

# 1 Einführung

## *Schwabl Kapitel 1.1*

Makroskopische Systeme aus  $N \gg 1$  Teilchen.

Mikrozustand und mikroskopische Gesetze

- Klassische Physik:

Punkt  $(\vec{r}, \vec{p}) \in$  Phasenraum  $\simeq \mathbb{R}^{6N}$

$$m_1 \ddot{\vec{r}} = \vec{F}_1$$

- Quantenmechanik:

Wellenfunktion  $\Psi(\vec{r}, t) \in \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^{3N})$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi$$

Makrozustand und Makroskopische Gesetze

- Temperatur  $T$ , Volumen  $V$ , Druck  $P$ , ...
- $PV = nk_B T$ ,  $U = RI$

Mikroskopische Gesetze  $\implies$  makroskopische Gesetze.

Makrozustand  $\iff$  Zeitmittelung

- Klassische Physik:

$$\bar{A}(t) = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{\Delta t+t} dt' A(\vec{r}(t'), \vec{p}(t'))$$

- Quantenmechanik:

$$\bar{B}(t) = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{\Delta t+t} dt' \langle \Psi(t) | \hat{B} | \Psi(t) \rangle$$

Mikroskopische Zeitskala  $\ll \Delta t \ll$  makroskopische Zeitskala

Statistische Mittelung

- Klassische Physik

$$\bar{A} = \int d^3r d^3p A(\vec{r}, \vec{p}) P(\vec{r}, \vec{p}), \quad \text{Wahrscheinlichkeitsdichte } P(\vec{r}, \vec{p})$$

- Quantenmechanik:

$$\bar{B} = \text{tr}(\hat{B} \hat{\rho}) \quad \text{Dichteoperator } \hat{\rho}$$

Statistische Physik

- Bestimmung von  $P$  und  $\hat{\rho}$
- Berechnung der Ensemblemittelung

- Anwendung auf physikalische Probleme

Reduktionismus

$$\text{System} = \{\text{Einzelteile}\}$$

Elementarteilchenphysik  $\rightarrow$  Festkörperphysik, Chemie  $\rightarrow$  Biologie  $\rightarrow$  Medizin  $\rightarrow$  Psychologie  $\rightarrow$  Soziologie

“*More is different*” P.W. Anderson

## 2 Wahrscheinlichkeitstheorie

Schwabl Kapitel 1.2, 1.5.1

### Einige Definitionen

**Zufallsvariable**  $x$  Wert von  $x$  hängt von einem Zufallsereignis ab Beispiel Messung:  $x = X_{\text{exakt}} + \text{Messfehler}$

**Häufigkeit**  $N$  identische Versuche,  $N_x = \text{Anzahl der Werte } x \implies \frac{N_x}{N}$

**Empirische Wahrscheinlichkeit**  $P_x = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_x}{N}$ .

$$\sum_x P_x = 1, \quad 1 \geq P_x \geq 0$$

**Wahrscheinlichkeitsdichte**  $w(x)$   $x \in \mathbb{R}$ .

$w(x)\Delta x = \text{Wahrscheinlichkeit für einen Wert } \in [x, x + \Delta x]$

$$\int dx w(x) = 1, \quad w(x) \geq 0$$

Beziehung mit diskreter Wahrscheinlichkeit:

$$w(x) = \sum_i P_i \delta(x - x_i)$$

### Mittelwert/Erwartungswert

$$\langle f(x) \rangle = \sum_x f(x) P_x \text{ beziehungsweise } \int dx w(x) f(x)$$

### Schwankungsquadrat

$$\Delta X^2 = \langle (x - \langle X \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 \quad \Delta x \Delta p \geq \hbar/2$$

## 2.1 Zentraler Grenzwertsatz

Es gibt  $N$  unabhängige aber identische Zufallsvariablen  $x_i, i = 1, \dots, N$ .

$$P(x_1, \dots, x_N) = P(x_1)P(x_2) \dots P(x_N)$$

Außerdem existieren  $\langle x \rangle, \Delta x$  von  $P(x)$ .

Mittelwert  $Y = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$  ist eine Zufallsvariable mit Wahrscheinlichkeit  $Q_N(Y)$

$$Q_N(Y) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(Y-a)^2}{2\sigma^2}\right)$$

$$a = \langle x \rangle, \quad \sigma = \frac{\Delta x}{\sqrt{N}}$$

Abbildung 1: Normalverteilung,  $Y = \langle X \rangle \pm \frac{\Delta X}{\sqrt{N}}$

## 3 Klassische Physik

**N Teilchen** Mikrozustand  $(q, P) \in$  Phasenraum  $\simeq \mathbb{R}^{6n}$

**Kanonische Gleichungen**

$$\dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial P_j} \quad \dot{P}_j = -\frac{\partial H}{\partial q_j}, \quad j = 1, \dots, 3N$$

## Anfangsbedingung

$$(q_0, P_0) = (q_0(t_0), P(t_0)) \implies \text{Bahn } (q(t|q_0, P_0), P(t|q_0, P_0))$$

## Kanonische Transformation

$$(q(t), P(t)) \iff (q(t'), P(t'))$$

## Ziel

$$\bar{A} = \int d^{3N}q d^{3N}p A(q, P) P_G(q, P)$$

Gleichgewichtsverteilung  $P_G(q, P) = ?$

## Unschärfe Anfangsbedingung

$$P(q, P, t_0) = P_0(q, P)$$

Scharfe Anfangsbedingung:  $P_0(q, P) = \delta(q - q_0)\delta(P - P_0)$ . Differentialgleichung für  $P(q, P, t)$ :  
Liouville-Gleichung.

$$P(t) = P(q, P, t) d^{3N}q d^{3N}p = P(t') = P(q, P, t') d^{3N}q' d^{3N}p'$$

## Liouville-Satz

$$d^{3N}q d^{3N}p = d^{3N}q' d^{3N}p' \quad \left[ \text{Jacobi-Matrix } \frac{d^{3N}q' d^{3N}p'}{d^{3N}q d^{3N}p} = 1 \right]$$

$$\implies P(q(t), P(t), t) = P(q(t'), P(t'), t'), \quad \text{Erhaltungsgröße } \frac{dP}{dt} = 0$$

## Kettenregel

$$\frac{dP(q(t), P(t), t)}{dt} = \frac{\partial P}{\partial t} + \{H, P\}$$

## Liouville-Gleichung

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \{P, H\}$$

Bedingungen für  $P_G(q, P)$  (im Gleichgewicht)

- $\{P_G, H\} = 0$
- $P_G \geq 0$
- $\int d^{3N}q d^{3N}p P_G(q, P) = 1$ .

Superpositionsprinzip: Lösungen  $P_1, P_2 \implies P = a_1 P_1 + a_2 P_2$  mit  $a_1, a_2 \geq 0, \quad a_1 + a_2 = 1$ .

Makrozustand:  $T, V, P, \dots \implies P_0$  oder  $P_g$ ?

## 4 Quantenmechanik

Schwabl Kapitel 1.4, 1.5.2

$N$  Teilchen, Mikrozustand  $|\Psi\rangle \in \mathcal{H} \simeq \mathcal{L}_2(\mathbb{R}^{3N})$

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = H |\Psi(t)\rangle$$

Anfangsbedingung  $|\Psi_0\rangle \rightarrow |\Psi(t)\rangle$  (eindeutig)

$$\text{Erwartungswert } A(t) = \langle \Psi(t) | \hat{A} | \Psi(t) \rangle = \langle \hat{A} \rangle$$

Ziel:

$$\text{Statistische Mittelung } \langle \hat{A} \rangle = \text{tr}(\hat{A} \hat{\rho}_G), \quad \hat{\rho}_G = ?$$

### Definition

Statistischer Operator, Dichteoperator, Dichtematrix, ...

$$\hat{\rho} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}, \text{ linear}$$

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}^{+\dagger}$$

$$\text{positiv-semidefinit } \langle \varphi | \hat{\rho} | \varphi \rangle \geq 0 \forall |\varphi\rangle \in \mathcal{H}$$

$$\text{tr } \hat{\rho} = 1$$

$$\begin{aligned} \text{Spektrale Zerlegung} \quad \hat{\rho} &= \sum_n p_n |n\rangle \langle n| \\ &= \int d\lambda |\lambda\rangle \langle \lambda| w(\lambda) \end{aligned}$$

$$\text{Dichteoperator} \implies \begin{aligned} p_n &\geq 0 \\ \sum_n p_n &= 1 \\ p_n &\in \mathbb{R} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} w(\lambda) &\geq 0 \\ \int d\lambda w(\lambda) &= 1 \\ w(\lambda) &\in \mathbb{R} \end{aligned}$$

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n p_n \langle n | \hat{A} | n \rangle.$$

**Reiner Zustand :**

$$p_{n_0} = 1, p_n = 0 \forall n \neq n_0, \quad \hat{\rho} = |n_0\rangle \langle n_0| \implies \hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$$

**Gemisch :**  $p_n \neq 0$  für 2 oder mehr  $n$ .

- Verschränkte Zustände
- Statistisches Gemisch

### Spektrale Zerlegung

$$\hat{A} = \sum_{\alpha} a_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha|$$

$$\langle A \rangle = \sum_n p_n \sum_{\alpha} a_{\alpha} |\langle n | \alpha \rangle|^2 = \sum_n \sum_{\alpha} \underset{\text{Stat. Zufall}}{p_n} \underset{\text{Q.M. Zufall}}{|\langle n | \alpha \rangle|^2} a_{\alpha}$$

$$\text{Gemisch: 2 Quellen: } I_1, \theta_1, \quad I_2, \theta_2 \implies I' = I_1(\cos \theta_1)^2 + I_2(\cos \theta_2)^2$$

$$p_1 = \frac{I_1}{I_1 + I_2}, \quad p_2 = \frac{I_2}{I_1 + I_2}$$

## Von Neumann Gleichung

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}}{dt} = [H, \hat{\rho}]$$

- Anfangsbedingung  $\hat{\rho}_0 \rightarrow \hat{\rho}(t)$
- Gleichgewicht:

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = 0 \implies [H, \hat{\rho}] = 0$$

- Superpositionsprinzip  $\rho = a_1 \rho_1 + a_2 \rho_2$  mit  $a_1, a_2 \geq 0$ , und  $a_1 + a_2 = 1$
- Im Gleichgewicht:

$$\hat{\rho}_G = \sum_n p_n |E_n\rangle \langle E_n| = \int dE w(E) |E\rangle \langle E| \quad \text{mit } H |E\rangle = E |E\rangle$$

- Isoliertes System:

$$p_n = \frac{1}{Z_n} \text{ für } E_n = E_0, \quad Z_n = \text{Entartung des Niveaus } E_0$$

- Geschlossenes System:

$$p_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \text{ mit } \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

## Entropie und Ensemble

*Schwabl Kapitel 2.1-2.5*

**Definition** Entropie (Quantenstatistik)

$$S = -k_B \text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \quad k_B = k = \text{Boltzmann-Konstante} \approx 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

### Eigenschaften

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \sum_n p_n |n\rangle \langle n| & p_n &\geq 0 & \sum_n p_n &= 1 \\ S(\{p_n\}) &= -k_B \sum_n p_n \ln p_n \end{aligned}$$

Hinweise:

$$\begin{aligned} \text{tr } \hat{A} &= \sum_n \langle n | \hat{A} | n \rangle & f(\hat{\rho}) &= \sum_n f(p_n) |n\rangle \langle n| \\ e^{\hat{A}} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \hat{A}^n \end{aligned}$$

Die Entropie ist also über die Diagonalelemente der Dichtematrix in diagonalisierter Form berechenbar. Dies ist wohldefiniert, da jede Dichtematrix diagonalisiert werden kann.

Extrema mit Nebenbedingung  $\sum_n p_n = 1$

- Minimum  $S = 0$  für einen reinen Zustand ( $p_{n_0} = 1, p_n = 0 \quad \forall n \neq n_0$ )
- Maximum  $S = k_B \ln M$  für  $p_n = \frac{1}{M} \quad \forall 1, \dots, M$ .

Die Entropie ist maximal für Unkenntnis über den Zustand des Systems (Auch Maß für Unordnung).

### Extensivität

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B, \quad \hat{\rho} = \hat{\rho}_A \otimes \hat{\rho}_B$$

$$\hat{\rho}_A \rightarrow \hat{\rho}_A \otimes \hat{I}_B$$

$$\hat{\rho}_B \rightarrow \hat{I}_A \otimes \hat{\rho}_B$$

$$\implies [\hat{\rho}_A, \hat{\rho}_B] = 0$$

$$\begin{aligned} S &= -k_B \operatorname{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \\ &= -k_B \operatorname{tr}[(\hat{\rho}_A \otimes \hat{\rho}_B) \ln (\hat{\rho}_A \otimes \hat{\rho}_B)] \\ &= -k_B \operatorname{tr}(\hat{\rho}_A \ln \hat{\rho}_A) - k_B \operatorname{tr}(\hat{\rho}_B \ln \hat{\rho}_B) = S_A + S_B \end{aligned}$$

Nebenbedingung

$$S \leq S_A + S_B$$

(z.B. verschränkte Systeme)

**Beispiel** System von  $N$  Spins  $S$  ( $\vec{S}^2 = S(S+1)$ ).

Hilbert-Raum für einen Spin  $= \mathcal{H}_1 = \mathbb{C}^{2S+1}$ . Gesamter Hilbert-Raum

$$\mathcal{H} = \bigotimes_{i=1}^N \mathcal{H}_i$$

$$\dim \mathcal{H} = (2S+1)^N = M$$

- Minimum  $S = 0$  z.B. für  $|\Psi\rangle = |\uparrow, \uparrow, \uparrow, \dots, \uparrow\rangle$ .
- Maximum  $S = k_B \ln M$  für  $\hat{\rho} = \frac{1}{n} \hat{I} = k_B n \ln (2S+1)$

### Gleichgewicht

$$\begin{aligned} 0 = \frac{d\rho}{dt} &\iff [H, \hat{\rho}] = 0 \implies \rho = \sum_m p_n |E_n\rangle \langle E_n| \\ &\implies E = \langle \hat{H} \rangle = \operatorname{tr}(\hat{\rho} \hat{H}) = \sum_n p_n E_n \end{aligned}$$

$$\rho |E_n\rangle = p_n |E_n\rangle$$

$$H |E_n\rangle = E_n |E_n\rangle$$

**Definition** Statistisches Ensemble oder Gesamtheit

Sie ist eine Gewichtete Menge der Mikrozustände, die einen Makrozustand entsprechen.

$$\{(|N\rangle, p_n)\} \equiv \hat{\rho} = \sum_n p_n |n\rangle \langle n|$$

## Zentrales Postulat der statistischen Physik

System mit  $N \rightarrow \infty$  Freiheitsgraden im Gleichgewicht.

- $S$  ist maximal für einen gegebenen Makrozustand. Das erlaubt uns eine eindeutige Bestimmung des statistischen Operators  $\hat{\rho}$ .
- Statistische Mittelungen der Observablen erfüllen die makroskopischen Gesetze der Thermodynamik.

$$S = -k_B \text{tr} \hat{\rho}_B = -k_B \langle \ln \hat{\rho}_G \rangle$$

$$\langle \hat{\mathcal{O}} \rangle = \text{tr}(\hat{\rho}_G \mathcal{O}) \qquad U = \langle \hat{H} \rangle$$

### Definition Entropie (Thermodynamik)

Wir betrachten ein System in einem Bad, mit welchem es Energie austauschen kann. Eine ideale Situation, in welcher alle Prozesse die wir betrachten reversibel sind.

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Zustandsfunktion oder thermodynamische Variable.

- Extensiv
- monoton steigend  $\frac{\partial S}{\partial E} > 0$
- $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{S}{N} = 0$ .

**Nebenbedingung** Für bestimmte Modelle statistische Entropie nicht gleich der thermodynamischen Entropie, das bedeutet das Modell ist nicht physikalisch. Eigentlich hat man in den letzten 100 Jahren in denen man Forschung betreibt kein Problem gefunden, das man nicht lösen konnte. Es gibt verschiedene Situationen in der Praxis, in denen man die Makrozustände beschreibt.

## Mikrokanonisches Ensemble

Es beschreibt ein isoliertes System.

### Freie thermodynamische Variablen

- Teilchenzahl  $N$
- Volumen  $V$
- Magnetisierung  $M$
- Energie  $E$

**Zustandsfunktion** Druck  $P(N, V, E)$

### Maximierung der Entropie

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Omega} P_E P_N \dots$$
$$\hat{\rho} \delta(\hat{H} - E) \delta(\hat{N} - N)$$



## Kanonisches Ensemble

Beschreibt ein geschlossenes System.

### Freie thermodynamische Variablen

- Temperatur  $T$
- $N, V, M$

**Zustandsfunktionen**  $E(T, N, V)$

**Maximum der Entropie** Für feste  $T, N, V, \dots$

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} \hat{P}_N \dots \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

**Zustandssumme**

$$Z = \text{tr } e^{-\beta \hat{H}}$$

## Großkanonisches Ensemble

Beschreibt ein offenes System

### Freie Thermodynamische Variablen

- Chemisches Potential  $\mu$
- $T, V, \dots$

**Zustandsfunktionen**  $N(T, \mu, V)$

**Maximum der Entropie** für feste  $T, \mu, V$  falls

$$\hat{\rho}_G = \frac{1}{Z_{GK}} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} P$$

**Großkanonische Zustandssumme**  $Z_{GK} \text{tr } e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}$

## Viele weitere Ensembles

Zu jeder intensiven Variable gibt es eine Extensive Variable(Observable).

Äußeres Feld Intensive Variable	Observable Extensive Variable
$y$	$x$
$\hat{\rho}_G e^{-\beta y \hat{x}}$	$\hat{\rho}_G P_x \delta(\hat{x} - x)$
Beispiele	
$M$	$N$
$P$	$V$
$H$	$M$
Magnetfeld	Magnetisierung

## Mikrokanonisches Ensemble

Wir betrachten ein isoliertes System. Zum Beispiel ein Gas in einem Behälter welcher isoliert ist. Energie und Teilchenzahl sind fest. Genauso das Volumen. Eine Ähnliche Situation wäre auch ein magnetisches Material. Die Isolation wäre hier ein Material welches keine magnetischen Felder durchlässt. Typisch für das isolierte System ist, dass die Energie eine kontrollierbare Variable ist. Es gibt also eine freie thermodynamische Variable  $E$ . Die erlaubten Mikrozustände sind die Eigenzustände des Hamilton-Operators  $H$  zur Energie  $E$ . Das Ziel ist nun die Mikrozustände zu beschreiben und die makroskopischen Variablen zu berechnen. Man braucht dazu den statistischen Operator.

