systeme und eine Einteilchenbasis φ_λ aus Eigenzuständen des Einteilchen-Hamilton-Operators sind die $|\{n_\lambda\}\rangle$ auch Energieeigenzustände:

$$\hat{H}|\{n_\lambda\}\rangle = \sum_\lambda n_\lambda \varepsilon_\lambda |\{n_\lambda\}\rangle$$

Fermionen besitzen total antisymmetrische Zustände:

$$|\Phi_a\rangle = K_a \sum_{P^{(P)}} (-1)^P \hat{P}^{(P)} |\Phi\rangle$$

Für Fermionen sind nur $n_\lambda = 0, 1$ zulässig (Pauli-Prinzip).

Die Zustandssumme nichtwechselwirkender Bosonen oder Fermionen mit

$$\hat{H} = \sum h(j) \quad , \quad h|\lambda\rangle = \varepsilon_\lambda |\lambda\rangle .$$

im großkanonischen Ensemble faktorisiert:

$$Z_G = \sum_N \sum_{\substack{n_\lambda \\ \sum n_\lambda = N}} \exp(-\beta(E - \mu N)) = \sum_{\lambda_1} \sum_{\lambda_2} \dots \exp(-\beta n_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)) = \prod_{\lambda} Z_\lambda$$

mit

$$Z_\lambda = \sum_{n_\lambda} \exp\left(-n_\lambda \frac{\varepsilon_\lambda - \mu}{k_B T}\right) .$$

Für Bosonen gilt:

$$Z_\lambda^B = \sum_{n_\lambda=0}^{\infty} \exp(-\beta n_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)) = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} + (e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)})^2 + \dots = \frac{1}{1 - \exp(-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu))}$$

Für Fermionen gilt:

$$Z_\lambda^F = \sum_{n_\lambda=0,1} \exp(-\beta n_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)) = 1 + \exp(-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu))$$

Die mittleren Besetzungszahlen der Einteilchenniveaus ergeben für Bosonen die **Bose-Einstein-Verteilung**,

$$\langle n_\lambda \rangle^B = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} - 1} \equiv n_B(\varepsilon_\lambda - \mu) \quad (44)$$

und für Fermionen die **Fermi-Dirac-Verteilung**

$$\langle n_\lambda \rangle^F = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} + 1} \equiv n_F(\varepsilon_\lambda - \mu) . \quad (45)$$

Für Bosonen mit $\varepsilon_\lambda \geq 0$ muss wegen $\langle n_\lambda \rangle \geq 0$ notwendig $\mu \leq 0$ gelten!

Für hohe Energien ε_λ gilt in beiden Fällen $\langle n_\lambda \rangle \approx \exp(-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu))$, dies ist wiederum die Maxwell-Boltzmann-Verteilung.

(Dies gilt auch im Hochtemperatur-Limes wegen $\mu/kT \gg 1$, siehe später.)

Ideales Fermi-Gas

Wir betrachten ein Gas nichtwechselwirkender Fermionen im Kontakt mit einem Wärme- und Teilchenreservoir. Die großkanonische Zustandssumme ist

$$Z_G = \text{Sp} \left(e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})} \right) = \prod_{\lambda} [1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)}]$$

Die Thermodynamik folgt aus dem großkanonischen Potential:

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu) &= -k_B T \ln Z_G = -k_B T \sum_{\lambda} \ln \left(1 + e^{-\frac{\varepsilon_{\lambda} - \mu}{k_B T}} \right) \\ N = \langle N \rangle &= -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \sum_{\lambda} n_F(\varepsilon_{\lambda} - \mu) \\ S &= -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = -\frac{\Omega}{T} + \sum_{\lambda} \frac{\varepsilon_{\lambda} - \mu}{T} n_F(\varepsilon_{\lambda} - \mu) \\ P &= -\frac{\partial \Omega}{\partial V} = -\frac{\Omega}{V} \quad (\text{es war } \Omega = -PV) \end{aligned}$$

Grenzfall $T = 0$

$$n_{\lambda} = \begin{cases} 1 & \text{für } \varepsilon_{\lambda} < \mu \quad (\text{besetzt}) \\ 0 & \text{für } \varepsilon_{\lambda} > \mu \quad (\text{leer}) \end{cases}$$

Dann ist:

$$\Omega = \sum_{\lambda} (\varepsilon_{\lambda} - \mu) \theta(\mu - \varepsilon_{\lambda}),$$

dies ist (natürlich) die Grundzustandsenergie (bezogen auf μ).

Man definiert die Fermi-Energie $\varepsilon_F := \mu(T = 0)$.

Achtung: Für festes $\langle N \rangle$ ist $\mu(T)$ temperaturabhängig, ε_F ist konstant (per Definition). In Metallen ist typischerweise $\varepsilon_F \simeq 5 \dots 10$ eV. Dies definiert die Fermi-Temperatur nach $\varepsilon_F = k_B T_F \longrightarrow T_F \sim 10^5 K$ (!).

Tiefemperaturbereich $k_B T \ll \varepsilon_F$

Die scharfe Fermikante ($T = 0$) wird für $T > 0$ auf einer Skala $k_B T$ verbreitert. Die Ableitung

$$-\frac{\partial n_F(\varepsilon_{\lambda} - \mu)}{\partial \varepsilon_{\lambda}} = \frac{1}{4k_B T \cosh^2 \left(\frac{\varepsilon_{\lambda} - \mu}{2k_B T} \right)}$$

bildet ein scharfes Maximum bei $\varepsilon_{\lambda} = \mu$.

Dies erlaubt, die thermodynamischen Eigenschaften im Bereich $k_B T \ll \varepsilon_F \Leftrightarrow T \ll T_F$

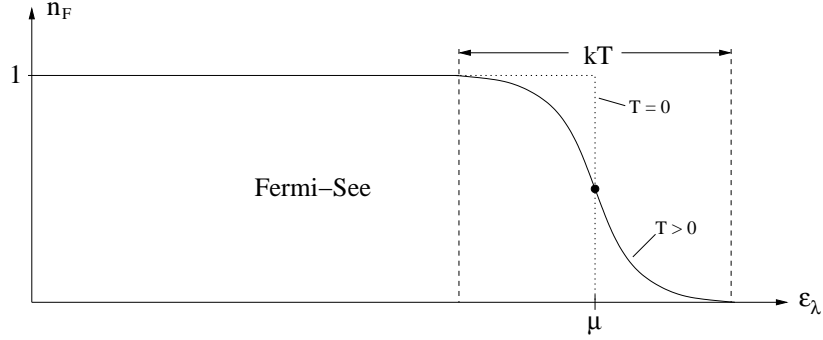


Abbildung 4: Fermi-Verteilung n_F

(sog. entartetes Fermigas) durch eine Tieftemperaturentwicklung berechnen. Ausgangspunkt ist

$$\Omega = -k_B T V (2s + 1) \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon D(\varepsilon) \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}]$$

mit der Zustandsdichte (s ist der Spin der Fermionen)

$$D(\varepsilon) = \frac{1}{V(2s + 1)} \sum_{\lambda} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\lambda}). \quad (46)$$

Die Sommerfeld-Entwicklung liefert:

$$\frac{\Omega}{V} = (2s + 1) \left[-b(\mu) - \frac{\pi^2}{6} D(\mu)(k_B T)^2 + \mathcal{O}((k_B T)^4) \right] = -P \quad (47)$$

Die thermodynamischen Größen ergeben sich zu:

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

$$\text{mit} \quad \frac{\partial b}{\partial \mu} = a(\mu) = a(\varepsilon_F) + (\mu - \varepsilon_F) a'(\varepsilon_F) + \dots,$$

$$a(\varepsilon_F) = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon' D(\varepsilon') = \frac{N(T=0)}{V(2s+1)}, \quad a'(\varepsilon_F) = D(\varepsilon)$$

$$\text{Chemisches Potential} \quad \mu(T) = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6} \frac{1}{D(\varepsilon_F)} \left(\frac{\partial D(\varepsilon_F)}{\partial \varepsilon_F} \right) (k_B T)^2 + \mathcal{O}(k_B T)^4$$

$$\text{Entropie} \quad S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = (2s + 1) V \frac{\pi^2}{3} D(\varepsilon_F) k_B^2 T + \dots$$

$$\text{Spez. Wärme} \quad C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = S + \dots$$

$$\text{Kompressibilität} \quad \kappa_T = \frac{1}{n^2} \left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_T = \frac{1}{n^2} (2s + 1) D(\varepsilon_F) + \mathcal{O}(T^2)$$

$$\text{Suszeptibilität} \quad \chi_{\text{Pauli}} = \frac{1}{V} \frac{\partial M}{\partial B} = 2 \mu_0^2 D(\varepsilon_F) + \mathcal{O}(T^2)$$

Bemerkungen zu $S(T)$ und $C_V(T)$

1. $S(T) \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$ in Übereinstimmung mit dem 3.Hauptsatz.
2. $C_V = \gamma T$ mit $\gamma \propto D(\varepsilon_F)$ - dies ist der dominierende Beitrag zur Wärmekapazität von Metallen bei tiefen Temperaturen!
3. Lineare Abhängigkeit $S \propto T$, $C_V \propto T$ für tiefe Temperaturen ist Folge der endlichen Zustandsdichte an der Fermi-Kante, $D(\varepsilon_F) > 0$, d.h. es existieren Anregungen mit beliebig kleiner Anregungsenergie.
(Dies gilt nicht in Isolatoren, Supraleitern, Halbleitern, Semimetallen, ...)

Offensichtlich sind viele Tieftemperatur-Eigenschaften des Fermi-Gases nur durch die Zustandsdichte an der Fermi-Kante, $D(\varepsilon_F)$, bestimmt.

Zustandsdichte für freie nichtrelativistische Teilchen mit periodischen Randbedingungen in einem Kasten mit Volumen $V = L^D$. Die Eigenzustände sind ebene Wellen mit Impulseeigenwerten

$$p_i = \frac{2\pi\hbar}{L} n_i \quad , \quad \vec{p} = (p_x, p_y, p_z) \quad \text{für } D = 3 \quad , \quad n_i \text{ ganzzahlig.}$$

Die Einteilchenzustände λ besitzen Quantenzahlen $\vec{p}\sigma$ ($\sigma = \text{Spin}$) mit Energien:

$$\varepsilon_\lambda = \varepsilon_{\vec{p}\sigma} = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(\frac{2\pi\hbar}{L} \right)^2 \sum_{i=1}^D n_i^2$$

Die Zustandsdichte $D(\varepsilon)$ pro Spinrichtung ist dann

$$\begin{aligned} D(\varepsilon) &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{p}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{p}}) = \frac{1}{V} \frac{V}{(2\pi\hbar)^D} \int d^D p \delta(\varepsilon - \varepsilon_p) \\ &= \frac{\Omega_D}{(2\pi\hbar)^D} \int_0^\infty dp p^{D-1} \delta(\varepsilon - \varepsilon_p) = \frac{\Omega_D}{(2\pi\hbar)^D} m \left(\underbrace{\sqrt{2m\varepsilon}}_{p(\varepsilon)} \right)^{D-2} , \end{aligned}$$

dabei ist Ω_D die Oberfläche der Einheitskugel in D Dimensionen.

Wir definieren den Fermi-Impuls p_F :

$$p_F := p(\varepsilon_F) = \sqrt{2m\varepsilon_F} =: \hbar k_F \quad (k_F : \text{Fermi-Wellenzahl}) \quad (48)$$

Bei $T = 0$ sind alle Zustände mit $\varepsilon < \varepsilon_F$ besetzt, d.h. $|\vec{p}| = p_F$ definiert die **Fermi-Fläche** im Impulsraum, welche die besetzten von den unbesetzten Zuständen trennt.
(Für kompliziertere Dispersionsrelationen definiert allgemein $\varepsilon_{\vec{p}} = \varepsilon_F$ die Fermi-Fläche.)