### Diskretes Eigenspektrum

$$\hat{\rho} = \sum_n p_n |n\rangle \langle n| \quad : \quad \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H} \quad p_n = 0 \quad \forall n \text{ mit } E_n \neq E$$

$$\hat{\rho} = \sum_{n=1}^{w(E)} p_n |n\rangle \langle n| \quad w(E) = \text{Entartung der Eigenenergie } E$$

Wir verwenden das Postulat der Maximierung der Entropie:

$$S(E) = -k_B \sum_{n=1}^{w(E)} p_n \ln p_n, \quad \sum_{n=1}^{w(E)} p_n = 1$$

$$0 = \frac{\partial S}{\partial p_n} - \lambda \frac{\partial}{\partial p_n} \left( \sum_{m=1}^{w(E)} p_m - 1 \right)$$

$$= -k_B (\ln p_n + 1) - \lambda \quad \forall 1, \dots, w(E)$$

$$\text{Extrema für } \implies p_n = e^{-\frac{\lambda}{k_B} - 1} \implies p_n = \frac{1}{w(E)}$$

$$\implies S(E) = k_B \ln(w(E)) \text{ ist auch ein Maximum}$$

### Dichteoperator im Gleichgewicht

$$\hat{\rho}_G = \sum_{n=1}^{w(E)} \frac{1}{w(E)} |n\rangle \langle n| = \frac{1}{w(E)} P_E = \frac{1}{w(E)} \delta(H - E)$$

$$\text{tr } \hat{\rho}_G = 1$$

$$\text{tr } P_E = w(E)$$

## Kontinuierliches Spektrum

$$\hat{\rho} = \int d\lambda |\lambda\rangle \langle \lambda| p(\lambda)$$

$$N(E) = \text{Anzahl der Zustände mit einer Eigenenergie} \leq E$$

Hinweis: Für ein diskretes System von Eigenzuständen für ein kontinuierliches Spektrum kann man die Anzahl der Eigenzustände kleiner als  $w$  definieren.

$$\begin{aligned} w(E) &= \frac{dN}{dE} = \text{Zustandsdichte} \\ \implies w(E)\Delta E &= \text{Anzahl der Eigenzustände in } [E, E + \Delta E] \\ S(E) &= k_B \ln(w(E)\Delta E) \\ \hat{\rho} &= \frac{1}{w(E)} \delta(H - E) \end{aligned}$$

## Thermodynamische Variablen

Man macht eine Statistische Mittelung

$$\langle \hat{\mathcal{O}} \rangle = \text{tr}(\hat{\rho}_G \hat{\mathcal{O}})$$

## Beispiele

$$\text{Innere Energie: } U = \langle H \rangle = E$$

$$\text{Magnetisierung: } M_z = \langle S_z \rangle$$

## Thermodynamischer Limes ( $N \rightarrow \infty$ )

**Definition** Temperatur

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_x$$

**Definition** Konjugierte Variablen

Beispiele:

$$x = \left\{ \begin{array}{c} M \longleftrightarrow H \\ N \longleftrightarrow M \\ V \longleftrightarrow P \end{array} \right\} y$$

$$S(E, X) \qquad y = \pm T \left( \frac{\partial S}{\partial X} \right)_E$$

## Statistische Physik

Extensive Observable  $\hat{x}$ ,

$$\implies \langle \hat{x} \rangle = x$$

$$[\hat{x}, \hat{H}] \xrightarrow{N \gg 1} N^0, n^{-1}$$

$$S(E, X) = k_B \ln w(E, X)$$

## Beispiel: System von nicht-wechselwirkenden Spins

$$N \text{ Spins } s = 1, \quad H = \sum_{i=1}^N H_i = J \sum_{i=1}^N S_{iz}^z \quad (J > 0)$$

Eigenzustände:

$$\begin{aligned} 1 \text{ Teilchen } & \begin{cases} H_i |m_j\rangle = JS_{jz}^z |m_j\rangle = J\hbar^2 m_j^2 \\ S_{zj} |m_j\rangle = \hbar m_j |m_j\rangle \end{cases} \quad m_j = -1, 0, 1 \\ N \text{ Teilchen } & \begin{cases} \text{Dim } \mathcal{H} = 3^N \\ |\{m_j\}\rangle = |m_j\rangle \otimes |m_j\rangle \otimes \dots \otimes |m_N\rangle \\ E(\{M_j\}) = J \sum_{j=1}^N m_j^2 \\ S_z |\{m_j\}\rangle = \sum_j m_j |\{m_j\}\rangle \\ H |\{m_j\}\rangle = E(\{m_j\}) |\{m_j\}\rangle \end{cases} \quad M = \sum_j m_j |\{m_j\}\rangle \end{aligned}$$

**Problem** Entartung  $w(E, M)$

$$\begin{aligned} N_+ &= \text{Anzahl der Spins mit } m_j = +1 \text{ in } \{m_j\} \\ N_0 &= \text{Anzahl der Spins mit } m_j = +0 \text{ in } \{m_j\} \\ N_- &= \text{Anzahl der Spins mit } m_j = -1 \text{ in } \{m_j\} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} E = J(N_+ + N_-) \\ M = N_+ - N_- \\ N = N_+ + N_- + N_0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} N_+ = \frac{R+M}{L} = \frac{r+m}{L} N \\ N_- = \frac{R-M}{L} = \frac{r-m}{L} N \\ N_0 = N - R = (1-r)N \end{cases}$$

$$\text{Energie pro Spin ist } r = \frac{R}{N} = \frac{E}{NJ} \in [0, 1]$$

$$\text{Magnetisierung pro Spin } m = \frac{M}{N} \in [-1, 1]$$

Problem:  $N_+$  unterscheidbare Zustände  $m_j = +1$  auf  $N$  Spins verteilen.

$$\Rightarrow \binom{N}{N_+} = \frac{N!}{N_+!(N-N_+)!} \text{ Möglichkeiten}$$

Danach:  $N_-$  unterscheidbare Zustände auf  $N - N_+$  Spins mit  $m_j = -1$  verteilen.

$$\Rightarrow \binom{N - N_+}{N_-} \text{ Moeglichkeiten}$$

Also insgesamt:

$$\begin{aligned} w(E, M) &= w(N_+, N_-) \\ &= \binom{N}{N_+} \binom{N - N_+}{N_-} \\ &= \frac{N!}{N_+! N_-! N_0!} \end{aligned}$$

Damit folgt die Entropie:

$$\begin{aligned} S(E, M) &= S(N_+, N_-) \\ &= k_B \ln \left( \frac{N!}{N_+! N_-! N_0!} \right) \end{aligned}$$

Annahme:  $N, N_+, N_0, N_- \gg 1$  aber

$$\begin{aligned} \frac{N_+}{N}, \frac{N_-}{N}, \frac{N_0}{N} &\text{ fest und endlich} \\ \Leftrightarrow m, n &\text{ fest und endlich} \\ \Leftrightarrow M, E &\text{ sind extensiv } (M, E \propto N) \end{aligned}$$

Stirling Formel

$$\begin{aligned} \ln N! &\approx N \ln N - N \\ \Rightarrow S(E, M) &= k_B N f(r, m) \\ f(r, m) &= - \left[ \frac{r+m}{2} \ln(r+m) + \frac{r-m}{2} \ln \frac{(r-m)}{2} + (1-r) \ln(1-r) \right] \end{aligned}$$

**Temperatur**

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_M = \frac{k_B}{J} \ln \left( \frac{2(1-r)}{\sqrt{r^2 - m^2}} \right)$$

**Ohne Magnetisierung**  $M = 0$  genau dann, wenn  $m = 0$ .

$$S(E) = -kN \left[ r \ln \frac{r}{2} + (1-r) \ln(1-r) \right]$$

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{J} \ln \left( \frac{2(1-r)}{r} \right) \begin{cases} > 0 & \text{falls } 0 < r < \frac{2}{3} \\ < 0 & \text{falls } \frac{2}{3} < r < 1 \end{cases}$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow r(T) &= \frac{2}{e^{\beta J} + 2}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \\ E(T) &= NJ \frac{2}{e^{\beta J} + 2} \\ S(T) &= kN \left[ \frac{2}{e^{\beta J} + 2} \ln(e^{\beta J} + 2) - \frac{1}{e^{\beta J} + 2} \ln(1 + 2e^{-\beta J}) \right]\end{aligned}$$

## Diskussion

Tiefe Temperaturen

$$k_B T \ll J \iff \beta J \longrightarrow \infty \implies \begin{cases} E \longrightarrow 0 \\ S \longrightarrow 0 \end{cases}$$

Nebenbedingung für  $J < 0$ :

$$\implies \begin{cases} E = NJ \\ S = k_B N \ln(z) \end{cases}$$

Hohe Temperatur  $k_B T \gg J$

$$\iff \beta J \longrightarrow 0 \implies \begin{cases} E = \frac{2}{3} NJ \\ S = \frac{1}{3} k_B N \ln(3) \end{cases}$$

## Kanonisches Ensemble

Schwabl Kapitel 2.6

Schwabl nimmt an, dass man das gesamte System mikrokanonisch behandeln kann.  $\hat{\rho} \propto \delta(\hat{H} - E)$ . Das innere Teilsystem 2 ist viel kleiner als das äußere Teilsystem 1. Also ist auch die Änderung der Energie des Systems 1  $\Delta E_1 \gg \Delta E_2$ . Man benutzt dann das Prinzip der Maximierung der Entropie  $S$  woraus folgt, dass

$$\hat{\rho}_2 = e^{-\hat{H}_2/(k_B T_2)}$$

Quantenmechanik Anmerkung:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \quad \text{Basis } \{|n_1\rangle \otimes |n_2\rangle\} \text{ von } H$$

$$\text{tr } \hat{A} = \sum_n \langle n | \hat{A} | n \rangle = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \langle n_1 n_2 | \hat{A} | n_1 n_2 \rangle$$

$$\begin{aligned}\hat{A}_1 &= \text{tr}_{\mathcal{H}_1} \hat{A} = \sum_{n_2} \langle n_2 | \hat{A} | n_2 \rangle \\ &= \sum_{n_2} \sum_{n_1} \sum_{n'_1} \langle n_1 n_2 | \hat{A} | n'_1 n_2 \rangle |n_1\rangle \langle n'_1|\end{aligned}$$

$$\hat{\rho}_1 = \text{tr}_{\mathcal{H}_1} \hat{\rho} \implies S_1(E_1) = \frac{1}{T_1} = \left( \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right) = \frac{1}{T}.$$

Wir betrachten ein geschlossenes System im Gleichgewicht mit Wärmebad der Temperatur  $T$ . Was ist der statistische Operator  $\hat{\rho}$ ?

**Definition** Freie Energie (Thermodynamik, makroskopisch)

$$F(T) = U(S(T)) - TS(T)$$

Legendre-Transformation

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_X &\iff T_X = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_X \\ &\implies S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_X \end{aligned}$$

**Postulat** Im thermischen Gleichgewicht ist die Entropie maximal. Dies gilt genau dann wenn die freie Energie minimal ist.

**Definition** Funktional der freien Energie In der mikroskopischen statistischen Physik.

$$\begin{aligned} F[\hat{\rho}] &= E[\hat{\rho}] - TS[\hat{\rho}] \\ \text{mit } E[\hat{\rho}] &= \langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{\mathcal{H}}) \end{aligned}$$

**Minimierung von**  $F[\hat{\rho}]$

Variationsrechnung  $\delta F = 0 \quad \forall \delta \hat{\rho}$

1.

$$\begin{aligned} \delta F &= F(\hat{\rho} + \delta \hat{\rho}) - F(\hat{\rho}) \\ &= \text{tr}(H \delta \hat{\rho}) + k_B T \text{tr}(\delta \hat{\rho} \ln \hat{\rho}) + k_B T \text{tr} \delta \hat{\rho} \\ &= \text{tr}((H + k_B T \ln \hat{\rho}) \delta \hat{\rho}) \end{aligned}$$

Wir verwenden, dass man kompakte operatoren in der Spur vertauschen kann.

$$\begin{aligned} \text{tr}(\hat{A} \hat{B}) &= \text{tr}(\hat{B} \hat{A}) \\ \text{tr} \hat{\rho} = 1 &\implies \text{tr} \delta \hat{\rho} = 0 \end{aligned}$$

2.

$$\delta F = 0 \quad \forall \delta \hat{\rho} \implies H + k_B \ln \hat{\rho} = c \iff \hat{\rho} = e^{\frac{\hat{H}}{k_B T}} e^{\frac{c}{k_B T}}$$

Die folgenden drei Formeln sollte man sich merken:

$$\implies \hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} \qquad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

*Kanonische Zustandssumme*

$$Z = \text{tr} e^{-\beta \hat{H}}$$

Minimum von  $F[\hat{\rho}] \equiv$  Freie Energie.

$$F = -k_B T \ln Z$$

Bemerkung:  $\hat{\rho} = e^{-\beta \hat{H}} P_N$

Weitere thermodynamische Variablen

$$x = \text{tr}(\hat{\rho}\hat{x}) \text{ z.B. } M, N$$

$$\text{Thermodynamik } y = \pm \left( \frac{\partial F}{\partial X} \right)_T, \text{ z.B. } P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, B = \left( \frac{\partial F}{\partial M} \right)_T$$

## Statistische Bedeutung der Wärme

$$\begin{aligned} dE &= d \text{tr}(\hat{\rho}\hat{H}) = \text{tr}(d\hat{\rho}\hat{H}) + \text{tr}(\hat{\rho}d\hat{H}) \\ dS &= -k_B d \text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -k_B \text{tr}(d\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) - k_B \text{tr} d\hat{\rho} \\ &= \frac{1}{T} \text{tr}(d\hat{\rho}\hat{H}) \\ \hat{\rho} &= \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} \\ \implies dE &= T dS + \text{tr}(\hat{\rho} d\hat{H}). \end{aligned}$$

### 1. Hauptsatz der Thermodynamik

$$dV = \delta Q + \delta A$$

- Reversibler Prozess

$$\delta Q = T dS = \text{tr}(d\hat{\rho}\hat{H})$$

$$\delta A = \text{tr}(\hat{\rho} d\hat{H}) \implies \text{Änderung der Wärme} \equiv \text{Änderung der Wahrscheinlichkeit der Mikrozustände}$$

## Energiefluktuationen

Wahrscheinlichkeit für Mikrozustand mit Energie  $E$ . Diskretes Spektrum

$$P(E) = \begin{cases} \frac{1}{Z} e^{-\beta E} & \text{Falls Eigenenergie } E \text{ existiert} \\ 0 & \text{Falls Eigenenergie } E \text{ nicht existiert} \end{cases}$$

Kontinuierliches Spektrum

$$P(E) = W(E) \Delta E$$

$$W(E) = w(E) \frac{1}{Z} e^{-\beta E}$$

Definition einiger Größen

- Mittelwert

$$\bar{E} = \int dE w(E) E = \langle \hat{H} \rangle = U$$

Nebenbedingung

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



- Schwankungsquadrat

$$\Delta E^2 = \int dE W(E) (E - \bar{E})^2 = \langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2$$

Nebenbedingung

$$\Delta E^2 = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = -\frac{\partial \langle \hat{H} \rangle}{\partial \beta}$$

- Wärmekapazität

$$C_x = \left( \frac{dU}{dT} \right)_x = \frac{1}{k_B T^2} \Delta E^2 \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

3. Hauptsatz

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_x = 0 \implies \lim_{T \rightarrow 0} \Delta E^2 = 0$$

### Relation mit dem mikrokanonischen Ensemble

Experiment:  $U$  und  $C_x$  sind extensiv. Das bedeutet mathematisch, dass  $U$  und  $C_x$  proportional zur Teilchenzahl  $N$  sind. Das bedeutet auch, dass der Mittelwert  $\bar{E}$  und das Schwankungsquadrat  $\Delta E$  proportional zur Teilchenzahl sind. Das bedeutet für die relative Breite:

$$\frac{\Delta E}{\bar{E}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{\text{Thermodynamischer Limes}} 0$$

$$P(\bar{E}) = W(\bar{E}) \Delta E \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 1$$

$$\text{oder } W(E) \rightarrow \delta(E - \bar{E})$$

Äquivalenz der mikrokanonischen und kanonischen Ensembles im thermodynamischen Limes ( $\frac{\Delta E}{N} \rightarrow 0$ ).

### Beispiel: Spin System

$$\hat{H} = J \sum_{i=1}^N S_{iz}^z - B \sum_{i=1}^N S_{iz} = \sum_{i=1}^N H_i$$

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} \quad [H_j, H_l] = 0 \quad \forall j, l = 1, \dots, N$$

$$Z = \text{tr}_{\mathcal{H}} e^{-\beta \hat{H}} = \text{tr}_{\mathcal{H}_1} e^{-\beta \hat{H}_1} \text{tr} e^{-\beta \hat{H}_2} \dots \text{tr}_{\mathcal{H}_N} e^{-\beta \hat{H}_N}$$

$$Z_1 = \text{tr}_{\mathcal{H}_1} e^{-\beta \hat{H}_1} = \sum_{m_1=1,0,1} \langle m_1 | e^{-\beta \hat{H}_1} | m_1 \rangle$$

$$\hat{H}_1 |m_1\rangle = (J m_1^2 - \beta m_1) |m_1\rangle$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow Z_1 &= 1 + e^{-\beta(J+B)} + e^{-\beta(J-B)} \\ \Rightarrow Z &= \left(1 + e^{-\beta(J+B)} + e^{-\beta(J-B)}\right)^N = \left(1 + 2e^{-\beta J} \cosh(\beta B)\right)^N\end{aligned}$$

$$Z = \left(1 + Ze^{-\beta J} \cosh(\beta B)\right)^N$$

*Freie Energie*

$$F(T, X) = -k_B T \ln Z(T, X) \quad X = V, M$$

*Freie Enthalpie*

$$G(T, Y) = -k_B T \ln Z(T, X) \quad y = P, B$$

*Legendre Transformation*

$$G(T, B) = F(T, M(T, B)) - M(T, B)B$$

$$B = \left(\frac{\partial F}{\partial M}\right)_T \quad M = -\left(\frac{\partial G}{\partial B}\right)_T$$

$$\Rightarrow G(T, B) = -k_B T N \ln \left(1 + 2e^{-\beta J} \cosh \beta B\right)$$

**Magnetisierung**

$$\begin{aligned}M &= \langle S_z \rangle = \frac{1}{Z} \text{tr}(e^{-\beta \hat{H}} \hat{S}_z) \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial B} \\ &= N \frac{2e^{-\beta J} \sinh(\beta B)}{1 + 2e^{-\beta J} \cosh(\beta B)}\end{aligned}$$

anmerkung:

$$Z = \text{tr } e^{-\beta H} \quad H = J \sum_i \hat{S}_{iz}^z - B \sum_i S_{iz}$$

- Tiefe Temperatur  $kT \ll J, |B|$ 
  - Falls  $|B| < J$  so geht  $M \rightarrow 0$
  - Falls  $|B| < J$  so geht  $M \rightarrow \tanh(\beta B) \rightarrow N \text{sign}(B)$  Im Grundzustand  $|m_1 = \text{sign } B\rangle$ .
- Hohe Temperatur  $kT \gg J, |B|$

**Curie-Gesetz**

$$M = N \frac{2}{3} \frac{B}{k_B T}$$

## Großkanonisches Ensemble

*Schwabl Kapitel 2.7*

Wir haben einen offenen Behälter, in dem sich ein Untersystem befindet. Man kontrolliert nicht die Teilchenzahl und die Energie, sondern nur die Temperatur und das chemische Potential. Es handelt sich also um ein offenes System im Gleichgewicht mit

- Einem Wärmebad bei Temperatur  $T$ .
- Einem Teilchenreservoir mit chemischem Potential  $\mu$ .

**Beispiel.** *Wasserspiegel*

**Definition.** *Großkanonisches Potential der Thermodynamik*

$$\Phi(T, \mu) = U(S(T, \mu), N(T, \mu)) - TS(T, \mu) - \mu N(T, \mu)$$

$$\begin{aligned} T &= \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{X, N} & \mu &= \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{X, T} \\ S &= - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{X, \mu} & N &= - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{X, T} \end{aligned}$$

**Postulat.** *Thermodynamisches Gleichgewicht besteht genau dann, wenn die Entropie  $S$  maximal ist. Oder Äquivalent, das großkanonische Potential  $\Phi$  minimal ist.*

**Definition.** *Funktional des großkanonischen Potentials (Statistische Physik)*

$$\Phi[\hat{\rho}] = E[\hat{\rho}] - TS[\hat{\rho}] - \mu N[\hat{\rho}]$$

wobei

$$N[\hat{\rho}] = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{N})$$

Wir minimieren nun  $\Phi[\hat{\rho}]$  unter  $\hat{\rho}$  mit  $\text{tr} \hat{\rho} = 1$ . Daraus folgt der statistische Operator.

Statistischer Operator	$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}$
Zustandsumme	$Z = \text{tr} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}$
Großkanonisches Potential	$\Phi(T, \mu) = -k_B T \ln Z$

## Kanonisch und Großkanonisch

- Kanonisch

Hilbert-Raum für N-Teilchen	$\mathcal{H}_N$ .
Hamilton-Operator	$H_N : \mathcal{H}_N \rightarrow \mathcal{H}_N$ .
Statistischer Operator	$\hat{\rho}_{K,N} = \frac{1}{Z_K(N)} e^{-\beta \hat{H}_N} : \mathcal{H}_N \rightarrow \mathcal{H}_N$
Zustandsumme	$Z_K(N) = \text{tr}_{\mathcal{H}_N} e^{-\beta \hat{H}_N}$

- Großkanonisch

Hilbert-Raum für beliebige Teilchenzahl	$\mathcal{H} = \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{H}_N$
Projektor	$\hat{P}_N : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}_N$
Hamilton-Operator	$\hat{H} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}, \quad \hat{H}_N = \hat{P}_N \hat{H} \hat{P}_N$
Statistischer-Operator	$\hat{\rho}_{GK} = \frac{1}{Z_{GK}} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$
Teilchenzahl-Operator	$\hat{N} = \sum_{N=0}^{\infty} N \hat{P}_N$ oder $\hat{N}  \Psi\rangle = N  \Psi\rangle \quad \forall  \Psi\rangle \in \mathcal{H}_N$
Zustandsumme	$Z_{GK} = \text{tr}_{\mathcal{H}} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}$

$$\begin{aligned}
\hat{\rho}_{N,K} &= \hat{P}_N \hat{\rho}_{GK} \hat{P}_N e^{-\beta \mu N} \frac{Z_{GK}}{Z_{K,N}} \\
\hat{\rho}_{GK} &= \frac{1}{Z_{GK}} \sum_{N=0}^{\infty} Z_K(N) \hat{\rho}_{K,N} e^{\beta \mu N} \\
Z_{GK}(\mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_K(N) = \text{tr}_{\mathcal{H}} \left( e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \right) \\
&= \sum_{N=0}^{\infty} \text{tr}_{\mathcal{H}_N} \left( e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \right) \\
&= \sum_{N=0}^{\infty} \underbrace{\text{tr}_{\mathcal{H}} \left( e^{-\beta \hat{H}_N} \right)}_{Z_K(N)} e^{\beta \mu N}
\end{aligned}$$

## Fluktuation der Teilchenzahl

Wahrscheinlichkeit dafür, dass das System sich in einem Mikrozustand mit  $N$  Teilchen befindet.

$$\begin{aligned}
P(N) &= \langle \hat{P}_N \rangle = \langle \delta(\hat{N} - N) \rangle = \frac{1}{Z_{GK}} \text{tr}_{\mathcal{H}} = \hat{P}_N e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \\
&= \frac{Z_K(N)}{Z_{GK}} e^{\beta \mu N}
\end{aligned}$$

## Mittlere Teilchenzahl

$$\bar{N} = \langle \hat{N} \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N P(N)$$

## Nebenbedingung

$$\langle \hat{N} \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \hat{P}}{\partial \mu}$$

## Fluktuationen

$$\begin{aligned}\Delta N^2 &= \left\langle \left( \hat{N} - \langle \hat{N} \rangle \right)^2 \right\rangle \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} P(N) (N - \bar{N})^2 \propto \bar{N}\end{aligned}$$

$$P(N) \xrightarrow{N \gg 1} \delta(N - \bar{N})$$

Das bedeutet die Äquivalenz zwischen kanonischem und großkanonischem Ensemble.

Ensemble	mikrokanonisch	kanonisch	großkanonisch
Physikalisches System	isoliert	geschlossen	offen
Thermodynamische Variablen	$N, E$	$T, N$	$T, \mu$
Thermodynamische Funktionen	$T, \mu$	$E, \mu$	$E, N$
Zustandsumme	$w(E, N)$ $\text{tr}_{\mathcal{H}_{E,N}} \hat{I}$ $\text{tr}_{\mathcal{H}} \hat{P}_E \hat{P}_N$	$Z_K(T, N)$ $\text{tr}_{\mathcal{H}_N} e^{-\beta \hat{H}}$ $\text{tr}_{\mathcal{H}} e^{-\beta \hat{H}} \hat{P}_N$	$Z_{\text{GK}}(T, \mu)$ $\text{tr}_{\mathcal{H}} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}$
Statistischer Operator	$\hat{\rho} = \frac{1}{w} \hat{\rho}_E \hat{\rho}_N$	$\hat{\rho}_K$ $\frac{1}{Z_K} e^{-\beta \hat{H}_N}$ $\frac{1}{Z_K} \hat{\rho}_N e^{-\beta H} \hat{\rho}_N$	$\hat{\rho}_{\text{GK}}$ $\frac{1}{Z_{\text{GK}}} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}$
Thermodynamische Potentiale	$S(E, N)$ $k_B \ln w(E, N)$	$F(T, N)$ $-k_B T \ln Z_K$	$\Phi$ $-k_B T \ln Z_{\text{GK}}$

Tabelle 1: Übersicht der Ensembles der statistischen Physik

## Klassische Statistische Physik

*Schwabl Kapitel 2, Nolting Band 6 Kapitel 1* Das Problem besteht aus Mikrozuständen eines Systems von  $N$ -Teilchen.

### Problem

$$\begin{array}{ll}\text{Mikrozustände} & (q, p) \in \mathbb{R}^{6N} \\ \text{Zeitmittelung} & A_z = \frac{1}{T_z} \int_0^{T_z} dt A(q(t), p(t)) \\ \text{Ensemblemittelung} & A_E = \int dq dp A(q, p) \rho(q, p)\end{array}$$

### Ergodenhypothese

$$A_E = \lim_{T_z \rightarrow \infty} \lim_{N \rightarrow \infty} A_z$$

Klassische Physik und das Postulat der statistischen Physik bestimmen  $\rho(q, p)$  nicht. Deshalb benutzt man die Quantentheorie und das Postulat der klassischen statistischen Physik. Auf diese Art und Weise erhält man die Quantenstatistik. Diese ergibt im klassischen Grenzfall wieder die klassische Statistische Physik.

**Klassischer Grenzfall** Beispiel: Fermi-Gas mit Fermi-Temperatur  $T_F$

$$\begin{aligned} T < T_F : \quad & \text{Fermi-Dirac-Verteilung } f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \mu)}} \\ T \gg T_F : \quad & \text{Maxwell-Boltzmann-Verteilung } f(\varepsilon) = ce^{-\beta\varepsilon} \end{aligned}$$

Elektronen im Metall:  $T_F \approx 10 \times 10^3 \text{ K}$  bis  $10 \times 10^4 \text{ K}$

$$H_e^3 \quad : \quad T_F \approx 3 \text{ K}$$

**Mikrokanonisches Ensemble**  $(q, p) \in \mathbb{R}^{6N}$

$$\begin{aligned} \rho(q, p) &= \frac{1}{w(E)} \delta(H(q, p) - E) \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \\ w(E, N) &= \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int dq dp \delta(H(q, p) - E) \\ \text{Entropie } S(E, N) &= k_B \ln w(E, N) \end{aligned}$$

$w(E) \Delta E$  entspricht dem Phasenraumvolumen der Mikrozustände mit Energie  $m[E, E + \Delta E]$ .

**Kanonisches Ensemble**

$$\begin{aligned} \rho(q, p) &= \frac{1}{Z_K} e^{-\beta H(q, p)} \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \\ Z_K &= \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int dq dp e^{-\beta H(q, p)} \end{aligned}$$

Die freie Energie schreibt sich als

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

**Großkanonisches Ensemble**

$$\begin{aligned} Z_{\text{GK}}(T, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_K(T, N) \\ \implies \Phi(T, \mu) &= -k_B T \ln Z_{\text{GK}}(T, \mu) \\ \rho(q, p) &= \frac{1}{Z_{\text{GK}}} \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\beta(H_N(q_N, p_N) - \mu N)} \frac{1}{N! h^{3N}} \delta(q - q_N) \delta(p - p_N) \end{aligned}$$

•

$$0 = \{H, P\} = \{H, H\} \frac{dp}{dH}$$

- Entropie

$$\begin{aligned} S &\neq -k_B \int dq dp \rho(q, p) \ln \rho(q, p) \\ &= -k_B \int dq dp \rho(q, p) \ln (\rho(q, p) N! h^{3N}) \end{aligned}$$

- Mit  $Z$  Zwangsbedingungen wird  $6N$  zu  $6N - 2Z$  und  $3N$  zu  $3N - Z$ .
- Vorfaktor  $h^{-3N}$
- Erwartungswert

$$\langle A \rangle \propto \frac{h^{3N}}{h^{3N}} = 1$$

- Die Entropie  $S$  und die Freie Energie  $F$  sind von der Form

$$\begin{aligned} S(h) &= S + cN \ln h \\ F(h) &= F + c'N \ln h \end{aligned}$$

Als Schlussfolgerung sind diese Werte nicht experimentell messbar. Bemerkung: die Konstante  $c'$  widerspricht dem 3. Hauptsatz der Thermodynamik, aber das ist wegen des klassischen Limits kein Problem.

**Vorfaktor  $N!$**  In der Quantentheorie gibt es austauschsymmetrie zwischen identischen Teilchen.

- Erwartungswert

$$\langle A \rangle \propto \frac{N!}{N!} = 1$$

- $S, F, \Phi \propto N$ , also sind sie extensive Größen.

**Gibbs-Paradoxon** Wir haben zwei ursprünglich getrennte Systeme die addiert werden. Es gibt ein Gleichgewicht, also

$$T_1 = T_2 \qquad P_1 = P_2$$

Für eine Mischung von 2 Gasen

$$N! \rightarrow N_1! N_2!$$

Mit  $N$  unterscheidbare Teilchen.

**Beispiel** Klassisches ideales Gas.  
 $N$  Teilchen im Potential  $V$ .

$$\begin{aligned} H(\vec{r}, \vec{p}) &= \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{j=1}^N V(\vec{r}_j) \\ V(\vec{r}) &= \begin{cases} 0 & \text{für } \vec{r} \in V \\ \infty & \text{für } \vec{r} \notin V \end{cases} \end{aligned}$$

## Mikrokanonisches Ensemble

$$\Omega(E) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}r \int d^{3N}p \quad \Theta(E - H(\vec{r}, \vec{p}))$$

Wobei

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & x > 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}$$

Die Heaviside Theta Funktion ist. Die Integrale stellen ein Phasenraumvolumen der Energie  $< E$  dar. Wir werden nun diese Größe berechnen. In diesem Integral können wir anstatt über  $R^{3N}$  nur über das Volumen integrieren.

$$\begin{aligned} \Omega(E) &= \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \underbrace{\int_{V^N} d^{3N}r}_{V^N} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d^{3N}p \Theta(E - \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2M}) \\ &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} C_{3N} R^{3N} \end{aligned}$$

mit

$$R = \sqrt{2mE} \qquad C_{3N} = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{(\frac{3N}{2})!}$$

Damit folgt

$$\Omega(E) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{(\frac{3N}{2})!} (2mE)^{\frac{3N}{2}}$$

und

$$w(E) = \frac{d\Omega}{dE} = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \frac{\pi^{3n/2}}{(\frac{3N}{2} - 1)!} (2m)^{3N/2} E^{3N/2-1}$$

$$S = -k_B \ln w(E) = k_B N \left[ \ln V - \ln h^3 - \ln N + 1 + \frac{3}{2} \ln(\pi) + \frac{3}{2} \ln(2m) + \frac{3}{2} \ln E - \frac{3}{2} \ln\left(\frac{3}{2}N\right) + \frac{3}{2} \right]$$

Wobei die Stirling Formel benutzt wurde für

$$N \gg 1 \quad \left( \frac{E}{N}, \frac{V}{N} \text{ endlich} \right)$$

$$S(E, N, V) = k_B N \left\{ \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{E}{N} \right)^{3/2} \left( \frac{4\pi m}{h^2 3} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} \right\}$$

## Ideales klassisches Gas im kanonischen Ensemble

$$Z_K = \frac{1}{N!} h^{3n} \int_{\mathbb{R}^{3n}} d^{3N}r \int_{\mathbb{R}^{3N}} d^{3N}p e^{-\beta H(\vec{r}, \vec{p})}$$



$$\begin{aligned}
H(\vec{r}, \vec{p}) &= \sum_{i=1}^N \frac{\vec{r}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N V(\vec{r}_i) & V(\vec{r}) &= \begin{cases} 0 & \vec{r} \in V \\ \infty & \vec{r} \notin V \end{cases} \\
&= \sum_{i=1}^N H(\vec{r}_i, \vec{r}_2)
\end{aligned}$$

Also folgt

$$\begin{aligned}
Z_k &= \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \underbrace{\left( \int_{\mathbb{R}^{3N}} d^{3N} r e^{-\beta \sum_{i=1}^N V(\vec{r}_i)} \right)}_{=\left( \int d^3 r \cdot 1 \right)^N} \underbrace{\left( \int_{\mathbb{R}^{3N}} d^{3N} p e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}} \right)}_{=\left( \int_{\mathbb{R}} dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right)^{3N}} \\
Z_K &= \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} V^N \left( \sqrt{2\pi} \sqrt{mkT} \right)^{3N} \\
F(T, N, V) &= -k_B T \ln Z_K = -k_B T N \left\{ \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + 1 \right\}
\end{aligned}$$

Wobei die Stirling-Formel benutzt wurde für  $N \gg 1$ .

$$\begin{aligned}
S(T, N, V) &= - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N, V} \\
&= k_B N f(T, V, N) + \frac{3}{2} k_B N
\end{aligned}$$

Die Nebenbedingung lautet, dass

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

Für die Innere Energie gilt

$$U(T, V, N) = F + TS = \frac{3}{2} N k_B T \tag{1}$$

Der Druck ist

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = k_B T N \frac{1}{V} \tag{2}$$

$$\Longleftrightarrow PV = N k_B T \tag{3}$$

A und B sind Zustandsgleichungen des idealen Gases.

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right) = \frac{3}{2} N k_B \quad \text{Gleichverteilungssatz}$$

**Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung**

$$dN = n(\vec{v}) d^3 v$$

Dies ist die Anzahl der Teilchen mit Geschwindigkeiten  $\vec{v}$  in einem Volumen  $d^3v$ .  $n(\vec{v})$  ist die Geschwindigkeitsverteilung.

$$\begin{aligned}
n(\vec{v}) &= \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{v} - \vec{v}_i) \right\rangle = \frac{1}{Z_K} \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d^{3N}r \int_{\mathbb{R}^{3N}} d^{3N}p \sum_{i=1}^N \delta(\vec{v} - \vec{v}_i) e^{-\beta H(\vec{r}, \vec{p})} \\
&= \frac{1}{Z_K} \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} V^N \left( \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^{3N}} d^{3N}v \delta(\vec{v} - \vec{v}_i) e^{-\beta \sum_{i=1}^N v^2} \right) \\
&= \frac{1}{Z_K} \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} V^N \left( \sum_{i=1}^N e^{-\beta \frac{m}{2} \vec{v}^2} \left( \sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{kT}{M}} \right)^{3(N-1)} \delta(\vec{v} - \vec{v}_i) e^{-\beta \sum_{i=1}^N v^2} \right) \\
&\Rightarrow N(\vec{v}) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\beta \frac{m}{2} \vec{v}^2} d^3v = \sum_{i=1}^N v^2 dv \frac{m}{2} \vec{v}_i^2
\end{aligned}$$

Wir schreiben für die Delta-Funktion  $\delta(\vec{r}) = \delta(x)\delta(y)\delta(z)$ .

### Großkanonisches Ensemble

$$\begin{aligned}
Z_{\text{GK}} &= \sum_{n=0}^{\infty} Z_K(N) e^{\beta \mu N} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} e^{\beta \mu N} \\
&= \exp \left[ V e^{\beta \mu} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right].
\end{aligned}$$

$$\Phi_{\text{GK}}(T, \mu, V) = -k_B T \ln Z_{\text{GK}} = -k_B T V e^{\beta \mu} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Thermodynamik

$$\begin{aligned}
N(T, \mu, V) &= - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T, V} = -\beta \Phi \\
P(T, \mu, V) &= - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_{T, \mu} = -\frac{\Phi}{V} \\
&\Rightarrow PV = N k_B T
\end{aligned}$$

Die Teilchenzahlfluktuationen werden klein. In unserem Fall können wir die mittlere Teilchenzahl berechnen, das haben wir schon gemacht. Aber auch das Schwankungsquadrat.

### Flukuationen der Teilchenzahl

$$\begin{aligned}
\bar{N} &= \sum_{N=1}^{\infty} P(N) N = \langle N \rangle = N(T, \mu, V) = -\beta \Phi \\
\Delta N^2 &= \sum_{N=0}^{\infty} P(N) (N - \bar{N})^2 = \langle (\hat{N} - \bar{N})^2 \rangle = kT \frac{\partial \langle \hat{N} \rangle}{\partial \mu} \\
&= k_B T \frac{\partial N}{\partial \mu}
\end{aligned}$$

Die Relativen Fluktuationen sind von der Ordnung

$$\frac{\Delta N}{\bar{N}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{\text{Thermodynamischer Limes}} 0$$

oder  $P(N) \rightarrow \delta(N - \bar{N})$

## Thermodynamik I

Theorie der Wärme. Sie ist eine rein Makroskopische Theorie. Das bedeutet die Theorie ist selbst dann gültig, wenn die Materie nicht aus Atome bestünde. Das ist zuerst einmal eine phänomenologische Theorie, das bedeutet sie ist basiert auf Beobachtungen. Man hat später auch versucht sie mathematisch kompakt zu beschreiben. Es geht hier um Systeme im Gleichgewicht und deren Quasi-Statistische-Transformation. Was genau das bedeutet werden wir genauer auch in der nächsten Vorlesung diskutieren. Die Theorie der Systeme die sich schnell ändern ist nicht die Theorie der Thermodynamik, sondern eine andere. Wir beginnen mit den Grundlagen, den 4 Hauptsätzen, oder auch die 3 Hauptsätze der Thermodynamik mit dem "nullten" Hauptsatz. Beginnen wir mit den Grundbegriffen.

**Thermodynamische Variablen** Temperatur, Druck Volumen, Magnetisierung und so weiter. Es gibt in dieser Theorie zwei Größen, welche man variieren kann, die Temperatur und die Entropie. Wichtig ist auch der Begriff:

**Thermodynamischer Zustand (Makrozustand)** Er ist eine Charakterisierung des Makroskopischen Systems durch thermodynamische Variablen. Zum Beispiel Temperatur, Druck für ein ideales Gas.

## Zustandsgleichungen

$$PV = Nk_B T \qquad M = \frac{\Theta}{T} B$$

Wir haben damit außerdem

## Zustandsfunktionen

$$\rho(T, P) = \frac{N}{V} = \frac{P}{k_B T}$$

Sie können sehen, dass wir hier 4 Variablen haben, die Gleichungen eliminieren 2 davon. Wir brauchen also noch eine Gleichung.

**Keine Zustandsgrößen** Dazu zählen die Wärme und Arbeit

$$\delta Q$$

**Zustandsgrößen** Volumen  $V$ , Innere Energie  $U$  werden zu  $dV$  und  $dU$ . Physikalisch gesehen beschreiben die Zustandsgrößen den echten Zustand. In einem Gleichgewichtszustand sind die anderen Größen fest gegeben.

In einem Gedankenexperiment haben wir zwei Systeme mit einer undurchlässigen Wand. Es gibt dann Variablen der folgenden Form

- Extensive Variablen

$$X_{AB} = X_A + X_B \quad \Longleftrightarrow \quad X \propto N, V,$$

Zum Beispiel für  $X = V, N, M, U, F$ .

- Intensive Variablen

$$X_{AB} = X_A = X_B \quad \Longleftrightarrow \quad X \propto N^0, V^0$$

zum Beispiel für  $X = T, P, B$ .

Die obigen Gleichungen gelten im Gleichgewicht. Wenn man nicht im Gleichgewicht ist, so kann es sein dass einer der VARIablen nicht mehr extensiv ist. Wir fangen nun mit dem nullten Hauptsatz an.

### Der nullte Hauptsatz

Es gibt für jeden Hauptsatz formulierungen, welche äquivalent sind. Wir brauchen für die Temperatur ein zusätzliches Postulat, da wir die Temperatur nicht nur aus den mikroskopischen Postulaten ableiten können.

- I) Die Temperatur ist eine messbare charakteristische Eigenschaft eines thermodynamischen Systems.
- II) Im thermodynamischen Gleichgewicht ohne zeitliche änderung. Wir können dann eine Notation einführen  $A \overset{T}{\simeq} B$

**Satz.**

$$A \overset{T}{\simeq} B \text{ und } B \overset{T}{\simeq} C \implies A \overset{T}{\simeq} C$$

Der beweis bleibt dem Leser als Hausaufgabe überlassen. Mathematisch gesehen ist  $\overset{T}{\simeq}$  eine Äquivalenzrelation

$$\text{reflexiv } A \overset{T}{\simeq} A$$

$$\text{symmetrisch } A \overset{T}{\simeq} B \iff B \overset{T}{\simeq} A$$

transitiv 0. Hauptsatz

- Die Äquivalenzklassen sind alle thermodynamischen Systeme, die miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht stehen.
- Thermometer
  - Referenz System mit messbarer Eigenschaft  $\Theta$ , die verschieden für jede Klasse ist.
- Empirische Temperatur  $\Theta$
- Schlussfolgerung: Alle Systeme in einer Klasse haben die gleiche Temperatur  $\Theta$ . Zwei Systeme in verschiedenen Klassen haben immer zwei verschiedene Temperaturen. Sie müssen die Temperatur als eine Zahl mit index verstehen, die charakterisiert welche Systeme im Gleichgewicht sind.

Man kann dasselbe auch mit der Masse eines Körpers vergleichen.  $A \overset{M}{\simeq} B$ . Wir werden sehen, dass man die empirische Temperatur durch eine Absolute Temperratur ersetzen kann. Aber das muss man schritt für Schritt konstruieren.

## Thermodynamik II

*Schwabl Kapitel 3; Nolting Band 4 Teil 2* Wir wollen zuerst Änderung der Energie eines makroskopischen Systems diskutieren. Es gibt im wesentlichen 3 Arten von Energien in der analytischen Mechanik.