Für die Gesamtteilchenzahl folgt bei $T = 0$:

$$N = V(2s + 1) \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon' D(\varepsilon') = \frac{V(2s + 1)}{(2\pi\hbar)^D} \underbrace{\frac{\Omega_D}{D} p_F^D}_{\text{Volumen d. Fermikugel}} \quad (49)$$

damit $N \propto V\varepsilon_F^{D/2}$ und $\varepsilon_F \propto n^{2/D}$.

Analog folgt für die Energie bei $T = 0$:

$$U = \langle E \rangle = V(2s + 1) \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon' \varepsilon' D(\varepsilon') = \frac{D}{D + 2} N\varepsilon_F \quad (50)$$

Die thermodynamischen Funktionen lassen sich kompakt schreiben (in $D=3$, für $\varepsilon_{\vec{p}} = p^2/2m$) mit

$$f_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty \frac{x^{\nu-1} dx}{z^{-1}e^x + 1},$$

wobei man $z = \exp(\beta\mu)$ die Fugazität nennt.

Mit der thermischen deBroglie-Wellenlänge

$$\lambda_T^2 = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}$$

folgt aus $\Omega = -PV = -k_B T \ln Z_G$:

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{2s + 1}{\lambda_T^3} f_{5/2}(z) \quad , \quad \text{außerdem} \quad \frac{N}{V} = \frac{2s + 1}{\lambda_T^3} f_{3/2}(z) .$$

Die innere Energie ergibt sich zu

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G = \frac{3}{2} k_B T \frac{v(2s + 1)}{\lambda_T^3} f_{5/2}(z) = \frac{3}{2} N k_B T \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \\ \rightsquigarrow P &= \frac{2U}{3V} \end{aligned}$$

Für die Entropie erhält man

$$S = N k_B \left(\frac{5}{2} \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} - \ln z \right)$$

Für tiefe Temperaturen folgt speziell ($D = 3$)

$$\begin{aligned}
T = 0 : \quad U &= \frac{3}{5} N \varepsilon_F = \frac{3}{5} N k_B T_F \quad , \text{ mit } P = \frac{2U}{3V} \rightsquigarrow PV = \frac{2}{5} N k_B T_F \\
\frac{N}{V} &= \frac{2s+1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4\pi}{3} p_F^3 \rightsquigarrow \frac{p_F}{2\pi\hbar} = \left(\frac{n}{2s+1} \frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \sim \frac{1}{d} \quad (\text{d = mittl. Teilchenabstand}) \\
T \ll \varepsilon_F : \quad U &= \frac{3}{5} N \varepsilon_F \cdot \left(1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right) \quad (\text{“Sommerfeld“})
\end{aligned}$$

Hochtemperaturbereich $k_B T \gg \varepsilon_F$ (“Schwache Gasentartung“)

Hier erwarten wir Übergang zu klassischem Verhalten (Boltzmann-Gas). Vermutung:

$$-\frac{\mu}{k_B T} \gg 1$$

Dann geht die Fermi-Dirac-Verteilung in die Boltzmann-Verteilung über:

$$n_F(\varepsilon_\lambda - \mu) \approx e^{-\frac{\varepsilon_\lambda - \mu}{k_B T}} \ll 1$$

Die Teilchendichte wird

$$n = \frac{N}{V} = (2s+1) \int d\varepsilon D(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} .$$

Für freie Fermionen in $D = 3$ mit $D(\varepsilon) = C_3 \sqrt{\varepsilon}$ folgt

$$N = (2s+1) C_3 e^{\frac{\mu}{k_B T}} \int_0^\infty d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} = \tilde{C}_3 e^{\frac{\mu}{k_B T}} (k_B T)^{\frac{3}{2}}$$

Die Gleichung für n lässt sich nach μ auflösen:

$$\mu(T) = k_B T \ln \frac{n}{\tilde{C}_3 \cdot (k_B T)^{3/2}} = k_B T \ln \left(\frac{4}{3\pi} \frac{\lambda^3(T)}{\lambda_F^3} \right) = \frac{3}{2} k_B T \ln \frac{\varepsilon_F}{k_B T} + \text{const}$$

mit

$$\begin{aligned}
\lambda_T &= \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} && \text{thermische de-Broglie-Wellenlänge ,} \\
\lambda_F &= \frac{2\pi\hbar}{p_F} && \text{Fermi-Wellenlänge} \quad (\propto d \hat{=} \text{mittl. Teilchenabstand}) .
\end{aligned}$$

Für $\lambda(T) \ll \lambda_F$ (äquivalent $\varepsilon_F \ll k_B T$) folgt damit $-\mu \gg k_B T$.

Das thermodynamische Potential ist:

$$\frac{\Omega}{V} = -kT(2s+1) \int d\varepsilon D(\varepsilon) \ln \left(1 + e^{-\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \right) \approx -kT(2s+1) \int d\varepsilon D(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} = -kTn = -P$$

Damit folgt

$$PV = Nk_B T \quad (51)$$

(Wie erwartet folgt das Fermi-Gas bei hoher Temperatur der Zustandsgleichung des klassischen idealen Gases!)

Aus Ω folgen weiter:

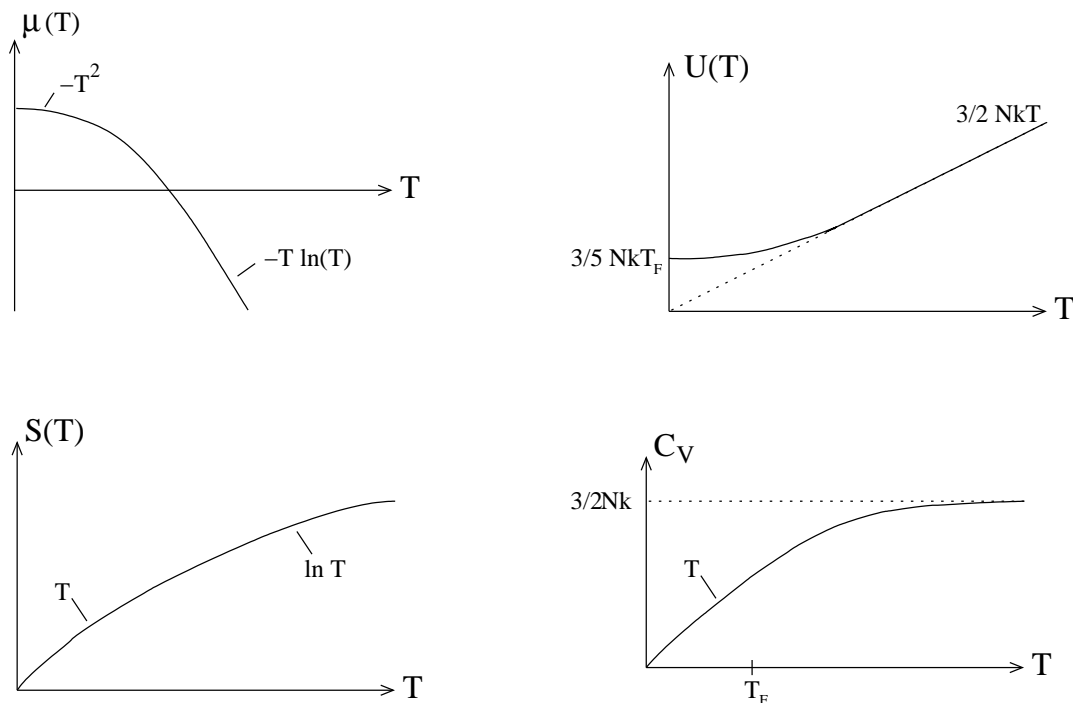
$$S = Nk \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{kT} \right) = \frac{3}{2} Nk \ln \frac{kT}{\varepsilon_F} + \text{const}$$

$$U = \Omega + TS + \mu N = \frac{3}{2} NkT$$

$$C_V = \frac{3}{2} Nk$$

$$\kappa_T = \frac{1}{nkT} \quad \longrightarrow \quad \frac{\partial n}{\partial \mu} = \frac{n}{kT}$$

$$\chi = n \frac{\mu_0^2}{kT} \quad (\text{ohne Beweis})$$



Temperaturabhängigkeit von μ , U , S und C_V für das ideale Fermigas

Ein Fermi-Gas zeigt starke Abweichungen vom klassischen Verhalten, wenn

$$T \ll T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B} \quad \text{bzw.} \quad \lambda_T \gg d \quad \hat{=} \quad \hbar^2 n^{\frac{2}{3}} \gg m k_B T$$

gilt (‘‘Entartungskriterien‘‘).

Ein Fermi-Gas ist also entartet bei hohen Dichten, kleinen Massen, tiefen Temperaturen!

Dies ist der Fall für Metallelektronen: $\varepsilon_F \approx 5\text{eV}$, $T_F \simeq 6 \cdot 10^4\text{K}$; $U(300\text{K}) \simeq 10^2 N k T$ (!)

Dagegen für ^3He : $T_F \simeq 1\text{K} \rightarrow$ klassisch bei 300K

Aus dem Kriterium $\lambda_T^3 \stackrel{!}{=} (2s+1)d^3$ kann man eine Entartungstemperatur definieren, mit

$$T^* = \left(\frac{n}{2s+1} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{2\pi\hbar^2}{mk} \quad \left(\begin{array}{ll} T \gg T^* & \text{schwache} \\ T \ll T^* & \text{starke} \end{array} \text{ Gasentartung} \right) \quad (52)$$

Ideales Bose-Gas

Für ein Gas identischer, nichtwechselwirkender Bosonen, gekoppelt an ein Wärme- und Teilchenbad, lautet die großkanonische Zustandssumme:

$$Z_G = \text{Sp} \left(e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})} \right) = \prod_{\lambda} \frac{1}{1 - \exp(-\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu))}$$

Die Besetzungszahlen der Einteilchenniveaus sind gegeben durch:

$$\langle n_{\lambda} \rangle^B = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)} - 1} \equiv n_B(\varepsilon_{\lambda} - \mu) \quad (53)$$

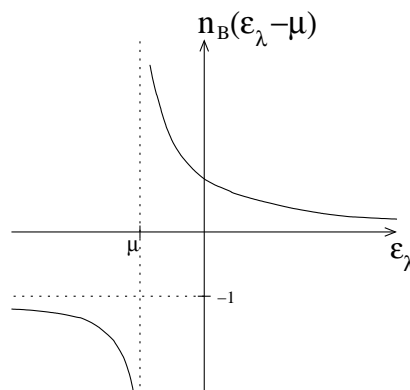


Abbildung 5: Bose-Einstein-Verteilungsfunktion

Aus der Zustandssumme folgt wie üblich die Thermodynamik:

$$\Omega = -kT \ln Z_G = kT \sum_{\lambda} \ln (1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)})$$

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

$$U = \Omega + TS + \mu N = \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} n_B(\varepsilon_{\lambda} - \mu)$$

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \sum_{\lambda} n_B(\varepsilon_{\lambda} - \mu)$$

Hochtemperaturbereich $-\mu \gg kT$

Die mittlere Besetzungszahl geht über in:

$$n_B(\varepsilon_{\lambda} - \mu) = \langle n_{\lambda} \rangle \approx e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)} \longrightarrow \text{Boltzmann-Gas}$$

Wie für das ideale Fermigas im Hochtemperaturlimes gilt hier (in $D=3$):

$$\mu(T) = 3kT \ln \left(\frac{\lambda(T)}{a_0} \right) + \text{const} \quad (\text{für } \lambda(T) \ll a_0),$$

wobei Teilchen mit Spin 0, Masse m in $D=3$ Dimensionen,

$$a_0 = n^{-\frac{1}{3}} \quad \text{mittlerer Teilchenabstand,}$$

$$\lambda(T) = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{thermische de-Broglie-Wellenlänge,}$$

betrachtet wurden. Analog zu Fermionen bei hohen Temperaturen finden wir auch hier die Eigenschaften eines idealen Gases, also $PV = NkT$ etc.

Tiefemperaturbereich $\lambda(T) \gg a_0, kT \ll \frac{\hbar^2}{ma_0^2}$

Es ist

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{p}} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\vec{p}} - \mu)} - 1},$$

wobei wir wie oben freie Teilchen im Volumen L^D betrachten. Wir schätzen zunächst die Anzahl der Teilchen in Zuständen mit $\varepsilon_p > 0$ ab, wobei wir eine Zustandsdichte

$D(\varepsilon) = c_3 \sqrt{\varepsilon}$ in $D = 3$ annehmen:

$$\begin{aligned} \int d\varepsilon D(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} &\leq \int d\varepsilon D(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \\ &= c_3 (kT)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty dx \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} \\ &= \frac{1}{\lambda(T)^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 \quad (!) \end{aligned}$$

(Hierbei ist ζ die Riemannsche Zetafunktion $\zeta(x) := \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s^x}$.)

In einem System mit Teilchenzahlerhaltung muß folglich der tiefste Einteilchenzustand ($\varepsilon_p = 0$) für $T < T_0$ makroskopisch besetzt sein (d.h. alle Teilchen befinden sich im selben Zustand, eben dem Grundzustand),

$$N_0 = \langle n_{\varepsilon_p=0} \rangle \propto V ,$$

$$n = \frac{N}{V} = \frac{N_0}{V} + \frac{1}{\lambda_T^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) ,$$

$$n_0(T) = \frac{N_0(T)}{V} = n \left[1 - \left(\frac{a_0}{\lambda_T} \right)^3 \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \right] =: n \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \right] , \quad T < T_0 .$$

Der Ordnungsparameter wird nun als Quotient $\frac{n_0(T)}{n}$ definiert.

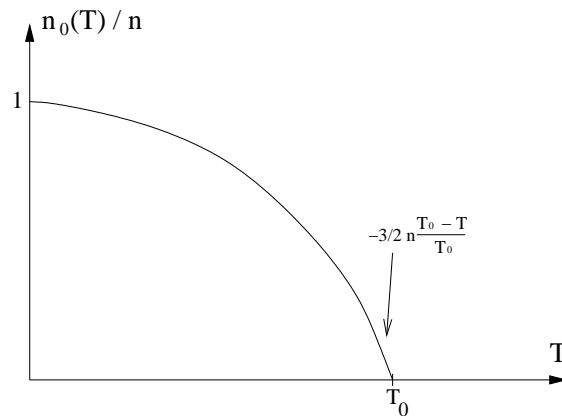


Abbildung 6: Kondensatanteil $n_0(T)$ (Ordnungsparameter) in Abhängigkeit von T

T_0 ist die Bose-Einstein-Kondensationstemperatur,

$$T_0 = \frac{1}{k} \underbrace{2\pi \left[\zeta \left(\frac{3}{2} \right) \right]^{-\frac{2}{3}}}_{=3.31} \frac{\hbar^2}{ma_0^2} \quad , \quad a_0 = n^{-\frac{1}{3}} .$$

Makroskopische Besetzung des ($\varepsilon_p = 0$)-Zustandes bedeutet $\mu = 0$;
für $T > T_0$ ist dagegen $\mu(T) < 0$.

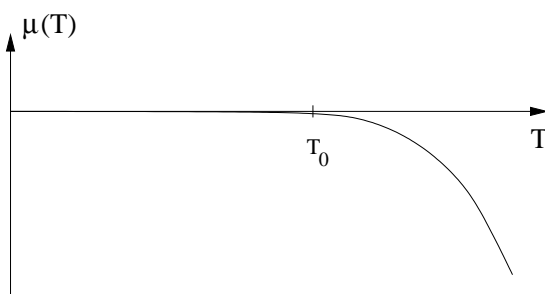


Abbildung 7: Chemisches Potential $\mu(T)$ beim idealen Bose-Gas

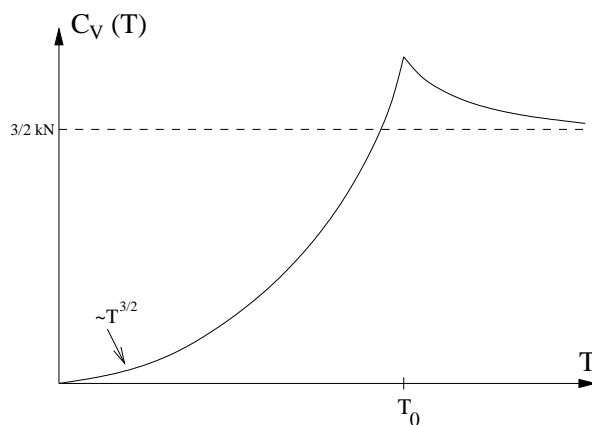


Abbildung 8: Spezifische Wärme $C_V(T)$ beim idealen Bose-Gas

Spezifische Wärme:

$$\begin{aligned}
C_{V,N} & \stackrel{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}}{=} \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) \varepsilon \frac{\partial}{\partial T} n_B(\varepsilon_\mu) \\
& = \frac{k}{4} \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) \varepsilon \frac{1}{kT} \left[\frac{\varepsilon - \mu}{kT} + \frac{\partial \mu}{\partial(kT)} \right] \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right)}
\end{aligned}$$

Wegen $\lim_{T \rightarrow T_0} \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} < 0$ hat $\frac{\partial C_V}{\partial T}$ einen Sprung bei T_0 .

Die weiteren thermodynamischen Größen ergeben sich nach einigen Zwischenschritten (unter Benutzung von $D(\varepsilon) = c_3 \sqrt{\varepsilon}$).

$$\text{Entropie: } S = -\frac{5}{2} kV \int d\varepsilon D(\varepsilon) \ln(1 - e^{\beta(\varepsilon - \mu)}) - \frac{\mu N}{T}$$

Daraus folgt insbesondere $S \propto T^{3/2}$ bei $T \rightarrow 0$ in Übereinstimmung mit dem dritten Hauptsatz. Beachte: Die Entropie des Kondensats ist Null!

Innere Energie

$$U = \Omega + TS + \mu N = \frac{3}{2} kVT \int d\varepsilon D(\varepsilon) \ln(1 - e^{-\beta(\varepsilon - \mu)})$$

Druck

$$P = -\frac{\Omega}{V} = -kT \int d\varepsilon D(\varepsilon) \ln(1 - e^{-\beta(\varepsilon - \mu)})$$

Für festes T steckt die einzige V -Abhängigkeit hier in μ ; damit ist P für $T < T_0$ konstant! ($\mu \equiv 0$) (dann $\int d\varepsilon D(\varepsilon) \ln(\cdot) \propto T^{7/2}$)

Die thermodynamischen Funktionen lassen sich kompakt schreiben mit Hilfe der thermischen de-Broglie-Wellenlänge,

$$\lambda_T^2 = \frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \quad , \quad \text{sowie } e_\lambda = \frac{p^2}{2m}$$

und den Funktionen

$$g_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty \frac{x^{\nu-1} dx}{z^{-1} e^{x-1}}$$

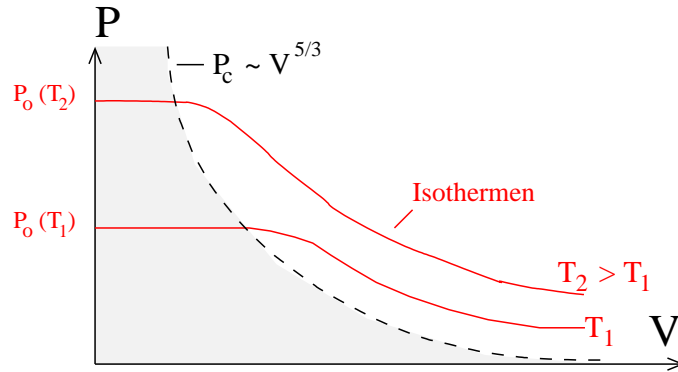


Abbildung 9: P - V -Diagramm des Bosegases

Man erhält:

$$\begin{aligned} \Omega &= kT \ln(1-z) - kT \frac{V}{\lambda_T^3} X g_{5/2}(z) \\ U &= \frac{3}{2} kT \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) \\ P &= \frac{kT}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) \\ \langle N \rangle &= \frac{z}{1-z} + \frac{V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z) \\ S &= \frac{5}{2} k \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) - k \langle N \rangle \ln z \\ C_V &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,\mu} = \begin{cases} \frac{15}{4} k \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) - \frac{9}{4} k \langle N \rangle \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} & \text{für } T > T_0, \\ \frac{15}{4} k \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) & \text{für } T < T_0. \end{cases} \end{aligned}$$

Photonengas und Hohlraumstrahlung

Elementaranregungen zahlreicher physikalischer Systeme lassen sich (näherungsweise) als wechselwirkungsfreie Bosonen auffassen.

Betrachten wir konkret das quantisierte elektromagnetische Feld in einem ‐Hohlraum‐ mit Volumen V . Die Lösungen der klassischen Maxwell-Gleichungen sind ebene Wellen

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \hat{e} E_0 e^{-i(\omega_k t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (54)$$

mit Wellenzahl \vec{k} , Polarisationsvektor \hat{e} , und Dispersion $\omega_k = c|k|$. Für festes \vec{k} beschreibt

die Wellengleichung einen harmonischen Oszillator mit Frequenz ω_k :

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

$$\text{Quantisierung:} \quad \varepsilon_{\vec{k}} = \hbar\omega_k = c|\vec{p}| \quad , \quad \vec{p} = \hbar\vec{k}$$

Das elektromagnetische Feld ist also aufgebaut aus unabhängigen linearen Oszillatoren mit Quantenzahl

$$\lambda = (\vec{p}, s) \quad ; \quad s = \pm 1 \text{ (transversal!) ,}$$

jeder dieser Oszillatoren kann mit $n_{p,s}$ Quanten (Photonen) besetzt sein.

Die Zustandsdichte in $D = 3$ Dimensionen für $\omega = c|k|$ ist

$$D(\omega) = \frac{1}{V} \sum_{p,s} \delta(\omega - \varepsilon_p) = V \frac{(kT)^4}{\pi^2(\hbar c)^3} \frac{\hbar dk}{d\omega} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} .$$

Damit

$$\Omega = V \frac{(kT)^4}{\pi^2(\hbar c)^3} \underbrace{\int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - e^{-x})}_{= -\frac{\pi^4}{45}} = \frac{-\gamma VT^4}{\gamma = \frac{\pi^2}{45} \frac{k^4}{(\hbar c)^3}}$$

ergeben sich:

$$\text{Entropie} \quad S = 4\gamma VT^3$$

$$\text{Spezifische Wärme} \quad C_V = 12\gamma VT^3$$

$$\text{Strahlungsdruck} \quad P = \gamma T^4$$

$$\text{Innere Energie} \quad U = 3\gamma VT^4$$

Strahlungsenergie pro Frequenzintervall $d\omega$:

$$u(\omega, T) = \frac{dE_\omega}{d\omega} = VD(\omega) \hbar\omega n_B(\hbar\omega) = V \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \quad (55)$$

(Plancksches Strahlungsgesetz)

Phononen

N Atome im Gitter $\equiv 3N$ Schwingungsmoden $\equiv 3N$ harmonische Oszillatoren

Einstein-Modell:

Alle Schwingungsfrequenzen gleich ω_E (Modell für optische Phononen). Damit wird Wärmekapazität:

$$C_V \propto e^{-\frac{\hbar\omega_E}{kT}} \quad (56)$$

Debye-Modell:

Phononendispersion wird als linear genähert:

$$\omega_{k\lambda} = c |k|$$

mit $\lambda = 1, 2, 3$ für die Polarisationsrichtungen.