- Mechanische Energie (Arbeit)

$$\begin{aligned}\delta W &= -P dV \quad (\text{Gas Expansion}) \\ &= -\vec{B} d\vec{M}\end{aligned}$$

Das Vorzeichen von  $P$  ist eine Konvention. Wenn ds System Arbeit leistet, dann ist die Energie negativ. Es gibt keine Einheitliche bezeichnung der Energie. Man kann also  $W$  oder  $E$  schreiben.

- Chemische Energie. Dies ist die Energie die man gewinnt oder verliert wenn man die Anzahl der Teilchen ändert.

$$\delta C = \sum_j \mu_j dN_j$$

Wenn  $dN_1 > 0$  dann wird Materie hinzugeführt.

- Wärme. In der Thermodynamik benutzt man die Mikrostruktur der Systeme nicht, deshalb die folgende Definition: Die Wärme ist die Energieänderung unter Änderung der Temperatur

$$\begin{aligned}dT > 0 &\rightarrow \delta Q > 0 \\ dT < 0 &\rightarrow \delta Q < 0\end{aligned}$$

**1. Hauptsatz** Es gibt eine Zustandsgröße  $U$  (Innere Energie).

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta C$$

Dies bedeutet, dass Wärme eine Form der Energie darstellt, und dass die Energieerhaltung gilt.

Eine kurze Wiederholung über mathematische Konzepte der Differentiale.

### Mathematische Grundlagen

Wir betrachten eine Funktion  $f$  mit mehreren Variablen und definieren die Differentialform  $df$ .

$$f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R},$$

$$df = \sum_{j=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_j} dx_j \quad df(\vec{x})\vec{v} = \vec{\Delta} f(\vec{x}) \cdot \vec{v}$$

**Definition.** Eine Differentialform  $w$  ist geschlossen, wenn

$$\oint_{\gamma} w = 0$$

für alle geschlossenen Integrationswege  $\gamma$  gilt.

## Geschlossene Differentialformen

Eine Differentialform ist geschlossen, genau dann wenn alle Integrale über einen Weg eindeutig sind.

$$\begin{aligned}w \text{ geschlossen} &\iff \int_A^B \omega \text{ ist eindeutig für alle Wege zwischen } A \text{ und } B \\&\iff \omega \text{ ist eine exakte(totale) Differentialform} \\&\iff \text{Es existiert eine Stammfunktion } f \text{ mit } df = \omega\end{aligned}$$

Umgekehrt, wenn eine Form nicht geschlossen ist, dann hängt das Integral vom Weg ab. Da bedeutet für uns in der Thermodynamik: Es gibt Größen, welche Zustandsgrößen sind

$$dV, dS, dv$$

Sie sind Exakte differentialformen und  $U, S, V$  sind Zustandsgrößen. Allerdings sind

$$\delta Q, \delta W, \delta C$$

nicht geschlossen.

Wir betrachten ein System, in dem die thermodynamischen Variablen Temperatur und Volumen sind.

$$\begin{aligned}U &= U(T, V) \\ \int_{\gamma_1} dU &= \int_{\gamma_2} dU = \int_A^B dU = U(B) - U(A) \\ Q &\neq Q(T, V) \\ \int_{\gamma_1} \delta Q &\neq \int_{\gamma_2} \delta Q\end{aligned}$$

Anmerkung:

Konservative Kraft

$$\int_{\gamma} \vec{F} d\vec{r} = \int_A^B \vec{F} \cdot d\vec{r}$$

Dies bedeutet, es existiert eine potentielle Energie  $V(\vec{r})$  und

$$\vec{F} = -\vec{\nabla} V(\vec{r})$$

Wir haben jetzt die Möglichkeit, eine erste theoretische Maschine zu definieren, die Carnotsche-Maschine. Wir werden die Maschine zuerst abstrakt einführen, und dann ein Beispiel für die Arbeit der Maschine für ein ideales Gas sehen.

**Carnot-Maschine** Sie ist eine theoretische Maschine, deren Arbeitssubstanz ein Thermodynamisches System ist. Es gibt zwei Wärmebäder mit Temperaturen  $\Theta_{1,2}, \Theta_{3,4}$ . Die Maschine durchläuft einen Kreisprozess mit 4 reversiblen thermodynamischen Transformationen. Reversibel bedeutet, dass das System Quasistatisch ist. Man nimmt also immer thermodynamisches Gleichgewicht an, trotzdem ändert sich der Zustand des Systems langsam. Das System ist Umkehrbar, falls  $\delta Q = T dS$ .

I)  $1 \rightarrow 2$

Isotherme Absorption der Wärmemenge  $Q_{1,2} > 0$  aus dem warmen Wärmebad. Dies ist Isotherm, also das Wärmebad hat immer dieselbe Temperatur.

II)  $2 \rightarrow 3$

Adiabatische Abkühlung von  $\Theta_{1,2}$  zu  $\Theta_{3,4}$ . Das bedeutet, dass arbeit geleistet wird  $W_{2,3} < 0$ .

III)  $3 \rightarrow 4$

Isotherme Abgabe der Wärmemenge  $Q_{3,4} < 0$  an das kalte Wärmebad.

IV)  $4 \rightarrow 1$

Adiabatische Erwärmung von  $\Theta_{3,4}$ . Es wird arbeit am System geleistet  $W_{4,1} > 0$ .

Wir haben es hier mit einem Kreisprozess zu tun. Das bedeutet wenn man die totale Änderung der Energie übre einem Zyklus betrachtet, so sollte sich nichts ändern.

$$\begin{aligned} 0 &= \oint dU & dU &= \delta W + \delta Q \\ \Delta W &= \oint \delta W = - \oint \delta Q \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta W &= \int_1^2 \delta W + \int_2^3 \delta W + \int_3^4 \delta W + \int_4^1 \delta W \\ &= W_{1,2} + W_{2,3} + W_{3,4} + W_{4,1} \\ \Delta Q &= Q_{1,2} + Q_{2,3} + Q_{3,4} + Q_{4,1} \end{aligned}$$

$Q_{2,3}$  und  $Q_{4,1}$  kann man hierbei vergessen. Die geleistete Arbeit ist  $\Delta W < 0$ . Wir können somit einen Wirkungsgrad definieren:

$$\eta = \frac{-\Delta W}{Q_{1,2}} = \frac{Q_{1,2} + Q_{3,4}}{Q_{1,2}} = 1 + \frac{Q_{3,4}}{Q_{1,2}} \leq 1$$

## Ideales Gas als Arbeitssubstanz

I) Isotherme Expansion

II) Adiabatische Expansion

III) Isotherme Kompression. Wir wollen, dass das System Energie abgibt.

IV) Adiabatische Kompression

Zustandsgleichungen des idealen Gases. Wir benutzen die empirische Temperatur  $\theta$ .

$$\begin{aligned} PV &= nk_B f(\theta) \\ V &= \frac{3}{2} Nk_B f(\theta) \end{aligned}$$

Wir haben als Variablen Druck und Volumen. Man kann also ein PV-Diagramm erstellen, um einen Zyklus zu visualisieren. Eine isotherme Transformation führt zu einem konstanten  $\theta$  und damit auch zu konstanten  $dU$  sowie  $\delta W = -\delta Q$ .

$$Q_{1,2} = \int_1^2 \delta Q = - \int_1^2 \delta W = \int_1^2 P dV = \int_1^2 \frac{Nk_B f(\theta_{1,2})}{V} dV = Nk_B f(\theta_{1,2}) \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$Q_{3,4} = Nk_B f(\theta_{3,4}) \ln \left( \frac{V_1}{V_2} \right)$$

Eine Adiabatische Transformation ist gleichbedeutend mit

$$\begin{aligned} dU &= \delta W \\ \Rightarrow \frac{3}{2} Nk_B df &= -P dV = -Nk_B f(\theta) \frac{1}{V} dV \Rightarrow \frac{3}{2} \frac{df}{f} = -\frac{dV}{V} \\ &\Rightarrow f^{\frac{3}{2}}(\theta) \cdot V = \text{Konstant} \end{aligned}$$

Dies bedeutet

$$\begin{aligned} f(\theta_{1,2}) V_2 &= f(\theta_{3,4}) V_3 \\ f(\theta_{3,4}) V_4 &= f(\theta_{1,2}) V_1 \end{aligned}$$

Daraus folgt

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

Wir können nun den Wirkungsgrad ausschreiben als

$$\eta = 1 + \frac{Q_{3,4}}{Q_{1,2}} = 1 + \frac{Nk_B f(\theta_{3,4}) \ln \left( \frac{V_4}{V_3} \right)}{Nk_B f(\theta_{1,2}) \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)} = 1 - \frac{f(\theta_{3,4})}{f(\theta_{1,2})}$$

Man kann damit eine absolute Temperaturskala definieren über

$$\eta = 1 - \frac{T_{3,4}}{T_{1,2}} \qquad \eta = 1 - \frac{T}{T_0}$$

## Thermodynamik III

### [2. Hauptsatz der Thermodynamik]

Wir beobachten eine Brechung der Zeitumkehrsymmetrie in der makroskopischen Welt. Es gibt für den 2. Hauptsatz sehr viele verschiedene Formulierungen. Wir geben hier ein Paar Beispiele.

**Kelvin** Es gibt keine Maschine, dessen einziger Effekt ist, Wärme aus einem Bad zu entnehmen und Arbeit zu produzieren.

**Clausius** Es gibt keine Maschine, die

**Carnot** Es gibt keine Wärmemaschine, die einen höheren Wirkungsgrad als die Carnot-Maschine besitzt. Also  $\eta \leq \eta_{\text{Carnot}}$ .

**Perpetuum mobile 2. Art** Es gibt kein Perpetuum mobile 2. Art!



## Absolute Temperatur

$$\eta = F(\theta_{1,2}, \theta_{3,4})$$

Ideales Gas:

$$\eta = 1 - \frac{f(\theta_{3,4})}{f(\theta_{1,2})}$$

Wir benutzen ein absolutes Thermometer, die Carnot-Maschine Die Temperatur  $T$  ist die Lösung von

$$\eta = \begin{cases} F(T_0, T) & T_0 > T \\ F(T, T_0), & T > T_0 \end{cases}$$

In der Wissenschaft benutzt man eigentlich nur eine Temperaturskala, die

## Kelvin-Temperatur-Skala

$$T_0 = 273.16 \text{ K}$$

Dies ist der Gefrierpunkt von Wasser.

$$T = \begin{cases} (1 - \eta)T_0 & T < T_0 \\ \frac{T_0}{1 - \eta} & T > T_0 \end{cases}$$

Dies ist die theoretische Definition der Kelvin Temperaturskala.

## Entropie

Wir können nun zeigen, dass die Entropie existiert. Wir betrachten einen Carnot-Prozess

$$\oint (\delta Q)/T = \frac{Q_{1,2}}{T_{1,2}} + \frac{Q_{3,4}}{T_{3,4}} = 0$$

Ein beliebiger reversibler Kreisprozess ist eine Folge von unendlich vielen Carnot-Prozessen. Es gilt

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

Für alle reversiblen Kreisprozesse. Wir finden also für die Größe

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

,dass sie eine geschlossene Differentialform ist. Die Stammfunktion  $S$  von  $\frac{\delta Q}{T}$  nennt man die *Entropie* Eigenschaften der Entropie

- Zustandsgröße

$$S = S(U, X, N)$$

- Sie ist extensiv
- Bis auf eine Konstante eindeutig definiert
- $dU = T dS + \delta W (= -p dV) + \delta C (= \mu dN)$

Es ist wichtig, die obige Formel zu verstehen, weil sie uns viele Beziehungen gibt, wenn man klassische Probleme untersucht.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{X,N} = T \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{X,N} = \frac{1}{T}$$

Dies gilt nur, wenn die Funktionen monoton sind.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{P}{T} \qquad T dS - p dV = 0$$

### Fundamentalgleichung (Euler-Gleichung)

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

Diese Gleichung beschreibt, dass die Entropie eine Lineare Größe ist. Wir berechnen die Ableitung nach  $\lambda$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} U + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} V + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,U} N &= S \\ \Leftrightarrow \frac{U}{T} + \frac{PV}{T} + \frac{MN}{T} &= S \end{aligned}$$

Euler-Gleichung:

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

Man muss verstehen, dass diese Gleichung mehr Information enthält als die Andere.

$$dU = T dS + S dT - p dV - V dP + \mu dN + N d\mu$$

Daraus folgt mit dem 1. Hauptsatz

$$0 = S dT - V dP + n d\mu$$

Sie wird die *Gibbs-Duhem-Gleichung* genannt. Man hat immer die Struktur intensiven Variable, gepaart mit einer Extensiven Variable.

### Irreversible Prozesse

$$\begin{aligned} \eta^{\text{Reell}} &= 1 + \frac{Q_{3,4}}{Q_{1,2}} < \eta^{\text{Ideal}} = 1 - \frac{T_{3,4}}{T_{1,2}} \\ \Rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} &= \frac{Q_{1,2}}{T_{1,2}} + \frac{Q_{3,4}}{T_{3,4}} < 0 \end{aligned}$$

Das bedeutet, dass  $\frac{\delta Q}{T}$  nicht exakt für irreversible Prozesse ist. Das bringt uns auch zur Formulierung des 2. Hauptsatzes

## 2. Hauptsatz

•

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

- Irreversible Transformationen im isolierten System sind gleichbedeutend mit zunehmender Entropie.

**Beispiel** Streben ins Gleichgewicht.

$$S_B - S_A = \int_A^B dS = \int_{t_A}^{t_B} \frac{dS}{dt} dt > 0$$

- Ein isoliertes System im thermodynamischen ist im Gleichgewicht genau dann wenn die Entropie maximal ist. Um dies zu illustrieren berechnen wir ein Beispiel.

**Anwendung** Wir benutzen die Extensivität

$$U = U_1 + U_2$$

$$V = V_1 + V_2$$

$$N = N_1 + N_2$$

$$S = S_1 + S_2$$

Diese Gleichungen beschreiben den Makrozustand.

$$S = S(U_1, U_2, V_1, V_2, N_1, N_2) = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2)$$

Allerdings gibt es für die Entropie mehrere Makrozustände  $U_1, U_2, V_1, V_2, N_1, N_2$ . Im Gleichgewicht ist die Entropie  $S$  maximal, mit der Nebenbedingung, dass  $U = U_1 + U_2$ ,  $V = V_1 + V_2$ ,  $N = N_1 + N_2$ . Wie berechnen wir das? Man kann Lagrange-Multiplikatoren benutzen, aber hier machen wir es einfacher. Da

$$S(U_1, V_1, N_1) = S(U_1, V_1, N_2) + S_2(U - U_1, V - V_1, N - N_1)$$

Wir maximieren nun diese Funktion

$$0 = \left( \frac{\partial S}{\partial U_1} \right)_{V_1, N_1} = \left( \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1, N_1} - \left( \frac{\partial S}{\partial U_1} \right)_{V_1, N_1} \Big|_{U_2=U-U_1} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \implies T_1 = T_2$$

Wir können dasselbe auch mit den anderen Variablen machen

$$0 = \left( \frac{\partial S}{\partial V_1} \right)_{V_1, N_1} = \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \implies P_1 = P_2$$

$$0 = \left( \frac{\partial S}{\partial N_1} \right)_{U_1, V_2} = -\frac{\mu_1}{T_1} + \frac{\mu_2}{T_2} \implies \mu_1 = \mu_2$$

### 3. Hauptsatz

- 

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{S}{N} = 0$$

- 

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_x = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_x = 0$$

- Der absolute Nullpunkt ist nicht erreichbar

### Thermodynamik IV

Thermodynamische Potentiale sind Energiefunktionen der thermodynamischen Variablen.

$$U(S, X, N)$$

$$F(T, X, N),$$

$$\Phi(T, X, \mu)$$

Die äquivalenz der thermodynamischen Potentiale sind durch ihren ursprung aus der Legendre-Transformation gegeben.

#### Thermisch Isoliertes System (Mikrokanonisches Ensemble)

$$S, \{X\}, \{N\}$$

Die innere Energie ist

$$U(S, \{x\}, \{N\})$$

Der erste Hauptsatz besagt

$$dU = \delta Q + \sum_j y_j dx_j + \sum_j \mu_j dN_j$$

$Y_j$  ist eine intensive thermodynamische Variable konjugiert zu  $x_j$ . Ein Reversibler Prozess

$$dU_{\text{rev}} = T dS + \sum_j y_j dx_j + \sum_j \mu_j dN_j$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} T &= \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{\{x\}, \{N\}} = T(S, \{x\}, \{N\}) \\ y_j &= \left( \frac{\partial U}{\partial x_j} \right)_{T, \{x\}, \{N\}} = T(S, \{x\}, \{N\}) \\ \mu_j &= \left( \frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{T, \{x\}, \{N\}_{i \neq j}} = T(S, \{x\}, \{N\}) \end{aligned}$$

## Maxwell-Relationen

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_{S,N} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial U}{\partial S} = \frac{\partial}{\partial S} \frac{\partial U}{\partial x} = \left(\frac{\partial y}{\partial S}\right)_{X,N}$$

Zum Beispiel

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

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

Irreversible Transformationen

$$\delta Q < T dS \implies dU_{\text{irreversibel}} < dU_{\text{reversibel}}$$

Bei festen  $S, \{x\}, \{N\}$  und  $dU_{\text{reversibel}} = 0$  ist  $dU_{\text{irreversibel}} < 0$ . Ein Makrozustand

$$S, \{x\}, \{N\}$$

ist im Gleichgewicht, genau dann wenn  $U$  minimal wird.

**Thermodynamisches isoliertes System mit intensiven mechanischen Variablen** Die thermodynamischen Variablen sind

$$S, \{y\}, \{N\}$$

Wir verwenden eine Legendre-Transformation

$$x_j \rightarrow y_j = \frac{\partial U}{\partial x_j}$$

Man erhält damit die sogenannte Enthalpie  $H$

$$H(S, \{y\}, \{N\}) = U - \sum_j y_j x_j$$

Zum Beispiel ist

$$H(S, P, N) = U(S, V, N) + PV$$

Wir berechnen nun die Variation von  $H$

$$dH = dU - \sum_j x_j dy_j - \sum_j y_j dx_j = \delta Q - \sum_j x_j dy_j + \sum_j \mu_j dN_j$$

Wir können nun ähnlich vorgehen wie bei der inneren Energie. Zuerst betrachten wir reversible Prozesse

$$dH_{\text{rev}} = T dS - \sum_j x_j dy_j + \sum_j \mu_j dN_j$$

Daraus können wir ablesen

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{\{y\}, \{N\}}, \quad x_j = - \left( \frac{\partial H}{\partial y_j} \right)_{S, \{y_i\}_{i \neq j}, \{N\}}$$

Man kann damit wieder die Maxwell Relationen ableiten

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

Auch interessant ist was für irreversible Prozesse geschieht, im Prinzip ist das genau wie bei den vorigen Prozessen.

$$\delta Q < T dS \implies dH_{\text{irreversibel}} < dH_{\text{reversibel}}$$

Bei festen  $S, \{y\}, \{N\}$  haben wir  $dH_{\text{reversibel}} = 0$  und darum ist die Variation der Energie bei reversiblen Prozessen negativ  $dH_{\text{reversibel}} < 0$ . Ein Makrozustand  $S, \{y\}, \{N\}$  ist im thermodynamischen Gleichgewicht genau dann wenn  $H$  minimal ist. Man kann dieses Spiel wiederholen für andere Kombinationen von Variablen. Statt nur intensive oder extensive Variablen zu nutzen kann man sie auch Mischen. Es gibt eine Menge Möglichkeiten diese zu variieren. Es gibt bestimmte Kombinationen die eigenen konventionelle Buchstaben erhalten haben.

Hier einige Beispiele

### Geschlossenes System (Kanonisches Ensemble)

$$T, \{x\}, \{N\} \rightarrow \text{Helmholtz freie Energie } F$$

$$F(T, \{x\}, \{N\}) = U - TS$$

Ein Makrozustand  $T, \{x\}, \{N\}$  ist im thermodynamischen Gleichgewicht, genau dann wenn  $F$  minimal ist. Dies ist äquivalent zu der Idee der Maximierung der Entropie.