Die Zustandsdichte wird:

$$D(\omega) = \frac{V}{c^3} \frac{\omega^2}{2\pi^2} \theta(\omega_D - \omega),$$

Die Debye-Frequenz ω_D (folgt aus der Normierung der Zustandsdichte auf $3N$ Moden) korrespondiert zu einer Debye-Temperatur θ_D , typische Werte in Festkörpern sind $\theta_D = 100 \dots 400K$.

Mit der Debye-Funktion $\tilde{D}(x)$

$$\tilde{D}(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x dt \frac{t^3}{e^t - 1}$$

ergeben sich

$$U = 3NkT \tilde{D}\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \quad (57)$$

$$C_V = 3Nk \left(4 \tilde{D}\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - 3 \frac{\theta_D}{T} \frac{1}{e^{\frac{\theta_D}{T}} - 1} \right) \quad (58)$$

Für $T \gg \theta_D$ finden wir das klassische Resultat $C_V = 3Nk$ (= "Dulong-Petit"); dagegen gilt für $T \ll \theta_D$:

$$C_V = \frac{12}{5} \pi^4 Nk \frac{T^3}{\theta_D^3} \quad (\text{Wärmekapazität in Festkörpern}) \quad (59)$$

In Metallen gibt es zusätzlich noch den Beitrag der Leitungselektronen $C_V \propto T$ (siehe "Ideales Fermi-Gas"), so daß insgesamt gilt: $C_{V,\text{Metal}} = \alpha T + \beta T^3$.

5 Reale Systeme

Wechselwirkende Teilchen

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

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

Die klassische (Maxwell-Boltzmann-) Zustandssumme ist

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

mit

$$Z_{\text{Kin}} = \frac{1}{\lambda_T^{3N}} \quad \text{wegen} \quad \int \frac{dp}{2\pi\hbar} \exp\left(\frac{-p^2}{2mk_B T}\right) = \frac{1}{\lambda_T}$$

und

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

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

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

und

$$Z = \text{Sp} \left(e^{-\beta \hat{H}} \right) = \text{Sp} \left(e^{-\beta(\hat{H}_{\text{Kin}} + \hat{H}_{\text{Pot}})} \right) \neq \text{Sp} \left(e^{-\beta \hat{H}_{\text{Kin}}} \cdot e^{-\beta \hat{H}_{\text{Pot}}} \right)$$

Da \hat{H}_{Kin} und \hat{H}_{Pot} nicht vertauschen, faktorisiert Z nicht!

⇒ Statik und Dynamik sind immer gekoppelt !!

Thermodynamische Störungsrechnung

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 für Dichtematrix, Zustandssumme und Potential die Form

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_K &= \hat{\rho}_0 + g\hat{\rho}_1 + g^2\hat{\rho}_2 + \dots & , & \hat{\rho}_0 = \frac{1}{Z_0} e^{\frac{\hat{H}_0}{k_B T}} \\ Z_K &= Z_0 + gZ_1 + g^2Z_2 + \dots & , & Z_0 = \text{Sp} \left(e^{-\beta\hat{H}_0} \right) \\ F &= F_0 + gF_1 + \dots & , & F_0 = -k_B T \ln Z_0\end{aligned}$$

Wir definieren \hat{S} gemäß:

$$e^{-\beta\hat{H}} = e^{\beta\hat{H}_0}\hat{S}(\beta), \quad \hat{S}(\beta) := e^{-\beta\hat{H}_0} e^{-\beta\hat{H}} .$$

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

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

$$\text{wobei } \hat{V}(\beta) = e^{\beta\hat{H}_0} \hat{V} e^{-\beta\hat{H}_0} .$$

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

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

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

$$\text{Damit } e^{-\frac{\hat{H}}{k_B T}} = e^{-\frac{\hat{H}_0}{k_B T}} \cdot \left(1 + g\hat{S}_1 \left(\frac{1}{k_B T} \right) + g^2\hat{S}_2 \left(\frac{1}{k_B T} \right) + \dots \right)$$

Erste Ordnung Störungstheorie:

$$\text{Zustandssumme: } gZ_1 = -g Z_0 \frac{\langle \hat{V} \rangle_0}{k_B T}, \quad \text{mit } \langle \hat{V} \rangle_0 = \text{Sp} \left(\hat{\rho}_0 \hat{V} \right)$$

$$\text{Dichtematrix: } g\hat{\rho}_1 = -g \hat{\rho}_0 \int_0^{\frac{1}{kT}} d\beta' \left[\hat{V}(\beta') - \langle \hat{V} \rangle_0 \right]$$

$$\text{Freie Energie: } gF_1 = -k_B T g \frac{Z_1}{Z_0} = g \langle \hat{V} \rangle_0$$

Zweite Ordnung Störungstheorie:

Allgemein gilt:

$$F(g) = F_0 + g \text{Sp}(\hat{\rho}_0 \hat{V}) + \frac{g^2}{2} \text{Sp}(\hat{\rho}_1 \hat{V}) + \dots$$

Man erhält:

$$\begin{aligned} g^2 F_2 &= \frac{g^2}{2} \text{Sp}(\hat{\rho}_1 \hat{V}) = \frac{g^2}{2} \text{Sp}(\hat{\rho}_1 (\hat{V} - \langle \hat{V} \rangle_0)) \\ &= \frac{g^2}{2} \sum_{n \neq n'} |\langle n' | \hat{V} - \langle \hat{V} \rangle_0 | n \rangle|^2 \frac{W_0(n') - W_0(n)}{E_{n'} - E_n} \end{aligned}$$

$$\text{mit } W_0(n) = \frac{1}{Z_0} e^{-\beta E_n} \quad , \quad \rho_0 = \sum_n W_n |n\rangle \langle n| .$$

Wie zu erwarten, reduzieren sich gF_1 und g^2F_2 im Limes $T \rightarrow 0$ zu den bekannten störungstheoretischen Beiträgen zur Grundzustandsenergie:

$$gE_1 = \langle 0 | g\hat{V} | 0 \rangle$$

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

Variationsmethoden

In der statistischen Physik lässt sich ein Variationsprinzip ähnlich dem Ritzschen Variationsverfahren formulieren, das die Minimaleigenschaft der freien Energie im Gleichgewicht benutzt:

Die Größe

$$F^*(\hat{\rho}) := \langle E \rangle - T S(\hat{\rho}) = \text{Sp} \left(\hat{\rho} \hat{H} + k_B T \hat{\rho} \ln(\hat{\rho}) \right)$$

nimmt unter der Nebenbedingung $\text{Sp}(\hat{\rho}) = 1$ ihren kleinsten Wert für $\hat{\rho} = \hat{\rho}_K$ an.

Wenn $\hat{\rho} = \hat{\rho}_\alpha$ der exakte Dichteoperator eines lösbaren Problems \hat{H}_α ist, kann das Variationsprinzip geschrieben werden als

$$F \leq F^*(\hat{\rho}_\alpha) = \text{Sp} \left(\hat{\rho}_\alpha \hat{H} + k_B T \hat{\rho}_\alpha \ln(\hat{\rho}_\alpha) \right) = F_\alpha + \langle \hat{H} - \hat{H}_\alpha \rangle_\alpha$$

mit $F_\alpha = -k_B T \ln(Z_\alpha)$, $Z_\alpha = \text{Sp}\left(e^{-\beta \hat{H}_\alpha}\right)$, $\langle \bullet \rangle_\alpha = \text{Sp}(\hat{\rho}_\alpha \bullet)$.

Virialentwicklung

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

$$\frac{P}{nk_B T} = 1 + Bn + Cn^2 + \dots , \quad (60)$$

wobei $B(T)$ und $C(T)$ die sogenannten Virialkoeffizienten sind.

Die großkanonische Zustandsdichte ist

$$Z_G(T, V, \mu) = \text{Sp}\left(e^{-\frac{\hat{H} - \mu \hat{N}}{k_B T}}\right) = \sum_{N=0}^{\infty} Z_K(T, V, N) \cdot e^{\frac{\mu N}{k_B T}}$$

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 des Potentials), außerdem $-\mu \gg kT$. Damit lässt sich die

$$\underline{\text{Fugazität}} \quad e^{\beta\mu} \ll 1$$

als Entwicklungsparameter nutzen, d.h.

$$Z_G = 1 + Z_K(1) e^{\frac{\mu}{k_B T}} + Z_K(2) e^{\frac{2\mu}{k_B T}} + \dots$$

In vielen Fällen ist eine Kumulantenentwicklung günstiger:

$$Z_G = \exp\left(Z_1 e^{\frac{\mu}{k_B T}} + Z_2 e^{\frac{2\mu}{k_B T}} + \dots\right)$$

mit

$$Z_1 = Z_K(1) \quad , \quad Z_2 = Z_K(2) - \frac{1}{2} (Z_K(1))^2 \quad , \quad \dots$$

Aus

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

und

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = Z_1 e^{\frac{\mu}{k_B T}} + 2Z_2 e^{\frac{2\mu}{k_B T}} + \mathcal{O}\left(e^{\frac{3\mu}{k_B T}}\right)$$

folgt

$$Z_1 e^{\frac{\mu}{k_B T}} = N - 2Z_2 \left(\frac{N}{Z_1}\right)^2$$

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.

$Z_1 = Z_K(1)$ ist die kanonische Zustandssumme für ein Einteilchensystem; damit gilt das Boltzmann-Gas-Resultat (1 Teilchen = keine Wechselwirkung!):

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

wobei $a_0 = (V/N)^{\frac{1}{3}}$ der mittlere Teilchenabstand ist.

In niedrigster Näherung folgt für das thermodynamische Potential

$$\Omega = -kT \ln Z_G = -kT Z_K(1) e^{\frac{\mu}{kT}} + \mathcal{O} \left(e^{\frac{2\mu}{kT}} \right) ,$$

damit

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

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

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

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

$$B_{\text{kl}} = -\frac{1}{2} \int d^3 r f(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \int d^3 r \left(e^{-\frac{U(\vec{r})}{kT}} - 1 \right) .$$

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 $r > 2r_0$

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

$$f(r) = e^{-\frac{U}{kT}} - 1 = \begin{cases} -1 & \text{für } r < 2r_0 \\ -\frac{U}{kT} & \text{für } r > 2r_0 \end{cases}$$

Einsetzen:

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

$$b = \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} (2r_0)^3 = 4v_0, \quad a = -\frac{1}{2} \int_{2r_0}^{\infty} d^3r u(r)$$

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-Abstoßung) beschreibt.

b) 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:

$$Z_1 = \sum_{\vec{p}\sigma} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} = (2s+1) \frac{V}{\lambda_T^3},$$

$$Z_2 = \sum_{(\vec{p}_1\sigma_1, \vec{p}_2\sigma_2)} e^{-\frac{p_1^2 + p_2^2}{2mkT}},$$

wobei bei Z_2 über alle Zweiteilchenzustände summiert wird!

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):

$$\sum_{(\vec{p}_1\sigma_1, \vec{p}_2\sigma_2)} \dots = \frac{1}{2} \sum_{p_1\sigma_1 \neq p_2\sigma_2} \dots + \sum_{(\vec{p}_1\sigma_1 = \vec{p}_2\sigma_2)} \dots$$

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

$$\sum_{(\vec{p}_1\sigma_1, \vec{p}_2\sigma_2)} \dots = \frac{1}{2} \sum_{p_1\sigma_1 \neq p_2\sigma_2} \dots$$

Damit:

$$Z_{\text{F/B}} = \frac{1}{2}(2s+1)^2 \frac{V^2}{\lambda_T^6} \overset{\text{F}}{\underset{\text{B}}{\mp}} \frac{1}{2}(2s+1) \underbrace{\sum_p e^{-\frac{2p^2}{2mkT}}}_{\frac{V}{\sqrt{8}\lambda_T^3}}$$

Der Austauschbeitrag zum 2. Virialkoeffizienten ist also:

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

damit

$$PV = NkT \cdot \left(1 \pm n \frac{\lambda_T^3}{2^{\frac{5}{2}}(2s+1)} \right), \quad (61)$$

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

Wegen $\lambda_T \sim \hbar$ ist diese Quantenkorrektur von der Ordnung \hbar^3 .

(Dieses Resultat (= Korrektur zum idealen Gas) kann man natürlich auch direkt aus einer Hochtemperatur-Entwicklung der Fermi-/Bose-Verteilungsfunktion für das ideale Quantengas erhalten.)

Einteilchenkorrekturen: Für ein einzelnes quantenmechanisches Teilchen in einem äußeren Potential lassen sich formale Korrekturen zur klassischen Statistik (analog zur WKB-Näherung in der QM) ausrechnen. Für $\hat{H} = \vec{p}^2/2m + V(x)$ folgt

$$\begin{aligned} Z_K &= \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} \langle p | e^{-\beta H} | x \rangle \langle x | p \rangle \\ &= \int \frac{dp dx}{2\pi\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar}(S_0 + \frac{\hbar}{i}S_1 + \frac{\hbar^2}{i^2}S_2 + \dots)} e^{ipx/\hbar} \end{aligned}$$

mit $S_0 = px$, $S_1 = \beta H$, $S_2 = \frac{1}{2} \frac{p}{m} \frac{\partial V}{\partial x} \beta^2$, $S_3 = \dots$ (ohne Beweis).

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

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

Für die freie Energie erhält man

$$F = F_{\text{kl}} + \frac{\hbar^2}{24m(kT)^2} \left\langle \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 \right\rangle_{\text{kl}}. \quad (62)$$

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

$$B_{\text{qm}} = \frac{\pi\hbar^2}{6m(kT)^3} \int_0^\infty dr r^2 \left(\frac{dU}{dr} \right)^2 e^{-\frac{U(r)}{kT}},$$

wobei $U(r)$ wiederum das Zweiteilchen-Wechselwirkungspotential ist. Dieser Korrekturterm ist von Ordnung \hbar^2 .

Van-der-Waals-Gas

Die van-der-Waals-Zustandsgleichung ist eine nützliche 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

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

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

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

und $u^{(w)}$ schwach anziehend und langreichweitig ist; $u^{(w)} \ll kT^2$. Damit kann $u^{(w)}$ in Störungstheorie berücksichtigt werden.

Für ein klassisches Gas harter Kugeln ist:

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

wobei $Nb = V_0$ das ausgeschlossene Volumen beschreibt:

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

Damit

$$F^{(k)} \stackrel{N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N}{\hat{=} } - kTN \left(\ln \frac{v - b}{\lambda_T^3} + 1 \right), \quad b = \frac{V}{N}$$

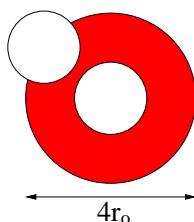


Abbildung 10: Ausgeschlossenes Volumen durch hard-core-Abstoßung

²Hierbei steht das Label w für "weit" und das Label k für "kurz".

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

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

Damit wird die Freie Energie insgesamt:

$$F = F^{(k)} + F_{\text{id}}^{(w)} = -kT \ln \frac{e^{(V - Nb)}}{N \lambda_T^3} - \frac{N^2 a}{V}$$

Der Druck ist:

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

damit

$$\boxed{\left(P + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - Nb) = N k_B T} \quad \text{Van-der-Waals-Zustandsgleichung} \quad (63)$$

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 Phasenseparation.

Phasenseparation ist an der $F/V - n$ -Kurve zu erkennen: Es existiert ein 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 Phasenseparationsbereich (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 $\kappa_T < 0$.

Im $P - V$ -Bereich lässt sich das Koexistenzgebiet leicht angeben: Für festes T schneidet der Koexistenzdruck P die VdW-Isotherme als horizontale Gerade so, daß die Flächen a und b gleich sind (Maxwell-Konstruktion).

Phasenübergang

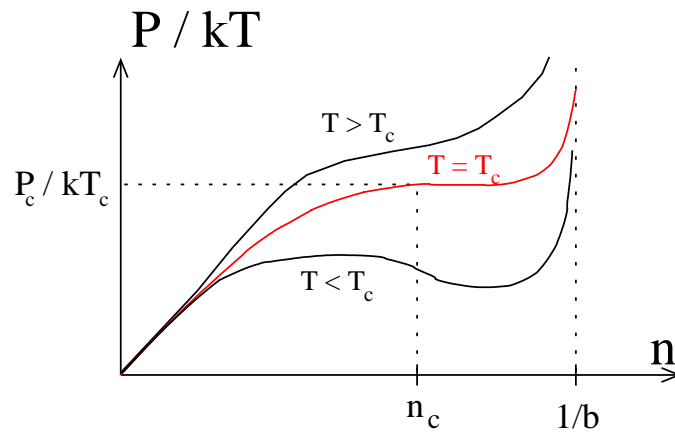


Abbildung 11: Isothermen des van-der-Waals-Gases im P - n -Diagramm

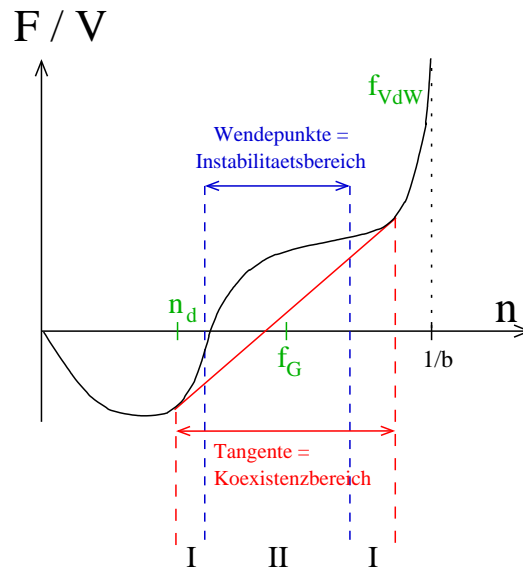


Abbildung 12: Freie Energiedichte des van-der-Waals-Gases mit Instabilitäts- und Koexistenzbereich

Bei Abkühlung bzw. Kompression des Gases findet bei $T_K(P)$ bzw. $P_K(T)$ eine Kondensation der Gasmoleküle 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.

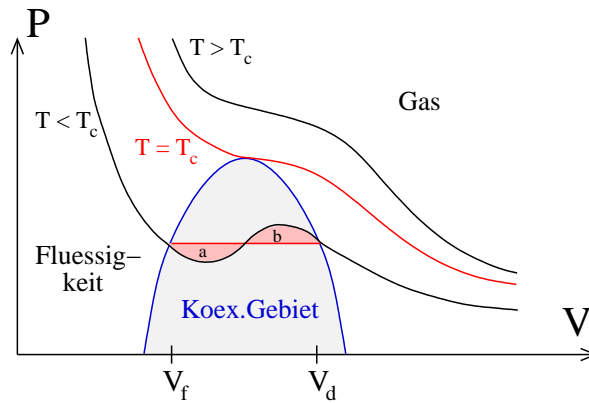
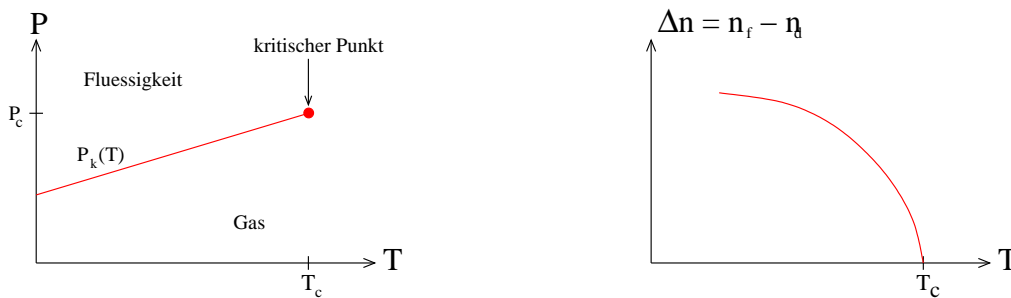


Abbildung 13: Maxwell-Konstruktion

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 Änderung von V und S).

Allgemein heißt ein Übergang, bei dem sich die n -ten Ableitungen des thermodynamischen Potentials unstetig ändern, Phasenübergang n -ter Ordnung³. (hier z.B. Entropie $= \frac{\partial F}{\partial T} \equiv 1$.Ableitung)

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

Kritischer Punkt:

Aus den Isothermen erhält man

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

Interessanterweise kann man durch Einführen dimensionsloser Variablen

$$P^* = \frac{P}{P_c} \quad , \quad T^* = \frac{T}{T_c} \quad , \quad n^* = \frac{n}{n_c}$$

³„Klassifikation nach Ehrenfest“

die Van-der-Waals-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 $\Delta n = n_f - n_d$ und damit der Unterschied zwischen Flüssigkeit und Gas (!).

Dort divergiert außerdem die Kompressibilität,

$$\left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_T \underset{\substack{\text{nahe am kritischen Punkt} \\ \downarrow}}}{=} \frac{T_c}{2a(T - T_c)} \quad T > T_c$$

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, $\hat{\vec{S}} = (\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z)$. Es gelten die Vertauschungsrelationen für Drehimpulsoperatoren,

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

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 ,

$$\hat{S}_z |m\rangle = \hbar m |m\rangle$$

$$\hat{S}^2 |m\rangle = \hbar^2 s(s+1) |m\rangle .$$

Im folgenden beschränken wir uns auf Spin-1/2-Systeme. Hier lassen sich die Spinoperatoren durch 2x2-Paulimatrizen darstellen, $\hat{\vec{S}} = \frac{\hbar}{2}(\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z)$,

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

Die Spins besitzen ein magnetisches Moment $\vec{\mu} = \gamma \vec{S}$, mit $\gamma = \frac{ge}{2mc} \hat{=}$ gyromagnetisches Verhältnis, und g der gyromagnetische Faktor, $g = 2$ für Elektronenspins. Ein angelegtes Magnetfeld führt zum Energiebeitrag:

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

Die Wechselwirkung zwischen Spins kann eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung (siehe Elektrodynamik) oder die quantenmechanische Austauschwechselwirkung sein. Die Dipol-Wechselwirkung 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 Spin-1/2. Der Gesamtspin ist $\vec{S}_G = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$. Die Gesamtwellenfunktion muß ungerade bezüglich Teilchenvertauschung sein. Die Energieeigenwerte hängen wesentlich von der Coulomb-Wechselwirkung und damit der Ortswellenfunktion ab. Damit:

Gesamtspin	Ortswellenfunktion	Energieeigenwert
$S_G = 1$ Triplett	ungerade	E_0
$S_G = 0$ Singulett	gerade	E_1

Das Matrixelement der Coulomb-Wechselwirkung lässt sich damit schreiben als

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

Umschreiben von $S_G(S_G + 1)$:

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

Er ergibt sich der Austausch-Hamiltonoperator

$$H_{12} = -J_{12} \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad , \quad J_{12} = E_0 - E_1 .$$

Für das Gesamtsystem aus N Spins auf einem Gitter ergibt sich das Heisenberg-Modell:

$$\hat{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j - \gamma \vec{B} \sum_i \hat{S}_i \quad (64)$$

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

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

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

$$\hat{H}_I = - \sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_i^{(z)} \hat{S}_j^{(z)} - \gamma B \sum_i \hat{S}_i^{(z)} \quad , \quad (65)$$

es beschreibt Spins, die sich bevorzugt entlang einer Achse ausrichten, (Beachte: Nur $S^{(z)}$ hier \rightsquigarrow klassisches Modell!), und das XY-Modell:

$$\hat{H}_{\text{XY}} = - \sum_{i,j} J_{ij} \left(\hat{S}_i^{(x)} \hat{S}_j^{(x)} + \hat{S}_i^{(y)} \hat{S}_j^{(y)} \right) - \gamma B \sum_i \hat{S}_i^{(x)}, \quad (66)$$

welches planare Spins beschreibt.