### Geschlossenes System mit intensiven mechanischen Variablen

$$T, \{y\}, \{N\}, \quad G(T, \{y\}, \{N\}) = F - \sum_j x_j y_j$$

$$= U - TS - \sum_j x_j y_j = H - TS$$

Ein Name für  $G$  ist (*Gibbs'sche Freie Energie*)

### Antwortfunktionen

Antwort eines thermodynamischen Systems auf einen äußeren Einfluss. Wir nehmen an, dass dieser Einfluss sehr klein ist, und alle Vorgänge reversibel sind (Quasistatisch). Wir betrachten zuerst ein intensive Variable  $f$  welches eine von  $T, y, \mu, B, P, \dots$ . Außerdem ein thermodynamisches Potential

$$\Phi = \Phi(f)$$

Und die konjugierte extensive Variable

$$F = \pm \frac{\partial \Phi}{\partial f}$$

Die Antwortfunktion ist gegeben durch die Variation der extensiven Variable bezüglich der intensiven Variable (Bis auf ein Vorzeichen), also die zweite Ableitung des Potentials

### Antwortfunktion

$$A = \pm \frac{\partial F}{\partial f} = \pm \frac{\partial^2 \Phi}{\partial f^2}$$

Beispiel

### Wärmekapazität

$$\delta Q = C dT$$

wobei  $C \geq 0$ . Es ist klar, dass die Änderung dieser Variable auch von den anderen abhängt. Die isobare Wärmekapazität

$$C_P = \left( \frac{\delta Q}{dt} \right)_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P$$

### Isochore Wärmekapazität

$$C_v = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V = T \left( \frac{dS}{dT} \right)_V = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V$$

### Anmerkungen

$$C \geq 0 \implies \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right) \leq 0$$

Die spezifische Wärme ist

$$\frac{C}{N}, \frac{C}{V}, \frac{C}{\text{masse}}$$

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

$$C_P > C_V$$

Für Luft ist

$$\frac{C_P}{\text{Masse}} = 1005 \text{ J kg}^{-1} \text{ K} \frac{C_V}{\text{Masse}} = 717 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}$$

## Kompressibilität

$$(f = P) \quad dV = -VK dP \quad K \geq 0$$

Wenn man den Druck erhöht, soll das System kleiner werden, deswegen das Minuszeichen. Die isotherme Kompressibilität ist

$$K_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T$$
$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$

Die Adiabatische Kompressibilität ist

$$K_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right)_S$$

Sie ist wiederum eine Antwortfunktion.

$$K_T > K_S$$

## Magnetische Suszeptibilität ( $f = B$ )

### Isotherme Suszeptibilität

$$\chi_T = \left( \frac{\partial M}{\partial B} \right)_T = \left( \frac{\partial^2 G}{\partial B^2} \right)_T$$

### Adiabatische Suszeptibilität

$$\chi_S = \left( \frac{\partial M}{\partial B} \right)_S = \left( \frac{\partial^2 H}{\partial B^2} \right)_S$$

## Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Sie ist eine gemischte Antwortfunktion. Wir haben ein Objekt und wollen es aufwärmen. Sie führen das Experiment für einen festen Druck durch. Ausdehnungskoeffizient:

$$\rho_P = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T, P} \right)$$

Ein einfaches Beispiel

$$\kappa_T - \kappa_S = \frac{TV\alpha_P^2}{C_P}$$

## Anwendungen und Rechenmethoden

- Reale Gase und Flüssigkeiten
- Ideale Quantengase
- Magnetismus



Ideales Gas	Reales Gas
1 Art von Teilchen	Gemisch (Lösung)
Punktteilchen	Endliche Ausdehnung, Innere Struktur, Spaltung und Bindung
Keine Wechselwirkung	Wechselwirkung

## Ideales Molekülgas

Ideal ist hier im Sinne von “Keine Wechselwirkung” gemeint. Wir betrachten also ein verdünntes Gas.

$$\mathcal{H} = \bigotimes_{i=1}^N \mathcal{H}_i^{(1)} \quad H = \sum_{i=1}^N H_i^{(1)} \quad H_i^{(1)} = I_1 \otimes I_2 \otimes \dots \otimes H_i \otimes I_{n-1} \otimes \dots$$

$$[H_i^{(1)}, H_i^{(1)}] = 0$$

$$\begin{aligned} Z_N &= \text{tr}_{\mathcal{H}^{(N)}} e^{-\beta H(N)} = \text{tr}_{\mathcal{H}^{(N)}} \prod_{i=1}^N e^{-\beta H_i^{(1)}} \\ &= \text{tr}_{\mathcal{H}_1^{(1)}} \text{tr}_{\mathcal{H}_2^{(1)}} \dots \text{tr}_{\mathcal{H}_N^{(1)}} \prod_{i=1}^N e^{-\beta H_i^{(1)}} = \prod_{i=1}^N \text{tr}_{\mathcal{H}_i^{(1)}} e^{-\beta H_i^{(1)}} = \left( \text{tr}_{\mathcal{H}_1^{(1)}} e^{-\beta H^{(1)}} \right)^N \end{aligned}$$

$$F = -k_B T \ln Z_N = -k_B T N \ln Z_1 \quad \implies \quad \frac{F}{N} = -k_B \ln Z_1$$

## Freiheitsgrade eines Moleküls

- Bewegung des Schwerpunkts
- Rotation
- Schwingung (Vibrationen)
- Elektronische Anregung

Wir nehmen an, dass die Freiheitsgrade sämtlich unabhängig sind.

$$\begin{aligned} H^{(1)} &= H_{\text{SP}} + H_{\text{rot}} + H_{\text{vib}} + H_{\text{Elek}} \\ \mathcal{H}^{(1)} &= \mathcal{H}_{\text{sp}} \otimes \mathcal{H}_{\text{rot}} \otimes \mathcal{H}_{\text{vib}} \otimes \mathcal{H}_{\text{el}} \\ Z_1 &= \text{tr} e^{-\beta H^{(1)}} = \left( \text{tr}_{\mathcal{H}_{\text{sp}}} e^{-\beta H_{\text{sp}}} \right) \left( \text{tr}_{\mathcal{H}_{\text{rot}}} e^{-\beta H_{\text{rot}}} \right) \left( \text{tr}_{\mathcal{H}_{\text{vib}}} e^{-\beta H_{\text{vib}}} \right) \left( \text{tr}_{\mathcal{H}_{\text{el}}} e^{-\beta H_{\text{el}}} \right) \end{aligned}$$

Damit ist

$$f = -k_B T \ln Z_{\text{sp}} - k_B T \ln Z_{\text{rot}} - k_B T \ln Z_{\text{vib}} - k_B T \ln Z_{\text{el}} = f_{\text{SP}} + f_{\text{rot}} + f_{\text{vib}} + f_{\text{el}}$$

Beispiel

$$\begin{aligned}\frac{C_{V,N}}{N} &= \frac{1}{N} \frac{\delta Q}{dT} = -\frac{T}{N} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N} = -T \left( \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \right)_{V,N} \\ &= C_{\text{sp}} + C_{\text{rot}} + C_{\text{vib}} + C_{\text{El}}\end{aligned}$$

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} \simeq -N \left( \frac{\partial f_{\text{sp}}}{\partial V} \right)_{T,N}$$

$$\begin{aligned}T_0 &= T_F \text{ (Fermi Temperatur)} \\ &= T_C \text{ (BEC kritische Temperatur)}\end{aligned}$$

$$T_0 < 5 \text{ K für He}^3, \text{He}^4$$

## Rotationsanteil

Für ein zweiatomiges Molekül aus 2 verschiedenen Atomen zB HCl aber nicht O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>

$$H_{\text{rot}} = \frac{\vec{L}^2}{2I}$$

Mit dem Trägheitsmoment  $I = m_{\text{reduziert}} R^2$

$$\epsilon_{lm} = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1), \quad \forall l \in \mathbb{N}, m = -l, -l+1, \dots, +l$$

$$\Theta_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{Ik_B}$$

Für  $T \ll \Theta_{\text{rot}}$ :

$$C_{\text{rot}} \approx k_B 3 \left( \frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right)^2 e^{-\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T}} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

Für hohe Temperaturen  $T \gg \Theta_{\text{rot}}$  gilt dann

$$C_{\text{rot}} \approx k_B \left[ 1 + \frac{1}{180} \left( \frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right)^2 + \dots \right] \xrightarrow{T \rightarrow \infty} k_B$$

Beispiel

HCl	$\Theta_{\text{rot}} = 30 \text{ K}$
H <sub>2</sub>	$= 170 \text{ K}$
O <sub>2</sub>	$= 4 \text{ K}$

## Vibrationsanteil

Beispiel: Harmonische Schwingungen eines zweiatomigen Moleküls. Aus der Eigenfrequenz  $\omega$  kann man eine Temperaturskala definieren.

$$\Theta_{\text{vib}} = \frac{\hbar W}{k_B}$$

Beispiele

HCl	$\Theta_{\text{vib}} = 4 \times 10^3 \text{ K}$
H <sub>2</sub>	$= 6 \times 10^3 \text{ K}$
O <sub>2</sub>	$= 2 \times 10^3 \text{ K}$

$$C_{\text{vib}} = k_B \left( \frac{\Theta_{\text{vib}}}{T} \right)^2 \frac{1}{\left[ 2 \sinh \left( \frac{\Theta_{\text{vib}}}{2} \right) \right]} = \begin{cases} \left( \frac{\Theta_{\text{vib}}}{T} \right)^2 e^{-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}} \rightarrow 0 & T \ll \Theta_{\text{vib}} \\ 1 - \frac{1}{12} \left( \frac{\Theta_{\text{vib}}}{T} \right)^2 + \dots \rightarrow 1 & T \gg \Theta_{\text{vib}} \end{cases}$$

## Elektronischer Anteil

Wasserstoffatom

$$\mathcal{E}_n = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$$

Die minimale Anregungsenergie ist

$$\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1 = 10 \text{ eV} \approx 1 \times 10^5 \text{ K}$$

## Reales Klassisches Gas Teil I

*Schwabl Kapitel 5.3*

Klassisch                      Verdünnt und hohe Temperaturen  
Real                      Wechselwirkende Teilchen (Atome oder Moleküle)

$$Z_K(N) = \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{N!} \int_{V^N} d^{3N} r \int_{\mathbb{R}^{3N}} e^{-\beta H(\vec{r}, \vec{p})}$$

$$H(\vec{r}, \vec{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N w(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$

Dabei ist  $w(r)$  ein Zentralpotential.

$$Z_K(N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \left( \int_{\mathbb{R}^{3N}} d^{3N} p e^{-\beta \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m}} \right)$$

Der Konfigurationsanteil ist:

$$Q(T, V, N) = \int_{V^N} d^{3N}r e^{-\beta \sum_{i=1}^N w(|\vec{r}_i, \vec{p}_i|)}$$

Die thermische Wellenlänge ist:

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

Für  $w = 0$  haben wir ein ideales Gas.

$$Q = V^N$$

Wenn  $w \neq 0$  ist es ein reales Gas, wir können dann  $Q$  im allgemeinen nicht berechnen. Es gibt jedoch Näherungsverfahren

- Virialentwicklung
- Molekularfeldnäherung
- Computersimulation
- Moleküldynamik
- Monte Carlo

Potentiale  $w(r)$  für neutrale Teilchen. Lennard-Jones-Potential

$$w(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad \forall \epsilon, \sigma > 0$$

Teilchen mit einem harten Kern, also harte Kugeln:

$$w(r) = \begin{cases} \infty & r < d \\ -w_r & d < r \\ 0 & r > l \end{cases}$$

## Virialentwicklung

Die Großkanonische Zustandssumme

$$Z_{\text{GK}} = \sum_{N=0}^{\infty} Z_K(N) e^{\beta \mu N}$$

$$Z_K(0) = 1, \quad Z_K(1) = \frac{V}{\lambda_T^3}, \quad Z_K(2) = ?$$

Klassisches Gas: Fugazität  $e^{\beta \mu} = y \ll 1$ , das bedeutet  $-\mu \gg k_B T$ . Mithilfe dieser Annahme können wir einfach eine Taylor-Entwicklung machen

$$Z_{\text{GK}} = Z_K(0) + Z_K(1)y + Z_K(2)y^2 + \mathcal{O}(y^3)$$

Das bedeutet

$$\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \ln Z_{\text{GK}} = -k_B T \left[ \frac{V}{\lambda_T^3} y + \left( Z_K(2) - \frac{V}{2\lambda_T^3} \right) y^2 + \mathcal{O}(y^3) \right]$$

So erhält man

$$PV = Nk_B T [1 + B\rho + \mathcal{O}(\rho^2)] \quad \rho = \frac{N}{V} \ll 1$$

$B$  ist der 2. Virialkoeffizient.

$$B = \frac{V}{2} - \frac{\lambda_T^6}{V} Z_K(2)$$

$$Z_K(2) = \frac{1}{\lambda_T^6} \frac{1}{2} \int_V d^3 r_1 \int_V d^3 r_2 e^{-\beta w(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}$$

Daraus folgt dann

$$B = -\frac{1}{2V} \int_V d^3 r_1 \int_V d^3 r_2 \left[ e^{-\beta w(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)} - 1 \right] \quad \left( \frac{V}{N} \right)^{\frac{1}{3}} \gg \sigma, l$$

$$W \simeq 0 \iff (e^{-\beta w} \approx 1) \quad \forall \vec{r}_2 \notin V \text{ und } \vec{r}_1 \in V$$

Wir können also das Integral auf den ganzen Raum erweitern und nicht nur über das Volumen.

$$\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1 \implies B = -\frac{1}{2V} \int_V d^3 r_1 \int_{\mathbb{R}^3} d^3 r \left[ e^{-\beta w(r)} - 1 \right]$$

Wir haben einen Kugelsymmetrischen Integranden also verwenden wir Kugelkoordinaten.

$$B = -2\pi \int_0^\infty dr r^2 \left[ e^{-\beta w(r)} - 1 \right]$$

$$\begin{aligned} B &= 2\pi \int_0^d dr (r^2 e^{+\beta w_s} - 1) + 0 \\ &= \frac{2\pi}{3} d^3 (l^3 - d^3) (e^{\beta w_s} - 1) \simeq -\frac{a}{k_B T} + b \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} a &= \frac{2\pi}{3} (l^3 - d^3) w_s > 0 \text{ (Anziehende Wechselwirkung)} \\ b &= \frac{4 \cdot 4\pi}{3} \left( \frac{d}{2} \right)^3 > 0 \end{aligned}$$

Man sieht, dass  $b$  eigentlich nur 4-mal das Volumen einer Kugel ist.

$$PV = Nk_B T \left[ 1 + \left( -\frac{a}{k_B T} + b \right) \frac{N}{V} \right] + \mathcal{O} \left( \left( \frac{N}{V} \right)^2 \right) \quad (*)$$

## Van-der-Waals Zustandsgleichung

$$\left[ P + a \left( \frac{N}{V} \right)^2 \right] (V - Nb) = Nk_B T$$

Für

$$\frac{N}{V} \ll \frac{1}{b} \iff \frac{V}{N} \gg b \implies (*)$$

## Harte Kugeln

$$w(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}$$

$$Q_{HK} = \int_{V'} d^{3N} r \underset{N \gg 1}{=} (V - Nb)^N$$

ist das Volumen von  $V'$

$$V' = \{ \{ \vec{r}_i \} \in V^N \subset \mathbb{R}^{3N} \text{ mit } |\vec{r}_i - \vec{r}_j| > \sigma \quad \forall i \neq j = 1, \dots, N \}$$

$b$  ist größer oder gleich dem Volumen des harten Kerns  $\frac{\pi\sigma^3}{6}$ . Dies ist kein mathematischer Beweis, aber

- Exakt in  $D = 1$
- Numerischer Beweis für  $D = 2, 3$

Sie müssen das als ein asymptotisches Verhalten verstehen wenn  $N$  sehr groß ist. Wenn sie das mit der virialentwicklung vergleichen dann sehen sie, dass

$$b = 4 \cdot \left( \frac{\pi\sigma^3}{6} \right)$$

Das ist Physik, man kann nicht immer alles mathematisch streng beweisen. Wir haben jetzt einen spezialfall diskutiert und werden uns nun allgemeineren problemen widmen. Wir nehmen an, dass die Wechselwirkung die folgende Struktur hat

$$w(\vec{r}) = \begin{cases} w_K(r) > 0 \text{ für } r < \sigma \\ w_K(r) \leq 0 \text{ für } r > \sigma \end{cases}$$

Wir nehmen an, dass

$$w_K(r) \gg k_B T \gg |w_F(r)|$$

$$w(r) = w_K(r) + w_F(r)$$

mit

$$\begin{aligned} w_K(r > \sigma) &= 0 \\ w_F(r \leq \sigma) &= 0 \end{aligned}$$

$$Q = Q_H \frac{\int_{V^N} d^{3N} r e^{-\beta \sum_{i<j} w_K(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} e^{-\beta \sum_{i<j} w_F(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}}{\int_{V^N} d^{3N} r e^{-\beta \sum_{i=1}^N w_K(\vec{r}_i - \vec{r}_2)}} = Q_{HK} \left\langle e^{-\beta \sum_{i<j} w_F(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle_{HK}$$

$\langle \dots \rangle_{HK}$  ist der Erwartungswert im Gas harter Kuehn

**Definition** Dichte

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \qquad \int_{\Delta V} \rho(\vec{r}) d^3 r = \sum_{\vec{r}_i \in \Delta V} 1$$

Dies entspricht der Teilchenzahl in  $\Delta V$ .

$$\sum_{i<j=1}^N w_F(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = \frac{1}{2} \int_V d^3 R_1 \int_V d^3 R_2 w_F(|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|) \rho(\vec{R}_1) \rho(\vec{R}_2)$$

$$\begin{aligned} Q &= Q_{HK} \left\langle \exp \left[ -\frac{\beta}{2} \int_V d^3 R_1 \int_V d^3 R_2 w_F(|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|) \rho(\vec{R}_1) \rho(\vec{R}_2) \right] \right\rangle_{HK} \\ &= Q_{HK} \exp \left[ -\frac{\beta}{2} \int_V d^3 R_1 \int_V d^3 R_2 w_F(|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|) \rho_{MF}(\vec{R}_1) \rho_{MF}(\vec{R}_2) \right]_{HK} \end{aligned}$$

mit

$$\rho_{MF}(\vec{R}) = \langle \rho(\vec{R}) \rangle_{HK}$$

## Reales Klassisches Gas

Molekularfeldnäherung, Van-Der-Waals-Zustandsgleichung

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} \lambda_T^{-3N} Q, \quad Q = Q_{HK} \left\langle \exp \left[ -\beta \sum_{i<j} w_F(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right] \right\rangle_{HK} \\ &= Q_{HK} \left\langle \exp \left[ -\beta \int_V d^3 R_1 \int_V d^3 R_2 W(|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|) \rho(\vec{R}_1) \rho(\vec{R}_2) \right] \right\rangle_{HK} \\ &= Q_{HK} \exp \left[ -\frac{\beta}{2} \int_V d^3 R_1 \int_V d^3 R_2 w_F(|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|) \rho_{MF}(\vec{R}_1) \rho_{MF}(\vec{R}_2) \right] \end{aligned}$$

wobei

$$\rho_{MF}(\vec{R}) = \langle \rho(\vec{R}) \rangle_{HK}$$

Die Molekularfeldnäherung ist die Näherung des mittleren Feldes, *mean-field approximation*. Die Potentialenergie eines Teilchens  $i$  lautet

$$V_1(\vec{r}) = \sum_{j \neq i, j=1} w_F(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \simeq \int_V d^3R w_F(|\vec{r}_1 - \vec{R}|) \rho(\vec{R})$$

$$V_{MF}(\vec{r}) = \langle V_i(\vec{r}) \rangle_{HK} = \int_V d^3R w_F(|\vec{r} - \vec{R}|) \rho_{MF}(\vec{R})$$

- 1. Ansatz** Symmetrienerhaltung: Es gibt keinen Grund für das Gas eine bestimmte Richtung zu bevorzugen, es gibt also auch keinen Grund anzunehmen, dass die Dichte nicht konstant ist. Wir nehmen sie also als Konstant an.

$$\rho_{MF}(\vec{R}) = \frac{N}{V}$$

Daraus folgt dann

$$Q = Q_{HF} \exp \left[ -\frac{\beta}{2} \underbrace{\int_V d^3R_1 \int_V d^3R_2 w_F(|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|)}_{=-2aV} \left( \frac{N}{V} \right)^2 \right]$$

Wir können das wie bei der Virialentwicklung behandeln: Wir werden das deswegen nicht nochmal explizit berechnen. Die Größe  $a \geq 0$  ist extensiv.

$$Z = \frac{1}{N!} \lambda_T^{-3N} [V - Nb]^N e^{+\frac{\beta N^2}{V} a}$$

Damit ist dann

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T N \left[ 1 + \ln \left( \frac{V - Nb}{N \lambda_T^3} \right) \right] - \frac{aN^2}{V}$$

(Dies ist der Startpunkt der Computeraufgabe 2) Wir werden hier die Physik und die Idee hinter der Berechnung vermitteln, das eigentliche Berechnen ist Teil der Computeraufgabe 2.

$$\mu(T, v) = -k_B T \left[ \ln \frac{v - b}{\lambda_T^3} + \frac{v}{b - v} \right] - \frac{2a}{v}$$

$$P(T, v) = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

Wir erkennen, dass diese Gleichung nur von dem spezifischen Volumen und .. abhängt.

$$v = \frac{V}{N} = \rho^{-1}$$

Die isotherme Kompressibilität ist

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



daraus folgt

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

$$\kappa_T \geq 0 \implies T \geq T_c(\rho) = 2a\rho(1 - b\rho)^2$$

$$\implies \rho_c = \frac{1}{3b}, T_c = T(\rho_c) = \frac{8}{27} \frac{a}{k_B b} \implies P_c = \frac{a}{27b^2}$$

**2. Ansatz** Symmetriebrechung Wir haben ein heterogenes System, in welchem 2 Phasen koexistieren. Gas und Flüssigkeit. Das bedeutet ein Teil des Systems ist in Gasform, ein anderer Teil jedoch in Flüssiger Form

$$\text{Gas: } T, N_G, V_G \implies F(T, N_G, V_G), v_G = \frac{V_G}{N_G}, \mu(T, v_G), P(T, v_G)$$

Für die Flüssigkeit ist es ähnlich:

$$T, N_F, V_F \implies F(T, N_F, V_F), v_F = \frac{V_F}{N_F}, \mu(T, v_F), P(T, v_F)$$

Wir nehmen an, dass die Wechselwirkung zwischen Gas und Flüssigkeit vernachlässigbar ist:

$$\begin{aligned} F(T, V_G, V_F, N_G, N_F) &= F(T, V_G, N_G) + F(T, N_F, V_F) \\ N &= N_G + N_F(*) \\ V &= V_G + V_F(*) \end{aligned}$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist

A) F ist minimal bei  $N_F, N_G, V_F, V_G$  unter der Nebenbedingung (\*)

ODER

B)

$$\mu(T, v_G) = \mu(T, v_F) \quad (1)$$

und

$$P(T, v_G) = P(T, v_F) \quad (2)$$

Sie müssen Verfahren B auch in Computeraufgabe 2 verwenden.