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 einer Dimension ist das Ising-Modell exakt lösbar, wir benutzen 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

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

mit der 2×2 -Transfermatrix T , elementweise definiert durch

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

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

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

wobei λ_1 und λ_2 die Eigenwerte der 2×2 -Matrix T sind,

$$\begin{aligned} \det(T - \lambda \mathbf{1}) &\stackrel{!}{=} 0 = \lambda^2 - 2\lambda e^g \cosh h + e^{2g} - e^{-2g} \\ \Rightarrow \lambda_{1,2} &= e^g \left(\cosh h \pm \sqrt{\sinh^2 h + e^{-4g}} \right) \end{aligned}$$

Im thermodynamischen Limes trägt nur der größere Eigenwert bei,

$$Z_K = \lambda_1^N (1 + \mathcal{O}(e^{-N}))$$

Die freie Energie wird

$$F(T, B) = -k T N \ln \lambda_1.$$

Explizit im feldfreien Fall $B = 0$:

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

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

$$\begin{aligned}
 J > 0 & \quad : \quad F \longrightarrow -N J - N \mu_0 B && \text{(ferromagnetisch ausgerichtet)} \\
 J < 0^1 & \quad : \quad F \longrightarrow -N |J| && \text{(antiferromagnetisch ausgerichtet)} \\
 & & & \text{(\hat{=} Neél-Zustand } \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow)
 \end{aligned}$$

Die Magnetisierung ist allgemein

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

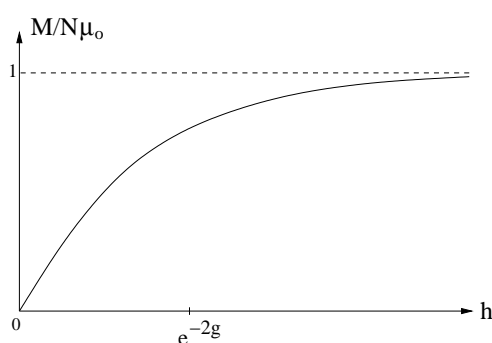


Abbildung 14: Magnetisierung des 1D-Ising-Modells

Für jedes endliche T ist $M(B \rightarrow 0)$ Null, damit gibt es keine spontan geordnete Phase bei endlicher Temperatur im eindimensionalen Ising-Modell! (Für $T = 0$ existiert spontane Ordnung, d.h. die Grenzwerte $T \rightarrow 0$ und $B \rightarrow 0$ kommutieren nicht.)

Die Suszeptibilität ist

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

Es ist interessant, Spin-Korrelationsfunktionen zu betrachten:

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

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

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

¹und $|J| > \gamma B/4$

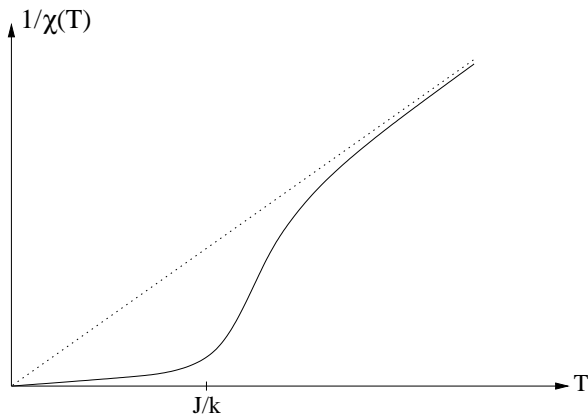


Abbildung 15: Inverse Suszeptibilität des 1D- Ising-Modells

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

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

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

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

Eine sogenannte 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 Domänenwände.

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

6 Phasenübergänge

Molekularfeld-Näherung für das Heisenberg-Modell

Wir betrachten das ferromagnetische Heisenberg-Modell für Spins- $\frac{1}{2}$:

$$\hat{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \gamma \vec{B} \cdot \sum_i \vec{S}_i \quad (J > 0) \quad (67)$$

Für hohe Temperaturen, $kT \gg J$, verhält sich das System wie ein (fast) freies paramagnetisches Spinsystem, siehe Kapitel 4.1.

Bei $T = 0$ ist der Grundzustand je nach Vorzeichen von B gegeben durch $|\psi\rangle_0 = |\uparrow\uparrow\uparrow \dots\rangle$ oder $|\psi\rangle_{\bar{0}} = |\downarrow\downarrow\downarrow \dots\rangle$, für $B = 0$ ist der Grundzustand kontinuierlich entartet. Die zugehörige Energie ist

$$E_0 = -J \sum_{\langle ij \rangle} S^2 = -J \frac{Z}{2} N S^2 \quad (B = 0),$$

wobei Z die Zahl der nächsten Nachbarn eines Gitterplatzes ist (Quadratgitter $Z = 4$, einfach kubisches Gitter $Z = 6$).

Damit erwarten wir einen Phasenübergang als Funktion von T zwischen einem geordneten und einem ungeordneten Zustand.

In der Molekularfeld-Näherung nehmen wir an, daß der Effekt der einen Spin umgebenden Spins durch ein lokales effektives (konfigurationsabhängiges) Feld ersetzt werden kann.

Zur Herleitung nehmen wir an, daß die Abweichung $S_i - \langle \vec{S}_i \rangle$ eines Spins vom Mittelwert klein ist.

$$\begin{aligned} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j &= \left(\vec{S}_i - \langle \vec{S}_i \rangle + \langle \vec{S}_i \rangle \right) \left(\vec{S}_j - \langle \vec{S}_j \rangle + \langle \vec{S}_j \rangle \right) \\ &= \underbrace{\left(\vec{S}_i - \langle \vec{S}_i \rangle \right) \left(\vec{S}_j - \langle \vec{S}_j \rangle \right)}_{\text{sehr klein} \rightarrow 0} + \vec{S}_i \langle \vec{S}_j \rangle + \langle \vec{S}_i \rangle \vec{S}_j - \langle \vec{S}_i \rangle \langle \vec{S}_j \rangle \end{aligned}$$

Für homogene Zustände gilt $\langle \vec{S}_i \rangle = \langle \vec{S} \rangle$ und mit $\vec{h} = \gamma \vec{B}$ folgt

$$\hat{H}_{\text{MF}} = - \left(\vec{h} + \vec{h}_{\text{MF}} \right) \sum \vec{S}_i + J N \frac{Z}{2} \langle \vec{S} \rangle^2 \quad (68)$$

mit der Selbstkonsistenzbedingung (!)

$$\vec{h}_{\text{MF}} = J Z \langle \vec{S} \rangle$$

H_{MF} beschreibt nun unabhängige Spins in einem Feld $\vec{h} + \vec{h}_{\text{MF}}$, aus Kapitel 4.1 kennen wir die Eigenschaften dieses Systems. Wählen wir die z -Achse im Spinraum parallel zu $\langle \vec{S} \rangle$, dann folgt die Selbstkonsistenzgleichung

$$\langle S \rangle = \frac{1}{2} \tanh \left(\frac{h + h_{\text{MF}}}{2kT} \right) \quad (69)$$

(Faktor 2, da hier S statt σ , mit $S_z = \pm \frac{1}{2}$)

Wir diskutieren jetzt die Lösung der Selbstkonsistenzgleichung für $\vec{B} = 0$. Man erhält mit $x = \frac{\hbar M_F}{2kT}$:

$$\frac{4kT}{JZ} x = \tanh x \quad (70)$$

Diese transzendente Gleichung kann graphisch gelöst werden.

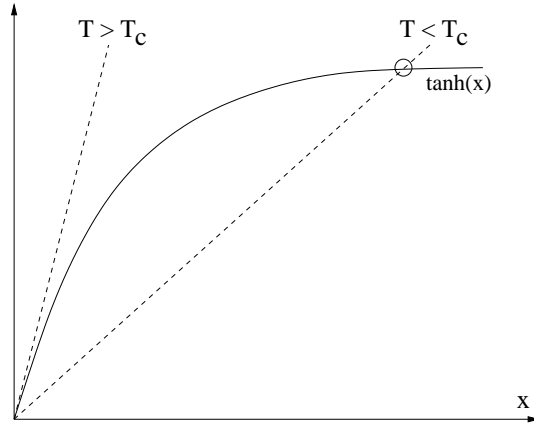


Abbildung 16: graphische Lösung der Selbstkonsistenzgleichung (6.4)

$T > T_c$: Nur eine Lösung $x = 0 \rightsquigarrow \langle \vec{S} \rangle = 0$

$T < T_c$: Es existiert eine Lösung mit $x \neq 0$ (und $x \rightarrow -x$ sowie $x = 0$)

T_c ist gegeben durch

$$kT_c = \frac{JZ}{4}.$$

Bei T_c findet ein Phasenübergang statt. Die Magnetisierung ist

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B} = \gamma N \langle S \rangle = \underbrace{\gamma S N}_{M_0} \tanh x. \quad (71)$$

Für $T < T_c$ gibt es zwei stabile Lösungen mit $M < 0$ bzw. $M > 0$; die Lösung mit $M = 0$ ist instabil (siehe unten). Für $T < T_c$ ist die Magnetisierung also ohne äußeres Feld von Null verschieden: **“spontane Magnetisierung“** (hier: Ferromagnetismus).

Dieser Zustand besitzt langreichweitige Ordnung (LRO), da gilt:

$$\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle_{MF} = \langle S \rangle_{MF}^2 \neq 0 \quad \text{für } |i - j| \rightarrow \infty$$

Für $\vec{B} = 0$ ist die Richtung von \vec{M} beliebig. Der Zustand des Systems zeichnet bei $\vec{M} \neq 0$ eine Richtung aus, damit hat dieser Zustand geringere Symmetrie als der Hamilton-Operator \hat{H} (bzgl. Drehungen im Spinraum, \hat{R}), formal:

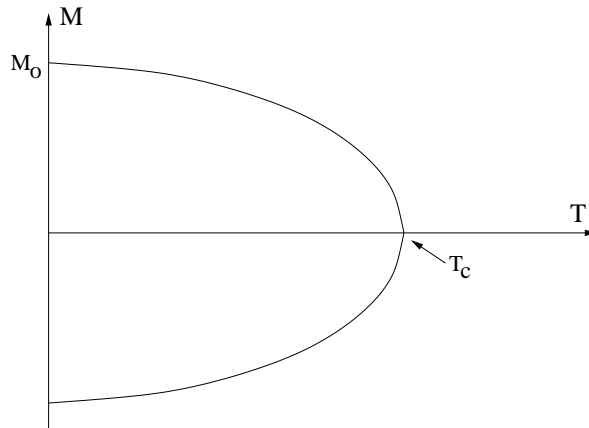


Abbildung 17: Spontane Magnetisierung $M(T)$ für das Heisenberg-Modell

$[\hat{H}, \hat{R}] = 0$ aber $[\hat{\rho}, \hat{R}] \neq 0$: “spontane Symmetriebrechung“.

Die Magnetisierung \vec{M} wird als **Ordnungsparameter** bezeichnet. Aus der spontanen Symmetriebrechung für $T < T_c$ ergeben sich wichtige Konsequenzen für die elementaren Anregungen im System. Im vorliegenden Fall einer gebrochenen kontinuierlichen Symmetrie (SU(2)) existieren Anregungen mit lückenlosem Spektrum $\omega(q \rightarrow 0) \rightarrow 0$ (Goldstone-Moden), dies sind hier Spinwellen.

Wie diskutieren noch kurz das Verhalten bei $B \neq 0$. Dann ist immer $\vec{M} \parallel \vec{B}$. Aus \vec{M} erhalten wir $F(T, B)$ durch Integration von $\vec{M} = -\frac{\partial F}{\partial \vec{B}}$. Qualitativ:

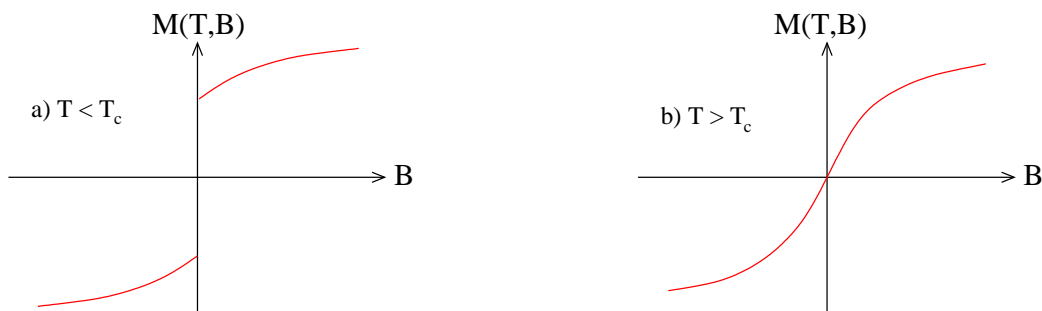


Abbildung 6.3: Magnetisierung $M(T, B)$ im äußeren Feld für a) $T < T_c$ und b) $T > T_c$.

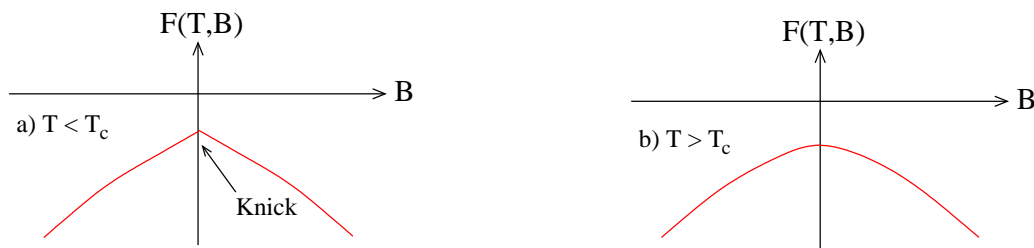


Abbildung 6.4: Freie Energie $F(T, B)$ im äußeren Feld für a) $T < T_c$ und b) $T > T_c$.

Phasenübergang bei $T = T_c$: Singuläres Verhalten

Die Selbstkonsistenzgleichung kann umgeschrieben werden als:

$$\beta h = \ln \left(\frac{1 + 2\langle S \rangle}{1 - 2\langle S \rangle} \right) - \frac{T_c}{T} 4\langle S \rangle$$

(mit Hilfe des Additionstheorems für \tanh sowie $x = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+\tanh x}{1-\tanh x} \right)$)
Entwickeln für kleine $\langle S \rangle$ (nahe T_c !) liefert:

$$\beta h = 2\langle S \rangle \left(1 - \frac{T_c}{T} \right) + \frac{8}{3} \langle S \rangle^3 + \dots \quad (72)$$

(Dies erhält man auch direkt durch Entwickeln der Selbstkonsistenzgleichung)

Wir definieren eine reduzierte Temperatur $t := \frac{T-T_c}{T_c}$ mit $t \ll 1$ nahe des Phasenübergangs.

Wir erhalten damit Resultate für sogenannte kritische Exponenten:

a) $B = 0, T < T_c$: $\langle S \rangle^2 \propto -t$ (allg. $\langle S \rangle \propto (-t)^\beta \rightarrow \beta = \frac{1}{2}$)

b) $t = 0$ $\langle S \rangle^3 \propto B$ (allg. $\langle S \rangle \propto B^{\frac{1}{\delta}} \rightarrow \delta = 3$)

c) Suszeptibilität

$$\chi_T = \left. \frac{1}{N} \frac{\partial M}{\partial B} \right|_{B=0} \propto 2 \frac{\partial \langle S \rangle}{\partial h} = \begin{cases} \frac{1}{kT_c} \frac{1}{t} & \text{für } T > T_c, \\ \frac{1}{kT_c} \frac{1}{2|t|} & \text{für } T < T_c. \end{cases}$$

Allgemein:

d) Wärmekapazität (ohne Beweis)
 $C_H = \dots$

Bei vorliegendem Übergang ($B = 0, T = T_c$) sind $\frac{\partial F}{\partial T}, \frac{\partial F}{\partial B}$ stetig, aber $\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}, \frac{\partial^2 F}{\partial B^2}$ unstetig, es handelt sich also um einen Phasenübergang zweiter Ordnung.

Molekularfeld-Näherungen können für viele Phasenübergänge benutzt werden; sie vernachlässigen Fluktuationen des Ordnungsparameters. Es zeigt sich, daß solche Fluktuationen (für niedrige Raumdimensionen D) in der Nähe des Phasenübergangs wichtig werden, deshalb werden i.A. die kritischen Exponenten durch eine Molekularfeldtheorie nicht korrekt wiedergegeben.

Landau-Theorie der Phasenübergänge

Thermodynamische Größen bzw. ihre Ableitungen sind singularär am kritischen Punkt, z.B. $F(T, \vec{H})$ am Punkt $T = T_c, H = 0$ beim Ferromagneten.

Landau: Definiere ein verallgemeinertes Potential, welches zusätzlich den Ordnungsparameter (z.B. $\vec{m} = \vec{M}/V$) als Variable enthält und nicht singularär wird (!).

Im folgenden explizit für Ferromagnet (Zur Vereinfachung wählen wir die Einheiten dimensionlos: $\vec{m} = \vec{M}/V$). Aus dem Potential $f(T, \vec{H}) = F/V$ mit $df = -s dT - \vec{m} d\vec{H}$ wird so $\varphi(T, \vec{H}, \vec{m})$.

Achtung: φ ist kein thermodynamisches Potential! Der thermodynamische Gleichgewichtszustand ist zu ermitteln aus:

$$\frac{\partial \varphi(T, \vec{H}, \vec{m})}{\partial \vec{m}} = 0 \quad (\vec{m} \text{ homogen}) \quad (73)$$

Daraus erhält man $\vec{m}_{GG}(T, \vec{H})$ und das Potential $f(T, \vec{H}) = \varphi(T, \vec{H}, \vec{m}_{GG}(T, \vec{H}))$.

Bemerkung: Man kann zeigen, daß dieses Vorgehen formal einer Sattelpunktsnäherung in einer Funktional-Integral-Darstellung der Zustandssumme entspricht.

Im allgemeinen ist φ unbekannt; in der Nähe des Phasenübergangs (\vec{m} klein (!)) kann es jedoch nach \vec{m} entwickelt werden (da nicht singularär!):

$$\varphi(T, H, \vec{m}) = \varphi_0(T) + \bar{f} \cdot \left(\frac{a(T)}{2} |\vec{m}|^2 + \frac{b(T)}{4} |\vec{m}|^4 - \vec{m} \cdot \vec{h} \right) \quad (74)$$

Dabei hat \bar{f} die Dimension einer Energie (pro Volumen), und $\vec{h} = \vec{H}/\bar{f}$.

Wegen Isotropie, d.h. Rotationssymmetrie im Spinraum, können für $\vec{H} = 0$ nur gerade Potenzen von \vec{m} auftreten (φ ist Skalar, \vec{m} ist Vektor!). (Anders beim Flüssig-Gas-Übergang, wo $v = V/N$ der Ordnungsparameter ist.) φ_0 kann üblicherweise ignoriert werden (nur schwach T -abhängig). U.U. muss ein φ^6 -Term hinzugefügt werden!

Diskussion für $\vec{h} = 0$

Stabilität erfordert $b > 0$.

$$\frac{\partial \varphi}{\partial m} = 0 \text{ liefert } m = \begin{cases} 0 & \text{für } a > 0, \\ \pm \sqrt{-a/b} & \text{für } a < 0. \end{cases} \quad (75)$$

$a > 0$ liefert offenbar einen Paramagneten ($T > T_c$), während $a < 0$ einen Ferromagneten ($T < T_c$) beschreibt.

Folglich ist $a(T_c) = 0$, und wir können entwickeln: $a(T) = \alpha \frac{T-T_c}{T_c}$ (Setze $\frac{T-T_c}{T_c} =: t$).

$$\implies m = \begin{cases} 0 & \text{für } T > T_c \\ \pm \sqrt{\frac{\alpha}{b} \cdot |t|} & \text{für } T < T_c \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{Phasenübergang 2.Ordnung} \\ \text{(kontinuierlich)} \end{array} \quad (76)$$

Damit

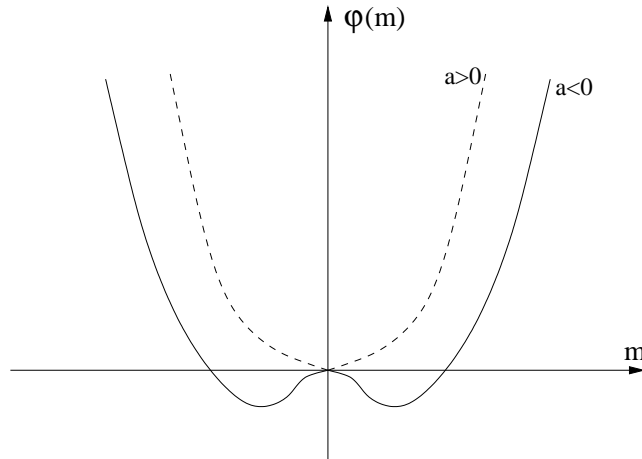


Abbildung 20: Landau-Potential $\varphi(m)$ für $a > 0$ ($T > T_c$) und $a < 0$ ($T < T_c$).

$$\varphi(T) = \begin{cases} \varphi_0(T) & \text{für } T > T_c \\ \varphi_0(T) - \bar{f} \frac{\alpha^2}{4b} \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^2 & \text{für } T < T_c \end{cases}$$

$$S/V = -\frac{\partial \varphi}{\partial T} = \begin{cases} s_0(T) & \text{für } T > T_c \\ s_0(T) - \bar{f} \frac{\alpha^2}{2b} \frac{T_c - T}{T_c^2} & \text{für } T < T_c \end{cases}$$

$$c = T \frac{\partial(S/V)}{\partial T} = \begin{cases} c_0 & \text{für } T > T_c \\ c_0 + \bar{f} \frac{\alpha^2}{2b} \frac{1}{T_c} & \text{für } T < T_c \end{cases}$$

Diskussion für $\vec{h} \neq 0$

$\vec{m} \parallel \vec{h}$ wegen $\varphi \rightarrow \min$,

$$\Delta \varphi = \bar{f} \cdot \left(\frac{\alpha}{2} t m^2 + \frac{b}{4} m^4 - m h \right),$$

$\frac{\partial \varphi}{\partial m} = 0$ liefert $\alpha t m + b m^3 \stackrel{!}{=} h$.