**Lösung** Das spezifische Volumen des Gases sollte größer als das der Flüssigkeit sein

$$v_G \geq v_F > 0$$

Es gibt also nur eine Lösung für  $T \geq T_c$  nämlich  $v_G = v_F$ . Damit haben wir das Problem im wesentlichen gelöst. Damit ist die  $v dw$  Gleichung wieder anwendbar.

Für

$$v < v_F^{\min} \text{ oder } v > v_G^{\max}$$

gibt es nur eine Lösung mit  $v_G = v_F$  und die Van-der-Waals Gleichung ist anwendbar.

$$v_F^{\min} < v < v_G^{\max} (P_{\min} < P < P_{\max})$$

Es gibt also ein Kontinuum von Lösungen zu Gleichung (1). Man kann das so schreiben

$$v_F(T, v_G) \text{ mit } v_G \in [v_G^{\min}, v_G^{\max}]$$

Aus Gleichung (2) folgt dann

$$\mu(T, v_G) = \mu(T, v_F(T, v_G))$$

ergibt dann  $v_G$ . Das ist das Verfahren, das sie in der Computeraufgabe verwenden sollten. Es gibt ein altes Verfahren, die sogenannte Maxwell Konstruktion: Man hat ein Praktisches Verfahren entwickelt um den Wert von  $v_G$  zu bestimmen.

### Maxwell-Konstruktion

$$\int_{v_F(T)}^{v_G(T)} P(T, v) dv = P_M(T)(v_G(T) - v_F(T))$$

Wir müssen den 1. Hauptsatz für die freie Enthalpie verwenden

$$G(T, P, N) \quad dG = -S dT + V dp + \mu dN$$

Nun fragen wir uns, was passiert wenn man bei einer Transformation einer isotherme folgt.  $dT$  ist dann Null. Die freie Energie ist dann

$$dG = V dp \implies G_G - G_F = \int_{P(T, v_F)}^{P(T, v_G)} V(P) dP = \int_{v_F}^{v_G} v \frac{dP}{dv} dv$$

Wir können nun einfach eine partielle Integration machen

$$G_G - G_F = N[v_G P(T, v_G) - v_F P(T, v_F) - \int_{v_F}^{v_G} P(T, v) dv]$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist

$$G_G = G_F, P(T, v_G) = P(T, v_F) = P_N(T)$$

Daraus folgt dann auch die Maxwell-Konstruktion.

### Physikalische Zustandsgleichung

$$\tilde{P}(T, v) = \begin{cases} P(T, v) & \text{für } v < v_F(T) \\ P_M(T) & \text{für } v_F(T) < v < v_G(T) \\ P(T, v) & \text{für } v > v_G(T) \end{cases}$$

Es folgt eine Zusammenfassung der Physik

**Zusammenfassung** • Für  $T \geq T_c$  gibt es nur eine Phase, und man kann die Van-der-Waals Zustandsgleichung verwenden

- Für  $T < T_c, v < v_F(T)$  gibt es nur eine flüssige Phase, und man kann auch die Van-der-Waals Gleichung verwenden.
- Für  $T < T_c, v > v_G(T)$  Gibt es nur die gasförmige Phase, also benutzt man auch die Van-der-Waals Gleichung
- Für  $T < T_c, v_F(T) < v < v_G(T)$  gibt es 2 Phasen und man kann die Van-der-Waals Gleichung nicht verwenden. Es gibt dann konstanten Druck, und Chemisches Potential.

$$C = \frac{N_F}{N} = \frac{v - G(T) - v}{v_G(T) - v_F(T)}$$

Ist der Anteil der Materie der in der flüssigen Phase ist.

## Ideale Quantengase

Gase von Bosonen und Fermionen ohne Wechselwirkung. Sie bilden die Grundlagen für die Festkörperphysik. Wir haben es in erster Näherung mit einem Elektronengas in einem Metall zu tun. In der Festkörperphysik gibt es auch die Vibration des Gitters also Phononen. Beispiele sind

- Photonengas
- Ultrakalte Gase mit Bose-Einstein Kondensation
- Fermigase

## Vorlesung 15: Fermi- und Bose-Verteilungen

*Schwabl Kapitel 4.1* Wir machen zuerst Quanten-Vielteilchentheorie, das bedeutet wir haben ein system von vielen Quantenteilchen  $N \gg 1$  welche nicht wechselwirken. Beginnen wir jedoch mit einem Teilchen um ein paar notationen einzuführen. Für diesen Fall haben wir einen Hilbertraum

$$\mathcal{H}_j^{(1)} \quad \text{Hamilton-Operator } H_j^{(1)}$$

Zum beispiel

$$H_j^{(1)} = \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_j + V(\vec{r}_j)$$

Es gibt einteilchen Eigenzustände

$$|\Phi_\alpha\rangle$$

mit Eigenenergien

$$\epsilon_\alpha, \quad \alpha = 0, 1, 2, \dots$$

Ordnung

$$\epsilon_0 \leq \epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \dots$$

Für  $N$  Teilchen können wir den Hilbert-Raum einfach mit einem Tensorprodukt bilden.

$$H^{(N)} = \bigotimes_{j=1}^N \mathcal{H}_j^{(1)}, \quad H^{(N)} = \sum_{j=1}^N H^{(1)}$$

Wir können sehr leicht die Eienzustände dieses Hamilton-Operators schreiben. Die  $N$ -Teilchen Eigenzustände kann man mit  $N$  quantenzahlen parametrisieren

$$|\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \dots \alpha_N\rangle = |\alpha_1\rangle \otimes |\alpha_2\rangle \otimes \dots \otimes |\alpha_N\rangle$$

Mit den Eigenenergien

$$E(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N) = \sum_{j=1}^N \epsilon_{\alpha_j}$$

Wir können das erweitern auf eine beliebige Zahl von Teilchen, mit dem sogenannten *Fock-Raum*

$$\mathcal{F} = \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{H}^{(N)}$$

In jedem Unterraum gibt es den Hamilton-Operator mit der Eigenbasis und den Eigenenergien. Wir werden nun annehmen, dass die Teilchen alle identisch und ununterscheidbar sind. Wenn Quantenteilchen identisch sind, dann gibt es jedoch ein Problem, denn man kann die Teilchen nicht durchnummerieren und ihre Bahnen einzeln bestimmen. Daraus folgt eine besondere Eigenschaft dieses Zustandes: Die Funktion sollte nicht von der Nummerierung der Teilchen abhängen. Man verlangt also, dass wenn man einen Zustand hat der Vertauschungsoperator folgende Eigenschaft besitzt

$$\begin{aligned} A_{jl} |\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_N\rangle &= |\alpha_1 \dots \alpha_l \dots \alpha_j \dots \alpha_N\rangle \\ &= e^{i\varphi_{jl}} |\alpha_1 \dots \alpha_j \dots \alpha_l \dots \alpha_N\rangle \end{aligned}$$

Die Anwendung dieses Operators ergibt die Vertauschung von zwei Quantenzahlen. Wir verlangen, dass die Physik nicht von der Reihenfolge abhängt. Es gibt eine experimentelle Beobachtung für Bosonen:

$$\varphi_{jl} = 0$$

Für Fermionen wird beobachtet

$$\varphi_{jl} = \pi$$

Das bedeutet es ergibt keinen Sinn in diesem Ganzen Raum zu arbeiten, sondern wir müssen uns auf Unterräume beschränken die symmetrisch oder antisymmetrisch sind.

$$\mathcal{H}_S^{(N)} \quad \mathcal{H}_A^{(N)} \subset \mathcal{H}^{(N)}$$

$$|\alpha_1, \dots \alpha_N\rangle_{S,A} = C_{S,A} \sum_P (\pm)^P |\alpha_{P(1)} \alpha_{P(2)} \dots \alpha_{P(N)}\rangle$$

Je nachdem ob der Zustand symmetrisch oder antisymmetrisch ist gibt es ein Vorzeichen. Jeder Zustand hat wieder eine Energie von oben, man hat nur die Reihenfolge permutiert. Die Zustände sind also wieder Eigenzustände des hamilton-Operators mit den Entsprechenden Eigenenergien

$$\mathcal{F} = \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{H}_{S,A}^{(N)}$$

## Besetzungszahldarstellung

Wir definieren zuerst einen Operator der auf dem Fock-Raum wirkt. Der Teilchenzahl- oder Besetzungszahloperator

$$\hat{n}_\alpha : \mathcal{F}_{S,A} \rightarrow \mathcal{F}_{S,A} \hat{n}_\alpha |\alpha_1, \dots, \alpha_N\rangle_{S,A} = n_\alpha |\alpha_1, \dots, \alpha_N\rangle_{S,A}$$

mit  $n_\alpha$  der Anzahl der  $\alpha_1 = \alpha$ ,  $j = 1, \dots, N$  als Besetzungszahl. Der Teilchenzahloperator

$$\hat{N} = \sum_{\alpha} \hat{n}_\alpha$$

und der Hamilton-Operator

$$H = \sum_{N=0}^{\infty} H^{(N)} = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} \setminus_{\alpha}$$

$$|\alpha_1, \dots, \alpha_N\rangle_{S,A} \leftrightarrow |n_0 n_1 \dots\rangle_{S,A} \subset \mathcal{F}_{S,A}$$

## Gittermodell

$$\begin{aligned} \dim \mathcal{H}^{(1)} &= L & \dim \mathcal{F} &= 4^L \\ \dim \mathcal{H}^{(N_{\text{up}} N_{\text{down}})} &= \begin{pmatrix} L & N_{\text{up}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & N_{\text{down}} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$\hat{N} |n_0 n_1 \dots\rangle = N |n_0 n_1 \dots\rangle \text{ mit } N = \sum_{\alpha} n_{\alpha}$$

$$H |n_0 n_1 \dots\rangle = E |n_0 n_1 \dots\rangle \text{ mit } E = \sum_{\alpha} E_{\alpha} n_{\alpha} = E(\alpha_1, \dots, \alpha_N)$$

Für Bosonen

$$0 \leq n_{\alpha} \leq \infty \implies \text{Grundzustand } n_0 = N, \quad E_0 = N \epsilon_0$$

Für Fermionen gilt das Pauli-Prinzip

$$0 \leq n_{\alpha} \leq 1 \implies \text{Grundzustand } n_0 = n_1 - \dots - n_{N-1} - 1, \quad n_{\alpha \geq N} = 0, \quad E_0 = \sum_{\alpha=0}^{N-1} \epsilon_{\alpha}$$

**Zustandsumme** • Unterscheidbare Teilchen

$$Z_N = \text{tr}_{\mathcal{H}^{(N)}} e^{-\beta H^{(N)}} = \prod_{j=1}^N \text{tr}_{\mathcal{H}_j^{(1)}} e^{-\beta H_j^{(1)}}$$

• Identische Quantenteilchen

$$Z_{GK} = \text{tr}_{\mathcal{F}_{S,A}} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} = \sum \left\langle \{n_{\alpha}\} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \middle| \{n_{\alpha}\} \right\rangle$$

$$\sum_{\{n_{\alpha}\}} e^{-\beta(\sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} n_{\alpha} - \mu \sum_{\alpha} n_{\alpha})} = \sum_{n_0} \sum_{n_1} \dots \prod_{\alpha} e^{-\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu)}$$

$$Z_{GK} = \prod_{\alpha} \sum_{n_{\alpha}} e^{-\beta(\epsilon_{\alpha}-\mu)n_{\alpha}}$$

Bosonen:

$$Z_{GK} = \prod_{\alpha} \sum_{n_{\alpha}=0}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_{\alpha}-\mu)n_{\alpha}} = \prod_{\alpha} \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_{\alpha}-\mu)}}$$

Diese geometrische Reihe ist nur konvergent für

$$\mu < \epsilon_{\alpha} \quad \forall \alpha$$

Man kann also das chemische Potential in einem Bose-Gas nicht beliebig wählen.  
Fermionen:

$$\begin{aligned} Z_{GK} &= \prod_{\alpha} \sum_{n_{\alpha}=0,1} e^{-\beta(\epsilon_{\alpha}-\mu)n_{\alpha}} \\ &= \prod_{\alpha} (1 + e^{-\beta(\epsilon_{\alpha}-\mu)}) \end{aligned}$$

### Mittlere Besetzungszahl

$$\begin{aligned} \langle \hat{n}_{\alpha} \rangle &= \text{tr}(\hat{n}_{\alpha} \hat{\rho}) = \frac{1}{Z_{GK}} \text{tr}_{\mathcal{F}_{S,A}} \left( \hat{n}_{\alpha} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} \right) \\ &= -k_B T \frac{\partial}{\partial \epsilon_{\alpha}} \ln Z_{GK} \end{aligned}$$

### Bose-Einstein-Verteilung

$$\langle \hat{n}_{\alpha} \rangle = \frac{1}{e^{-\beta(\epsilon_{\alpha}-\mu)} - 1} \quad \text{mit } \mu < \epsilon_0 \leq \epsilon_{\alpha}$$

### Fermi-Dirac-Verteilung

$$\langle \hat{n}_{\alpha} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\alpha}-\mu)} + 1}$$

Die Anzahl der Teilchen im Einteilchen-Zustand  $|\Phi_{\alpha}\rangle$  mit Eigenenergie  $\epsilon_{\alpha}$

$$\langle \hat{n}_{\alpha} \rangle$$

### Zustandsdichte und Photonengas

*Schwabl Kapitel 4.1, 4.5* Wir haben Makroskopische Variable von der Form

$$F = \sum_{\alpha} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\alpha}-\mu)} \pm 1}$$

Die Idee ist

$$F = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon f(\epsilon) \sum_{\alpha} \delta(\epsilon - \epsilon_{\alpha}) = V \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon f(\epsilon) Z(\epsilon)$$

Wir definieren die *Einteilchen-Zustandsdichte* auch *Density of States (DOS)* genannt.

$$Z(\epsilon) = \frac{1}{V} \sum_{\alpha} \delta(\epsilon - \epsilon_{\alpha})$$

- $Z(\epsilon)$  ist (stückweise) stetig für  $\lim_{N \rightarrow \infty}$
- $Z(\epsilon) d\epsilon$  ist die Dichte der Einteilchen-Eigenzustände im Intervall  $[\epsilon], \epsilon + d\epsilon$ .
- $VZ(\epsilon) d\epsilon$  ist die Anzahl der Einteilchen-Eigenzustände im Intervall  $[\epsilon], \epsilon + d\epsilon$ .
- Eine Folgerung daraus ist

$$\int_{-\infty}^{\infty} Z(\epsilon) d\epsilon = \frac{1}{V} \dim \mathcal{H}^{(1)}$$

Um das zu integrieren muss man zuerst  $N \rightarrow \infty$  schicken. Wir lassen dabei jedoch  $\frac{V}{N}$  konstant.

Die Zustandsdichte ist keine abstrakte gröÙe, sonder man kann sie auch konkret messen. Sie ist zum Beispiel relevant für die Wärmeleitfähigkeit eines Metalls. Wir berechnen jetzt ein Beispiel:

### Freies Quantengas

Es gibt kein Potential, also ist der Hamilton-Operator eines Teilchens

$$H^{(1)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$$

$$H^{(1)} \Psi_{\alpha}(\vec{r}) = \epsilon_{\alpha} \Psi_{\alpha}(\vec{r})$$

Die Zustandsdichte hängt nicht von der Randbedingung ab, aber man muss trotzdem die Richtige Randbedingung wählen.

#### I) Offene Randbedingungen

$$\Psi_k(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin kx$$

also

$$k = \frac{\pi}{L} n, \quad n = 1, 2, \dots$$

$$\epsilon(k) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

#### II) Periodische Randbedingungen

$$\Psi(x + L) = \Psi(x)$$

$$\Psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$$

$$k = \frac{2\pi}{L} z, \quad \forall z \in \mathbb{Z}$$

Man kann das mit der Definition der Delta-Funktion ausrechnen, man erhält dann ein sehr leichtes Ergebnis. Wir definieren zuerst eine gröÙe, die Anzahl der Eigenzustände mit Energie

kleiner als  $\epsilon$ .

$$\begin{aligned}
 N(\epsilon) &= \frac{1}{V} & \epsilon(\vec{k}) &= \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 < \epsilon \\
 &= \frac{1}{V} \text{ Anzahl der } \vec{k} \text{ Punkte mit } \left| \vec{k} < \sqrt{\frac{2m\epsilon}{\hbar^2}} \right| \\
 &= \frac{1}{V} \frac{V_d \left( \sqrt{\frac{2m\epsilon}{\hbar^2}} \right)}{\left( \frac{2\pi}{L} \right)^d}
 \end{aligned}$$

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

$$Z(\epsilon) = \frac{dN}{d\epsilon} \begin{cases} 0 & \text{für } \epsilon < 0 \\ (2\pi)^{\frac{d}{2}} \left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{\frac{d}{2}} \frac{1}{\Gamma(\frac{d}{2})} \epsilon^{\frac{d}{2}-1} & \text{für } \epsilon > 0 \end{cases}$$

Zum Beispiel

$$\begin{aligned}
 d=1 & & Z(\epsilon) &= \frac{\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}}{\sqrt{\epsilon}} \\
 d=2 & & Z(\epsilon) &= \frac{2\pi m}{\hbar^2} \\
 d=3 & & Z(\epsilon) &= 2\pi \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\epsilon}
 \end{aligned}$$

## Photonengas

Elektromagnetisches Feld in einem Hohlraumresonator Die Maxwell-Gleichungen ergeben stehende Wellen

$$w(\vec{k}) = c |\vec{k}|, \quad \vec{k} = \frac{\pi}{L} \vec{n}, \quad \forall n_j \in \mathbb{N}^*$$

Quantenmechanisch sind Photonen Bosonen:

$$\epsilon(\vec{k}) = \hbar w(\vec{k}) = \hbar c |\vec{k}|$$

$$H = \sum_{\vec{k}, \lambda} \epsilon(\vec{k}) \hat{n}_{\vec{k}, \lambda}$$

$\lambda = 1, 2$  (Polarisation)

Wir wollen nun die Energiedichte des Systems berechnen

$$\begin{aligned}
 n &= \frac{u}{V} = \frac{\langle \hat{H} \rangle}{V} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, \lambda} \epsilon(\vec{k}) \langle \hat{n}_{\vec{k}, \lambda} \rangle = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k} \neq 0, \lambda} \epsilon(\vec{k}) \frac{1}{e^{\beta \epsilon(\vec{k})} - 1} \\
 &= \sum_0^\infty d\epsilon * \frac{\epsilon}{e^{\beta \epsilon} - 1} Z(\epsilon) \\
 &= \hbar^2 \int_0^\infty d\omega * \frac{\omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} Z(\hbar \omega)
 \end{aligned}$$



Das ist schon sehr schön, man muss jetzt noch die Zustandsdichte bestimmen. Wir nehmen nun an, dass das System unendlich groß ist und benutzen Periodische Randbedingungen

$$\begin{aligned}
 Z(\hbar\omega) &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, \lambda} \delta(\hbar\omega - \hbar c |\vec{k}|) \\
 &= \frac{2}{V} * \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{\mathbb{R}^3} d^3k \delta(\hbar\omega - \hbar c |\vec{k}|) \\
 &= \frac{2}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty dk k^2 \delta(\hbar\omega - c\hbar k) \\
 &= \frac{1}{\pi^2 \hbar c} \left(\frac{\omega}{c}\right)^2
 \end{aligned}$$

Damit folgt

$$u = \int_0^\infty d\omega * \frac{\hbar}{\pi^2} \left(\frac{\omega}{c}\right)^3 \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

Der Term im Integranden ist die Spektrale Energiedichte  $u(T, \omega)$ .

Rayleigh-Jeans Gesetz:

$$\begin{array}{lll}
 \hbar\omega \ll k_B T & u(T, \omega) = \frac{1}{\pi^2} k_B T * \frac{\omega^2}{c^3} & \text{Rayleigh-Jeans Gesetz} \\
 \hbar\omega \gg k_B T & u(T, \omega) e^{-\beta\hbar\omega} & \text{Wien Gesetz}
 \end{array}$$

$$x = \beta\hbar\omega \implies u(T) = (k_B T)^4 * \frac{1}{\pi^2} * \frac{1}{(c\hbar)^3} \underbrace{\int_0^\infty dx * \frac{x^3}{e^x - 1}}_{=b} = a T^4 \quad \text{Stefan-Boltzmann-Gesetz}$$

$$b = \int_0^\infty dx * \frac{x^4}{\sinh(\frac{x}{2})} = \frac{\pi^4}{15}$$

$$\implies u = \frac{\pi^2}{15} * \frac{1}{(c\hbar)^3} (k_B T)^4$$

Beispiel:

$$\begin{aligned}
 T_1 &\simeq 27 \text{ K}, V_1 \\
 T_2 &= 270 \text{ K}, V_2 = ?
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 U_1 &= V_1 u_1 = U_2 = V_2 u_2 \\
 \implies V_2 &= V_1 * \frac{u_1}{u_2} = V_1 \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^4 = 1 \times 10^{-8} V_1
 \end{aligned}$$

## Bose-Einstein-Kondensation

Ideales freies Gas von Bosonen mit  $s = 0, 1, 2, \dots$ . Die Dispersion ist

$$\epsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 \geq 0 \quad s = -S, -S+1, \dots, +S$$

Die Zustandsdichte ist das Produkt mit der Entartung

$$Z(\epsilon \geq 0) = (2S+1) \left( \frac{2\pi m}{\hbar^2} \right)^{\frac{d}{2}} \epsilon^{\frac{d}{2}-1} * \frac{1}{\Gamma(\frac{d}{2})}$$

Bose-Einstein-Verteilung

$$\langle \hat{n}_{\vec{k},s} \rangle = \langle \hat{n}_{\vec{k},s} \rangle = \frac{1}{e^{(\beta(\epsilon(\vec{k})-\mu))} - 1} \quad \text{mit } \mu < 0$$

Die erste Größe die wir damit zum Beispiel berechnen können ist die mittlere Teilchenzahl

$$N(T, \mu, V) = \sum_{s, \vec{k}} \langle \hat{n}_{\vec{k},s} \rangle = V \int_0^E d\epsilon Z(\epsilon) * \frac{1}{e^{(\beta(\epsilon-\mu))} - 1}$$

Daraus folgt

$$N = \frac{V(2S+1)}{\lambda_T^d} \int_0^\infty dx x^{\frac{d}{2}-1} \frac{1}{\frac{1}{z}e^x - 1} \quad \text{mit } 0 \leq Z = e^{\beta\mu} < 1$$

**Definition**

$$\begin{aligned} g_\alpha(z) &= \int_0^{+\infty} dx x^{\alpha-1} \frac{1}{\frac{1}{z}e^x - 1} * \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^\alpha} \end{aligned} \quad \alpha > 0$$

Daraus folgt

$$N(T, \mu, V) = V * \frac{2S+1}{\lambda_T^d} g_{\frac{d}{2}}(Z)$$

Die innere Energie

$$U(T, \mu, V) = \sum_{\vec{k},s} \epsilon(\vec{k}) \langle \hat{n}_{\vec{k},s} \rangle = V * \frac{2S+1}{\lambda_T^d} k_B T * \frac{d}{2} g_{\frac{d}{2}+1}(Z)$$

Wir brauchen jedoch das großkanonische Potential

$$\begin{aligned} \Omega(T, \mu, V) &= +k_B T \sum_{\vec{k},s} \ln(1 - e^{-\beta(\epsilon(\vec{k})-\mu)}) \\ &= -\frac{2}{d} U(T, \mu, V) \end{aligned}$$

Wir können damit einige allgemeine Ergebnisse herleiten, wie zum Beispiel den Druck

$$P = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T,\mu} - \frac{\Omega}{V} = \frac{2}{d} * \frac{U}{V} \implies U = \frac{d}{2} PV$$

## Quantenkorrekturen zum klassischen idealen Gas

$$\begin{aligned} Z \ll 1 &\iff |\mu| \gg k_B T \implies g_\alpha(z) \simeq Z + Z^{-\alpha} Z^2 + \mathcal{O}(Z^3) \\ &\implies N = V * \frac{2S+1}{\lambda_T^d} \left( Z + Z^{-\frac{d}{2}} Z^2 + \mathcal{O}(Z^3) \right) \quad (*) \end{aligned}$$

Man kann hier auch eine Entwicklung machen

$$PV = V * \frac{2S+1}{\lambda_T^d} k_B T \left( Z + Z^{-\frac{d}{2}-1} Z + \mathcal{O}(Z^3) \right)$$

Man kann damit sehr schön die Änderung der Zustandsgleichung des idealen Gases berechnen

$$\begin{aligned} \frac{PV}{nk_B T} &= \left( Z + Z^{-(\frac{d}{2}+1)} Z^2 \right) / (Z + Z^{-\frac{d}{2}} Z^2) + \mathcal{O}(Z^3) \\ &= 1 - Z^{-(\frac{d}{2}+1)} Z + \mathcal{O}(Z^3) \end{aligned}$$

Aus (\*) folgt

$$Z = \frac{N}{V} \lambda_T^d * \frac{1}{2S+1} = \rho * \frac{\hbar^d}{(2\pi m k_B T)^{\frac{d}{2}}} \frac{1}{2S+1}$$

Wenn  $Z \ll 1$

$$\rho \ll 1 \qquad T \rightarrow \infty \qquad S \rightarrow \infty$$

$$\mu(T, N, V) = ? \implies g_{\frac{d}{2}}(z) = \frac{\rho \lambda_T^d}{2S+1} \quad (+)$$

$g_\alpha(z)$  ist monoton steigend und  $g_\alpha(0) = 0$ . Was passiert nun wenn  $Z \rightarrow 1$  ?

$$g_{\frac{d}{2}}(z \rightarrow 1) = \begin{cases} +\infty & d = 1, 2 \implies \exists z(T, \rho) \quad \forall T > 0, \rho > 0 \\ g_{\frac{3}{2}}(1) \simeq 2.612... & \text{sonst} \implies \exists z(T, \rho) \quad \forall 0 < \rho < \rho_c(T) \text{ oder } \forall T > T_c(\rho) \end{cases}$$

mit der kritischen Dichte  $\rho_c(T) = \frac{g_{\frac{3}{2}}(1)}{\lambda_T^3} (2S+1)$  oder der kritischen Temperatur  $T_c(\rho) = \left( \frac{\rho}{(2S+1)g_{\frac{3}{2}}(1)} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2\pi m k_B}$ .

**Bose-Gas bei  $T = 0$**

$$\langle \hat{n}_{s, \vec{k}} \rangle = \begin{cases} 0 & \forall \vec{k} \neq 0 \\ \geq 0 & \forall \vec{k} = 0, \quad \sum_s \langle \hat{n}_{s, \vec{k}=0} \rangle = N \end{cases}$$

Das bedeutet der Grundzustand ist makroskopisch besetzt. Man nennt das Bose-Einstein-Kondensat.

$$\frac{N_0}{N} > 0 \qquad N \rightarrow \infty$$

Man kann daraus sehr leicht die Fluktuation der Teilchenzahlen berechnen. Wenn man das mit der Großkanonischen Beschreibung vergleicht, dann muss man um diesen Effekt zu bekommen das folgende machen

$$\frac{1}{e^{\beta(\epsilon(\vec{k})-\mu)} - 1} = \begin{cases} 0 & \forall \epsilon(\vec{k}) > \mu \\ \infty & \text{für } \epsilon(\vec{k} = 0) = \mu \end{cases}$$

Wir erreichen dass wenn das chemische Potential den festen Wert des Grundzustands hat. Wir wollen die Funktion oben invertieren, also sollte die Funktion  $\mu(N)$  umkehrbar sein. Das ist im allgemeinen jedoch nicht möglich. Man braucht eine Funktion die varriert in abhängigkeit der Parameter. Physikalisch gesehen, was passiert da? Sobald es eine endliche Temperatur gibt dann ist das Kondensat gelöst. Dann kann man das großkanonische ensemble verwenden. in 3 dimensionen ist das im allgemeinen nicht der Fall. Wir können diesen Fall mit unserer berechnung nicht berücksichtigen. Wir müssen also die gleichung korrigieren. Unser startpunkt war dabei die Summe oben. Wir hatten geschrieben

$$N = \sum_{s, \vec{k}} \langle \hat{n}_{s, \vec{k}} \rangle = \sum_n \langle \hat{n}_{s, \vec{k}=0} \rangle + \sum_{s, \vec{k} \neq 0} \langle \hat{n}_{s, \vec{k}} \rangle.$$

Wenn man die Summe durch ein Integral ersetzt dann spielt ein Punkt keine rolle und man kann wieder das Ergebnis von oben verwenden. Sie sehen, dass nun die Zustandsgleichung ein bisschen anders ist als Vorher

$$N = N_0 + \frac{v(2S+1)}{\lambda_T^3} g_{\frac{3}{2}}(Z)$$

Wir müssen nun diese Gleichung näher untersuchen. Für

$$N_0 = \begin{cases} 0 & T > T_c(\rho) \\ N - \frac{v(2S+1)}{\lambda_T^3} g_{\frac{3}{2}}(1) & T < T_c(\rho) \end{cases}$$

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \frac{\rho_c(T)}{\rho} = 1 - \left( \frac{T}{T_c(\rho)} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Dies ist der Anteil des Kondensats.

$$1 - \frac{N_0}{N}$$

Ist der nicht kondensierte Anteil. Wir können nun kurz analysieren was das eigentlich bedeutet. Man hat ein Kondensat oberhalb der kritischen dichte. Es verschwindet jedoch genau wenn die Dichte diesen Wert erreicht. Man kann das graphisch illustrieren.

Ausdruck Name vorname matrikelnummer

elektronisch name nachnahme

sprechzeiten

nächste woche			
Mi	11-12	Mi	vorlesungsfrei nach absprache
	14-16:30		14-18
Do	10-12	Do	14-16

## Freies ideales Fermi-Gas

Schwabl Kapitel 4.2, 4.3

$$\epsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 \quad s = -S, -S+1, \dots, S \quad \text{Entartung: } 2S+1 \quad S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$$

Damit ist

$$Z(\epsilon \geq 0) = \frac{2S+1}{k^d} \frac{((2\pi m)^{\frac{d}{2}})}{\Gamma(\frac{d}{2})} \frac{1}{\epsilon^{\frac{d}{2}-1}}$$

$$\text{Fermi-Dirac-Verteilung } \langle \hat{n}_{\vec{k},s} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon(\vec{k})-\mu)} + 1}$$

Wir berechnen zuerst großkanonisch die Teilchenzahl

$$N(T, \mu, V) = \sum_{\vec{k},s} \langle \hat{n}_{\vec{k},s} \rangle = V \int_0^{+\infty} d\epsilon \frac{Z(\epsilon)1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}$$

Wir müssen dieses Integral analysieren indem wir für  $Z$  diese besondere Form verwenden.

$$N(T, \mu, V) = \frac{V(2S+1)}{\lambda_T^d} f_{\frac{d}{2}}(Z)$$

mit der Fugazität  $Z = e^{\beta\mu}$  und  $\lambda_T = \sqrt{2\pi m k_B T} \frac{1}{h}$ .

$$f_\alpha(Z) = \int_0^{+\infty} dx x^{\alpha-1} \frac{1}{\frac{1}{z}e^x + 1} \frac{1}{\Gamma(\alpha)} = \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m+1} \frac{z^m}{m^\alpha}$$

$$\begin{aligned} U(T, \mu, V) &= \sum_{\vec{k},s} \epsilon(\vec{k}) \langle \hat{n}_{\vec{k},s} \rangle \\ &= V \int_0^{+\infty} d\epsilon Z(\epsilon) \frac{\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \\ &= V(2S+1) \frac{1}{\lambda_T^d} f_{\frac{d}{2}+1}(z) \frac{d}{2} k_B T \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Omega(T, \mu, V) &= -k_B T \ln Z_{GK} = -k_B T \sum_{\vec{k},s} \ln \left( 1 + e^{-\beta(\epsilon(\vec{k})-\mu)} \right) \\ &= -k_B T V \int_0^{+\infty} d\epsilon Z(\epsilon) \ln \left[ 1 + e^{-\beta(\epsilon-\mu)} \right] \\ &= -k_B T V (2S+1) (2\pi m)^{\frac{d}{2}} \frac{1}{h^d} \frac{1}{\Gamma(\frac{d}{2})} \underbrace{\int_0^{+\infty} d\epsilon \epsilon^{\frac{d}{2}-1} \ln \left[ 1 + e^{-\beta(\epsilon-\mu)} \right]}_{=(k_B T)^{\frac{d}{2}} \frac{1}{\Gamma(\frac{d}{2})} \int_0^\infty x^{\frac{d}{2}-1} \ln [1 + Z e^{-x}]} \end{aligned}$$

$$\frac{1}{\Gamma(\frac{d}{2})} \int_0^\infty x^{\frac{d}{2}-1} \ln [1 + Z e^{-x}] = \frac{1}{\Gamma(\frac{d}{2})} \frac{Z}{d} x^{\frac{d}{2}} \ln [1 + Z e^{-x}] \Big|_0^\infty - \frac{1}{\Gamma(\frac{d}{2})} \int_0^\infty dx \frac{2}{d} x^{\frac{d}{2}} \underbrace{\frac{-z e^{-x}}{1 + z e^{-x}}}_{=-\frac{1}{e^x \frac{1}{z} + 1}}$$

$$\Omega(T, \mu, V) = k_B T V (2S + 1) \frac{1}{\lambda_T^d} \frac{2}{d} f_{\frac{d}{2}+1}(z) = -\frac{2}{d} U$$

Wir können nun den Druck berechnen, da wir das großkanonische Potential ausgerechnet haben

$$P = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} = -\frac{\Omega}{V} = \frac{2}{d} \frac{U}{V} \implies U = \frac{PVd}{2}$$

Im Grenzfall ist

$$Z \ll 1 \quad \iff \quad \beta\mu \rightarrow -\infty \quad \iff \quad -\mu \gg k_B T$$

$$f_\alpha(z) = z - z^{-\alpha} z^2 + \mathcal{O}(z^3)$$

Daraus folgt

$$PV = \frac{2}{d} U \simeq V(2S + 1) \frac{1}{\lambda_T^d} k_B T \left[ z - z^{-(\frac{d}{2}+1)} z^2 + \mathcal{O}(z^3) \right]$$

$$N \simeq V(2S + 1) \frac{1}{\lambda_T^d} \left[ z - z^{-\frac{d}{2}} z^2 + \mathcal{O}(z^3) \right] (*)$$

Das bedeutet

$$\begin{aligned} \frac{PV}{Nk_B T} &= \frac{z - z^{-(\frac{d}{2}+1)} z^2 + \mathcal{O}(z^3)}{(z - z^{-(\frac{d}{2})} z^2 + \mathcal{O}(z^3))} \\ &= 1 - \left( z^{-(\frac{d}{2}+1)} - z^{-\frac{d}{2}} \right) Z + \mathcal{O} \\ &= 1 + z^{-(\frac{d}{2}+1)} z + \mathcal{O}(z^2) \quad (+) \end{aligned}$$

$$Z = \frac{N}{V} \frac{1}{2S + 1} \lambda_T^d$$

Aus (\*) folgt

$$Z = \frac{N}{V} \frac{1}{2S + 1} \lambda_T^d$$

und dann mit (+)

$$PV = Nk_B T \left[ 1 + z^{-(\frac{d}{2}+1)} \frac{\rho}{2S + 1} \lambda_T^d \right]$$

Dies ist die erste Quantenkorrektur zur Zustandsgleichung des idealen Gases für Fermionen. Wenn man betrachtet, wann dies Gleichung erfüllt ist: Wir haben angenommen dass  $z \ll 1$  also

$$\rho \lambda_T^d \ll 1 \quad T \rightarrow \infty \quad S \rightarrow \infty$$

Bevor wir den Grenzfall  $z \gg 1$  betrachten untersuchen wir den Fall  $T = 0$ .

$$\langle \hat{n}_{s, \vec{k}} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon(\vec{k}) - \mu)} + 1} T \rightarrow 0 \begin{cases} 0 & \text{für } \epsilon(\vec{k}) > \mu \\ 1 & \text{für } \epsilon(\vec{k}) < \mu \end{cases}$$

Fermi-Energie  $\epsilon_F = \mu$  für  $T = 0$

Fermi-Temperatur  $\epsilon_F = k_B T_F$

Das schöne an diesem Grenzfalle ist, dass die Rechnung sehr einfach wird.

$$\begin{aligned}
 N &= \sum_{\vec{k}, s} \langle \hat{n}_{\vec{k}, s} \rangle = V \int_0^{+\infty} d\epsilon Z(\epsilon) \Omega(\epsilon_F - \epsilon) \\
 &= V(2S+1)(2\pi m)^{\frac{d}{2}} \frac{1}{h^d} \frac{1}{\Gamma(\frac{d}{2})} \underbrace{\int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{\frac{d}{2}-1} d\epsilon}_{=\frac{2}{d}\epsilon_F^{\frac{d}{2}}} \\
 \epsilon_F &= \left( \rho \Gamma\left(\frac{d}{2}+1\right) / (2S+1) \right)^{\frac{2}{d}} \frac{h^2}{2\pi m}
 \end{aligned}$$

Beispiel

$$d=3 \quad \epsilon_F \left( \frac{6\pi^2}{2S+1} \rho \right)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2m}$$

$$E_0 = \sum_{\vec{k}, s} \epsilon(\vec{k}) \langle \hat{n}_{\vec{k}, s} \rangle = U(T=0) = N \epsilon_F \frac{\frac{d}{2}}{\frac{d}{2}+1}$$

$$d=3 \quad E_0 = \frac{3}{5} N \epsilon_F$$

$$\text{Grenzfall } z \gg 1 \quad \Longleftrightarrow \quad \beta\mu \gg 1 \quad \Longleftrightarrow \quad \mu > k_B T$$

$$d=3 \quad \text{Sommerfeld-Entwicklung} \equiv \text{asymptotische Entwicklung der } f_\alpha(z)$$

$$f_{\frac{3}{2}}(z) = \frac{4}{3} \frac{1}{\sqrt{\pi}} (\ln z)^{\frac{3}{2}} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{1}{(\ln z)^2} + \dots \right]$$

Das funktioniert auch für die zweite Funktionen die wir brauchen, für die Energie haben wir

$$f_{\frac{5}{2}}(z) = \frac{8}{15} \frac{1}{\sqrt{\pi}} (\ln z)^{\frac{5}{2}} + \pi^{\frac{3}{2}} \frac{1}{3} (\ln z)^{\frac{1}{2}} + \dots$$

Sie können diese Formel verwenden um die Teilchenzahl als funktion von  $z$  zu entwickeln. Damit ergibt sich

$$\begin{aligned}
 \mu &= \epsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 + \mathcal{O} \left( \left( \frac{T}{T_F} \right)^4 \right) \right] \\
 U &= \frac{3}{5} N \epsilon_F \left[ 1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 + \mathcal{O} \left( \left( \frac{T}{T_F} \right)^4 \right) \right]
 \end{aligned}$$

Wenn  $z \gg 1$  dann ist  $T \ll T_F$  und wir haben ein entartetes Fermi-Gas. Man kann jetzt die Wärmekapazität berechnen:

$$C_{V,N} = \frac{dU}{dT} = \frac{N k_B \pi^2}{2} \frac{T}{T_F} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

Beispiele sind

## Vorlesung 19: Magnetismus und Ising-Modell

### Klassische Physik

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \left[ \vec{P}_i - q_i \vec{A}(\vec{r}_i, t) \right]^2 + \sum_{i=1}^N q_i \Phi(\vec{r}_i, t) + W(\{\vec{r}_i\})$$

$$Z(T, V, N, \vec{B}) = c \int_{\mathbb{R}^{3N}}^{V^N} d^3N r e^{-\beta H}$$

$$G(T, V, N, \vec{B}) = -k_B T \ln Z$$

Magnetisierung

$$\vec{M}(T, V, N, \vec{B}) = - \left( \frac{\partial G}{\partial \vec{B}} \right)_{T, V, N}$$

**Bohr-Van-Leeuwen-Theorem** Es gibt keinen Magnetismus in der klassischen statistischen Physik.  
Das heißt

$$\vec{M}(\vec{B}) = 0 \quad \forall \vec{B}$$

**Beweis** Man macht eine Substitution

$$\tilde{\vec{P}}_i = \vec{P}_i - q_i \vec{A}$$

Damit verschwindet die Abhängigkeit vom Vektorpotential. Mit der richtigen Eichung ist das Magnetfeld unabhängig von  $\Phi$ .