$m(h) = m_{\text{spontan}} + \chi(T) \cdot h$, $\chi := \left. \frac{\partial m}{\partial h} \right|_{h=0}$ (Spinsuszeptibilität)

$$\left. \frac{\partial}{\partial h} \right|_{h=0} (\alpha t m + b m^3) : \quad \alpha t \chi + 3 b m_{\text{spontan}}^2 \chi \stackrel{!}{=} 1$$

Damit:

$$\chi(T) = \begin{cases} \frac{T_c}{\alpha \cdot (T - T_c)} & \text{für } T > T_c \\ \frac{T_c}{2\alpha \cdot (T_c - T)} & \text{für } T < T_c \end{cases} \quad (77)$$

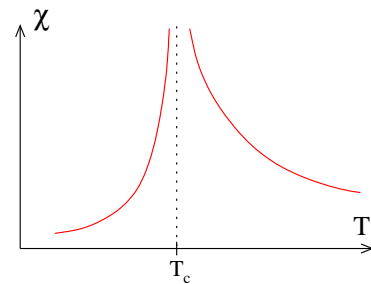


Abbildung 6.8: Curie-Weiss-Gesetz

Exakt am Phasenübergangspunkt ($T = T_c$):

$$m = \left(\frac{h}{b} \right)^{\frac{1}{3}}$$

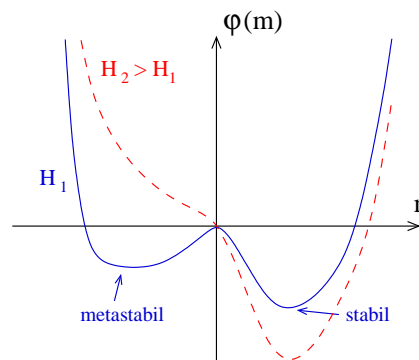


Abbildung 22: Verlauf von $\varphi(m)$ unter Einfluss eines Magnetfeldes H

Die freie Energie $\phi(m, H)$ hat zwei Minima für $T < T_c$! Bei Variation von H durch Null tauschen beide Minima ihre Rolle $\hat{=}$ Phasenübergang erster Ordnung (Sprung der Magnetisierung von m_{spontan} nach $-m_{\text{spontan}}$).

Für noch größere Felder verschwindet metastabiles Minimum.

Das Phasendiagramm ist damit:

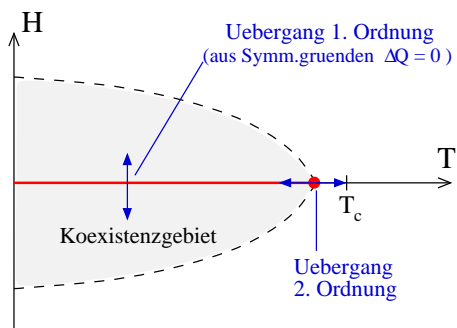


Abbildung 23: H - T -Phasendiagramm für einen Ferromagneten

$\phi(m)$ hat jeweils folgende Form:

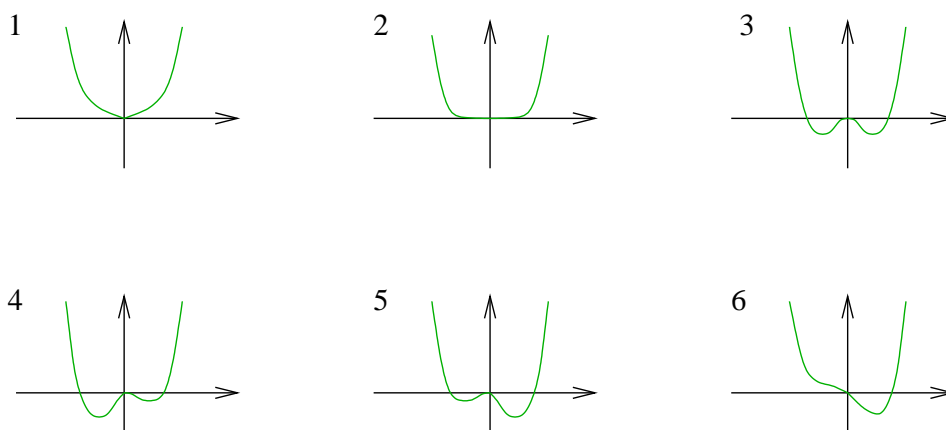
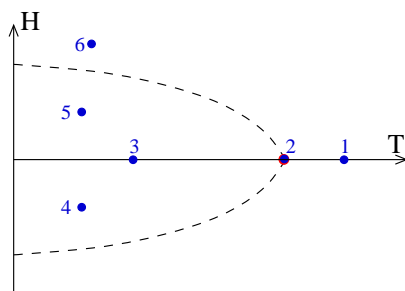


Abbildung 24: Zusammenhang von Phasendiagramm und $\varphi(m)$

Analoges Verhalten für van-der-Waals-Gas (OP ist hier die Dichte) :

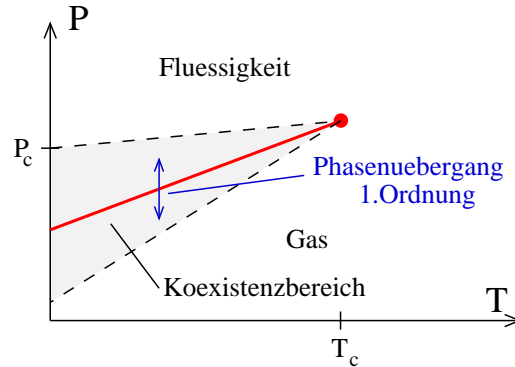


Abbildung 25: P - T -Diagramm für VdW-Gas

Räumliche Korrelationen

Aufgrund von Fluktuationen wird der Ordnungsparameter ortsabhängig von seinem Mittelwert abweichen. Innerhalb der Landau-Theorie können solche räumlichen Korrelationen $\vec{m}(\vec{r})$ erlaubt werden. Da Variationen Energie kosten, und zwar weniger Energie für langsame Variationen, erhält man in einer Gradientenentwicklung einen zusätzlichen Beitrag $\propto |\nabla \vec{m}|^2$:

$$\varphi(T, \vec{H}, \vec{m}(\vec{r})) = \varphi_0 + \bar{f} \cdot \left(\frac{a(T)}{2} \vec{m}^2 + \frac{b(T)}{4} \vec{m}^4 + \xi_0^2 (\nabla \vec{m}(\vec{r}))^2 - \vec{h} \cdot \vec{m} \right) \quad (78)$$

Ginsburg-Landau-Funktional

ξ_0 ist dabei eine natürliche Längenskala, siehe unten.

Die freie Energie folgt durch Integration:

$$F = \int d^D r \varphi(T, \vec{H}, \vec{m}_{GG}(\vec{r}))$$

Wir betrachten jetzt die Änderung der freien Energie durch eine Abweichung $\delta m(\vec{r})$ vom Gleichgewichtszustand \vec{m}_0 . Entwickeln:

$$\delta F = \frac{1}{2} \int d^D r \bar{f} \delta m(\vec{r}) \cdot \underbrace{(\alpha t + 3bm_0^2)}_{=:A} - \xi_0^2 \nabla^2 \cdot \delta m(\vec{r})$$

Fourierzerlegung von δm :

$$\delta F = \frac{1}{2} \sum_k \bar{f} \delta m(\vec{k}) \cdot (A + \xi_0^2 k^2) \cdot \delta m(-\vec{k})$$

Die Korrelationsfunktion $\langle \delta m \delta m \rangle$ berechnet sich aus:

$$\langle \delta m(k) \delta m(k') \rangle = \frac{1}{Z'} \prod_k \int dm(k) \delta m(k) \delta m(k') e^{-\beta \delta F},$$

wobei sich $\exp(-\beta V \varphi_0)$ in Zähler und Nenner kürzt. Details der Rechnung siehe in [?]. Das Gaußsche Integral lässt sich ausführen:

$$\langle \delta m(k) \delta m(k') \rangle = \delta_{k,-k'} \frac{kT}{f \cdot (A + \xi_0^2 k^2)}$$

Fourier-Trafo in den Ortsraum:

$$\langle \delta m(r) \delta m(r') \rangle = \langle m(\vec{r}) m(\vec{r}') \rangle - m_0^2 =: G(\vec{r} - \vec{r}')$$

mit:

$$G(r) = \int \frac{d^D k}{(2\pi)^D} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \langle \delta m(k) \delta m(-k) \rangle$$

Für $D = 3$ exakt:
$$G(r) = \frac{kT}{c} \frac{e^{-r/\xi(T)}}{r}$$

Allgemein für große r :

$$G(r) \propto \frac{e^{-r/\xi(T)}}{r^{(D-1)/2}} \xi^{\frac{3-D}{2}}$$

Dabei ist $\xi(T)$ die Korrelationslänge:

$$\xi(T) = \frac{\xi_0}{\sqrt{A}} = \begin{cases} \frac{\xi_0}{\sqrt{\alpha t}} & \text{für } T > T_c \\ \frac{\xi_0}{\sqrt{2\alpha|t|}} & \text{für } T < T_c \end{cases} \quad (79)$$

Räumliche Fluktuationen des Ordnungsparameters sind also korreliert auf einer Längenskala $\xi(T)$, die am kritischen Punkt divergiert,

$$\xi(T) \propto |t|^{-\nu}, \quad \nu = \frac{1}{2}$$

Am kritischen Punkt ist $\xi(T) = \infty$, und $G(r) \propto r^{2-D}$ in der Landau-Theorie.

Nahe des kritischen Punktes variiert der Ordnungsparameter langsam, dies rechtfertigt die Gradientenentwicklung in der Ginsburg-Landau-Theorie.

Die Divergenz der Korrelationslänge am kritischen Punkt bedeutet, daß sich die relevante Physik auf großen Längenskalen abspielt, d.h. mikroskopische Details werden unwichtig.

⇒ Universalität der kritischen Phänomene

Fluktuationen und Ginsburg-Kriterium

Wie erwähnt ist die Landau-Theorie in der Nähe des Phasenübergangs (d.h. des kritischen Punktes) u.U. inkorrekt. Warum?

Die Landau-Theorie als Molekularfeld-Theorie vernachlässigt Fluktuationen des Ordnungsparameters. Die Qualität einer solchen Näherung hängt davon ab, wie groß Fluktuationen im Vergleich zum Mittelwert sind. Wir betrachten Korrelationsfunktionen auf charakteristischer Längenskala $\xi(T)$:

$$\frac{\langle \delta m(\vec{r} = \xi(T)) \delta m(\vec{r} = 0) \rangle}{m_0^2} \underset{\substack{\downarrow \\ \propto \\ \uparrow \\ m \propto (-t)^{1/2}}}{\langle \delta m(\xi) \delta m(0) \rangle \propto \xi^{2-D}}}{\xi(T)^{2-D}} \underset{\substack{\xi \propto |t|^{-1/2} \\ \downarrow \\ \propto}}{\frac{\xi(T)^{2-D}}{|t|}} |t|^{\frac{D-4}{2}} \xrightarrow{|t| \rightarrow 0} \begin{cases} 0 & D > 4 \\ \infty & D < 4 \end{cases}$$

Das heißt, die relativen Fluktuationen des OP verschwinden in der Nähe des Phasenübergangs für $D > 4$ (!) - dann ist die Landau-Theorie asymptotisch korrekt und die Exponenten im Kapitel 6.4 exakt. Dagegen sind für $D < 4$ Fluktuationen groß, und eine Molekularfeldnäherung ist nicht ausreichend (sie ist für $|t| \rightarrow 0$ qualitativ falsch!)⁴.

Allerdings kann der numerische Vorfaktor der Fluktuationen klein sein. Einer der "günstigsten" Fälle ist ein dreidimensionaler Supraleiter, hier erhält man:

$$\frac{\langle \delta \psi(\xi) \delta \psi \rangle^{(0)}}{|\psi|^2} \propto \left(\frac{kT_c}{\varepsilon_F} \right) |t|^{-\frac{1}{2}}$$

Damit werden Fluktuationen erst wichtig, wenn $|t| < \left(\frac{kT_c}{\varepsilon_F} \right)^4 \sim 10^{-10}$.

⁴In $D = 4$ treten logarithmische Korrekturen zu den Potenzgesetzen mit Molekularfeld-Exponenten auf.