### Quantenphysik

$$H = \left[ \sum_{i=1}^N \frac{(\vec{P}_i^2)}{2m_i} - \mu_i^z B \right]$$

Magnetisches Moment des Teilchens  $i$  in  $z$ -Richtung

$$\hat{\mu}_i^z = + \frac{q_i}{2m_i} \left( \hat{L}_i^z + g_i \hat{S}_i^z \right) + \frac{q_i^2}{4m_i} (\hat{x}_i^2 + \hat{y}_i^2) B$$

In der Regel wird der Zweite Term vernachlässigt.

$$G(T, V, N, \vec{B}) = -k_B T \ln (\text{tr } e^{-\beta H})$$
$$M(T, V, N, \vec{B}) = - \left( \frac{\partial G}{\partial \vec{B}} \right)_{T, V, N} = \left\langle \sum_i \hat{\mu}_i^z \right\rangle$$

Es gibt isotherme magnetische Suszeptibilität

$$\chi_T(T, V, N, \vec{B}) = \left( \frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{B}} \right)_{T, V, N} = \left\{ \frac{\partial M_i}{\partial B_j} \right\}$$



## Beispiele 1) Magnetismus von Atomen und Ionen

- Edelgase  $\vec{L} + \vec{S} = 0$ . Damit folgt Diamagnetismus, also  $\chi_T < 0$ .
- Ungerade Anzahl von Elektronen (Na,  $U^{4+}$ ):  $J^z = L^z + 2S^z \neq 0$ . Es gibt also Paramagnetismus  $\chi_T > 0$ ,  $\chi_T = \frac{C}{T}$ . Man nennt diesen Zusammenhang auch *Curie-Weiss-Gesetz*.

## 2) Magnetismus der Metalle

Man hat Leitungselektronen, also Delokalisierte Elektronen im positiv geladenen Hintergrund. Dies ist letztlich ein Freies Fermi-Gas. Jetzt schalten wir ein Magnetfeld ein. Wir müssen aus dem hamilton-Operator den Teil nehmen der für das Magnetfeld relevant ist. Dazu machen wir die Vereinfachung, dass es nur Kopplung des Magnetfeldes mit dem Spin gibt.

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{(\vec{P}_i^2)}{2m_i} + 2\mu_B S_i^z$$

Dabei ist  $\mu_B = \frac{2\hbar}{2m_l}$ . Die Einteilchen Eigenenergien

$$\epsilon_\sigma(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_l} + \mu_B \cdot B \cdot \sigma \quad \text{mit } \sigma = \pm 1 \quad S^z |\vec{k}\sigma\rangle = \frac{\hbar}{2} \sigma |\vec{k}\sigma\rangle$$

Man kann die Physik sehr gut verstehen wenn man das System bei  $T = 0$  betrachtet. In diesem Fall hat man die Situation, dass dispersion bei  $B = 0$  eine Parabel ist. Die Niveaus unter der Fermi-Energie sind besetzt, die anderen nicht. Man hat dabei für jedes Niveau ein up und ein down elektron. Wenn man nun das magnetfeld einschaltet, dann muss man die Dispersion nach oben oder unten verschieben, je nachdem ob man Spin Up oder Spin Down hat. Die Verschiebung ist dabei proportional zu  $B\mu_B$ . Man hat also nun mehr Elektronen mit Down Spin als mit Up. Man kann dann die Magnetisierung in  $z$ -Richtung explizit berechnen. Die magnetisierung ist der Erwartungswert des magnetischen Momentes. man bekommt dann

$$M_z = -\frac{e}{m_e} \left\langle \sum_i S_i^z \right\rangle = -\mu_B (N_+ - N_-) > 0$$

Wir bekommen tatsächlich eine magnetisierung die Positiv oder Negativ ist, je nach orientierung des Magnetfeldes. Man kann dies auch für tiefe Temperaturen berechnen aber man führt das letztlich nur auf den vorigen Weg zurück. Man bekommt dann einen Wert für die Suszeptibilität die auch Pauli-Suszeptibilität genannt wird

$$\chi_P = \mu_B^2 Z(\epsilon_F) V$$

Da der Wert größer als 0 ist nennt man das Phänomen auch Pauli-Paramagnetismus. Mit Kopplung zu  $L^z$  und  $x^2 + y^2$ :  $\chi_L = -\frac{\xi_p}{3}$ . Dies ist der *Landau-Diamagnetismus*. Wenn das Magnetfeld in einem Metall sehr groß wird kann man kreisbewegung der Elektronen beobachten. Man kann das auch quantenmechanisch erklären.

Es gibt Verschiedene Konventionen in der Physik, also sieht das ERgebnis nicht immer so aus wie oben. Man muss dann aufpassen in welchen Einheiten die Werte definiert sind.

**Ising Modell** Wir haben lokalisierte Elektronen auf einem  $d$ -dimensionalen hyperkubischen Gitter. Lokalisierte heißt hier, dass sie sich nicht bewegen können, der einzige Freiheitsgrad ist also der Spin der Elektronen. Wir werden nun annehmen, dass es in dem System eine sehr anisotrope Austauschkopplung gibt. Wir beschränken uns dabei auf kurzreichweitige Wechselwirkungen, also solche mit den nächsten Nachbarn. Dass die Richtung sehr anisotrop ist, bedeutet dass auch nur z.B. die  $z$ -Komponente des Spins koppelt. Der Hamilton operator schreibt sich dann zu

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} I_{i,j} S_i^z S_j^z + \frac{2\mu_B}{\hbar} \sum_{i=1}^N B_i S_i^z$$

Die Summe geht dabei über alle Gitterplätze. Die standardnotationon

$$\sum_{\langle i,j \rangle}$$

Bedeutet eine Summer über alle Paare von nächsten Nachbarn. Das könnte man noch aus der Quantenmechanik kennen:

$$H = -J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \rightarrow -J_x S_1^x S_2^x + J_x S_1^x S_2^x + J_z S_1^z S_2^z$$

Das wichtige ist hier, dass es zwei räume gibt. Einen raum des Gitters und einen Raum des Spins. Wir nehmen allerdings an, dass für die richtung des Spins nur eine Komponente wichtig ist.  $I$  ist nur ein Platzhalter für die Austauschkopplung. Wir werden das später noch konkretisieren. Jetzt müssen wir jedoch vorerst das Problem lösen. Dazu müssen wir wissen was Der Hilbert-Raum eines Elektronenspins eigentlich ist.

Hilbert-Raum  $\mathbb{C}^{2N}$

Wir dürfen und werden ein Tensorprodukt der Basen verwenden.

Stellen sie sich nun vor man hätte keine Wechselwirkung. Dann wäre die Lösung einfach, die eigenzustände sind dann

$$|\{s_i\}\rangle = |s_1\rangle \otimes |s_2\rangle \otimes \dots \otimes |s_N\rangle \text{ mit } S_i^z |s_i\rangle = \frac{\hbar}{2} |s_i\rangle, \quad s_i = \pm 1$$

Alle Operatoren die wir hier haben kommutieren miteinander. Wir können das System also fast wie ein klassisches System behandeln. Der Grund warum wir dass Problem in 2 Dimensionen überhaupt lösen können ist, dass die Eigenzustände eine so einfache Form haben. Die Eigenenergien sind

$$E(\{s_i\}) = - \sum_{\langle i,j \rangle} I_{i,j} \frac{\hbar}{4} s_i s_j + \sum_i \underbrace{B_i \mu_B}_{-H_i} s_i$$

Wir haben also die eigenzustände und die Eigenenergien, wir können also die Magnetisierung eines Eigenzustandes  $|\{s_i\}\rangle$  berechnen

$$M(|\{s_i\}\rangle) = -\frac{2\mu_B}{\hbar} \left\langle \{s_i\} \left| \sum_i S_i^z \right| \{s_i\} \right\rangle = \underbrace{-\mu_B}_{=1} \sum_i s_i$$

aus historischen Gründen haben wir  $\mu_B$  gleich 1 gesetzt. Das ist alles für die Eigenzustände gewesen. Wir haben nun also alles um die Zustandssumme zu schreiben:

$$\begin{aligned} Z &= \text{tr} e^{-\beta H} = \sum_{\{s_i\}} \left\langle \{s_i\} \left| e^{-\beta H} \right| \{s_i\} \right\rangle \\ &= \sum_{\{s_i\}} e^{-\beta E(\{s_i\})} \end{aligned}$$

Damit ist dann,

$$G(T, H) = -k_B T \ln Z$$

Man kann damit zum Beispiel die Magnetisierung berechnen

$$M(T, H) = - \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_T = \left\langle \sum_i s_i \right\rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{s_i\}} \left( \sum_j s_j \right) e^{-\beta E(\{s_i\})}$$

Das Problem sind nun die Wechselwirkungen, wir haben also eine Summe über  $2^N$  Terme

$$\sum_{\{s_i\}} = \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \cdots \sum_{s_N=\pm 1}$$

Angenommen wir haben nun ein Quadratisches Gitter mit  $d = 2$ . Und kantenlänge 10. Das bedeutet wir haben  $N = 10^2$ . Und damit  $2^{100} \approx 10^{30}$  Terme. Exakte Lösung in  $d = 1$  und  $z$ . Die Lösung in einer Dimension wird eine Hausübung sein, die Lösung in zwei Dimensionen ist jedoch viel schwieriger. Interessant ist jedoch, dass es exakte Lösungen gibt für Phasenübergänge bei  $T_c > 0$  in  $d = 2$ .

Es gibt jedoch auch Näherungsverfahren, ein Beispiel ist die

- Tief- und Hochtemperaturentwicklung
  - Molekularfeldnäherung
  - Monte-Carlo-Simulationen
- Diese werden auch Teil der dritten Computerübung sein.

## Vorlesung 20: Ising-Modell und Transfermatrix-Methode

*Schwabl Kapitel 6.5 und Anhang F*

Das Ising Modell ist für uns wie eine klassische Energie die von der Spinkonfiguration abhängt

$$E(\{s_i\}) = -J \sum_{\langle i, j \rangle} s_i s_j - H \sum_i s_i \quad s_i = \pm 1$$

**Tiefe Temperatur** Wir werden nur den Fall  $T = 0$  diskutieren.

- $H = 0$   
Grundzustand. Eine Konfiguration ist die einfache Formel für Paare in einem kubischen Gitter:

$$\begin{cases} s_i = +1 & \forall i & E_0 = -JNd, & m = \frac{M}{N} = +1 \\ s_i = -1 & \forall i & E_0 = -JNd, & m = -1 \end{cases}$$

Neben der Entartung haben wir auch eine spontane Symmetriebrechung. ( $Z \rightarrow -Z$ ). Dies entspricht in unserem Modell  $s_i \rightarrow -s_i$ . Das System hat eine Spiegelsymmetrie, der Grundzustand jedoch nicht mehr. Dies ist charakteristisch für Phasenübergänge. Wenn der spin immer in die Gleiche richtung zeigt, dann nennt man das auch einen Ferromagneten. Es gibt also auch eine spontane Magnetisierung (Permanentmagnet). Antiferromagnetismus erhält mann wenn die Kopplung negativ ist ( $J < 0$ ). In diesem Fall gibt es auch eine Symmetriebrechung und zwei Grundzustände. In diesem Fall wird die Energie edoch maximiert, das ist jedoch nicht was wir wollen. Wir beschränken uns hier auf den Fall des Ferromagnetismus.

- $H > 0$

Es gibt nur einen Zustand

$$s_i = +1 \quad \forall i, \quad E_0 = -JNd - HN$$

- $H < 0$

Es gibt nur einen Zustand

$$s_i = -1 \quad \forall i, \quad E_0 = -JNd + HN$$

**Hohe Temperaturen** Wir machen eine Taylor-Entwicklung für hohe Temperaturen.

$$k_B T \gg J, H$$

Die Temperatur ist also viel größer als die Wechselwirkungsenergie die wir haben. Wir machen jetzt also eine Taylor-Entwicklung

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{s_i\}} e^{-\beta E(\{s_i\})} = \sum_{\{s_i\}} \left[ 1 - \beta E(\{s_i\}) + \frac{1}{2\beta^2 E^2(\{s_i\})} + \mathcal{O}(\beta^3) \right] \\ &= \sum_{\{s_i\}} \left[ 1 + \beta J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j + \beta H \sum_i s_i + \frac{1}{2} (\beta J)^2 \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\langle k,l \rangle} s_i s_j s_k s_l + \frac{1}{2} (\beta H)^2 \sum_i \sum_j s_i s_j + \beta J \beta H \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_k s_i s_j s_k \right] \end{aligned}$$

$$\sum_{s=\pm 1} f(s) = \begin{cases} 0 & \text{ungerade} \\ 2f(1) & \text{gerade} \end{cases}$$

Wir haben hier zum beispiel 3 Spin  $s_i s_j s_k$ , wir können also nie eine gerade Potenz haben, deswegen wird der Term 0.

$$\begin{aligned} \Rightarrow Z &= Z^N + \frac{1}{2} (\beta J)^2 \sum_{\{s_i\}} \sum_{\langle i,j \rangle} s_i^2 s_j^2 + \frac{1}{2} (\beta H)^2 \sum_{\{s_i\}} \sum_i s_i^2 \\ &= Z^N \left[ 1 + \frac{1}{2} (\beta J)^2 dN + \frac{1}{2} (\beta H)^2 N \right] + \mathcal{O}(\beta^3) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow G(T, H) = -k_B T \ln Z = -k_B T N \ln Z - \left\{ \frac{N}{2k_B T} J^2 d + H^2 \right\} + \mathcal{O}(\beta^2)$$

$$\Rightarrow M(T, H) = - \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_T = N \frac{H}{k_B T}$$

Wir können daraus zwei wichtige Punkte folgern:

$$\begin{cases} \lim_{H \rightarrow 0} M = 0 & \text{keine Spontane Magnetisierung} \\ \chi_T = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \frac{N}{k_B T} & \text{( Curie Gesetz )} \end{cases}$$

$T = 0$	$T \gg J, H$
Ferromagnet	Paramagnet
$M \neq 0$	$M = 0$
Symmetriebrechung	Symmetrieerhaltung

**Phasenübergang bei  $H \rightarrow 0$**  Damit ist die Kritische Temperatur  $T_c \geq 0$ . Wir könnten jetzt einfach eine Taylor-Entwicklung für hohe und tiefe Temperaturen machen, aber diese Vorgehensweise ist nicht besonders gut. Man kann damit nie wirklich Singularitäten untersuchen wegen des endlichen konvergenzradius der Entwicklung. Man müsste dann eine unendliche Anzahl von Termen berücksichtigen. Eine der wichtigsten Methoden ist die der Transfermatrix.

**Transfermatrix-Methode** Wenn man eine Zustandssumme eines klassischen  $d$  Dimensionalen Systems berechnen möchte kann man das über eine Matrix machen. Man versucht Probleme zurückzuführen auf solche, die man bereits gelöst hat. Deswegen ist diese Methode sehr beliebt. Es geht um die Berechnung des größten Eigenwertes meiner Transfermatrix. Dies ist gleichbedeutend mit der Berechnung des Grundzustandes eines  $d$ -dimensionalen Quantensystems. In zwei dimensionen hat man ein system von nicht wechselwirkenden Fermionen, deswegen kann man es in diesem Fall einfach lösen.

**Das eindimensionale Ising-Modell** Um das Problem in einer Dimension zu verstehen muss man die Energie explizit ausschreiben

$$E(\{s_i\}) = -J \sum_{i=1}^N s_i s_{i+1} - H \sum_{i=1}^N s_i$$

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{s_i\}} \exp \left[ \beta J \sum_{i=1}^N s_i s_{i+1} + \beta H \sum_{i=1}^N s_i \right] \\ &= \sum_{\{s_i\}} \prod_{i=1}^N \exp \left[ \beta J s_i s_{i+1} + \frac{1}{2} \beta H (s_i + s_{i+1}) \right] \end{aligned}$$

Wir definieren jetzt die Transfermatrix

$$\begin{aligned} T(s, s') &= \exp \left[ \beta J s s' + \frac{1}{2} \beta H (s + s') \right] & s, s' = \pm 1 \\ &= \begin{pmatrix} e^{\beta(J+H)} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J-H)} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$Z = \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \dots \sum_{s_N=\pm 1} T(s_1, s_2) \cdot T(s_2, s_3) \cdot \dots \cdot T(s_{N-1}, s_N) \cdot T(s_N, s_1)$$

Das ganze ist ein Matrixprodukt

$$\sum_{s'=\pm 1} T(s, s') T(s', s'') = T^2(s, s'')$$

Daraus folgt

$$Z = \sum_{s_i=\pm 1} T^N(s_1, s_1) = \text{tr} T^N \lambda_+^N + \lambda_-^N$$

Wir schreiben direkt die Eigenwerte

$$\lambda_{\pm} = e^{\beta J} \cosh(\beta H) \pm \sqrt{e^{2\beta J} \sinh^2(\beta H) + e^{-2\beta J}}$$

Nebenbedingung  $\lambda_+ > \lambda_- > 0$

Der Logarithmus einer Summe ist nicht besonders einfach zu behandeln.

$$G(T, H) = -k_B T \ln Z = -k_B T N \ln \lambda_+ - \underbrace{k_B T \ln \left( 1 + \left( \frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^N \right)}_{\rightarrow 0 \text{ für } N \rightarrow \infty}$$

Eine funktion die analytisch in  $\beta$  ist bleibt es auch. Der Rest ist standard. Wir haben die freie Enthalpie, also berechnen wir nun die Physikalischen Größen.

$$M(T, H) = - \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_T = N \frac{\sin(\beta h)}{\sqrt{\sinh^2(\beta H) + e^{-4\beta J}}}$$

$$\stackrel{H \rightarrow 0}{=} \begin{cases} N \text{ sign } H & \text{für } T \rightarrow 0 \\ 0 & \text{für } T > 0 \end{cases} \implies T_c = 0$$

Die nächste grösse ist die Suszeptibilität

$$\chi_T = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \frac{N}{k_B T} \frac{(\cosh(\beta H) e^{-4\beta J})}{(\sinh^2(\beta H) + e^{-4\beta J})^{\frac{3}{2}}} \simeq \frac{N}{k_B T} e^{2\beta J} = \begin{cases} \frac{N}{k_B T} & \text{für } k_B T \gg J \\ \infty & \text{für } T \rightarrow 0 \end{cases}$$

Dies ist auch ein allgemeines Ergebnis bei der Kritischen Temperatur. Als übungsaufgabe dürfen wir einen Teil dieser Rechnung durchführen. Für die Freie Energie selbst braucht man nur den Größten Eigenwert. Wir fassen jetzt kurz zusammen was das in Zwei dimensionen bedeutet.

**Zweidimensionales Ising-Modell** Wir haben ein periodisches Gitter mit der Kantenlänge  $L$ .

$$s_{x,y} = s_{x+L,y} = s_{x,y+L}$$

$$E(\{s_i\}) = -J \sum_{x=1}^L \sum_{y=1}^L (s_{x,y} s_{x+1,y} + s_{x,y} s_{x,y+1}) - H \sum_{x=1}^L \sum_{y=1}^L s_{x,y}$$

Wir definieren die Transfermatrix als eine  $(2^L \times 2^L)$  Matrix:

$$T(s_{x,1} s_{x,2} \dots s_{x,L}, s_{x+1,1} s_{x+1,2}, \dots s_{x+1,2}) \\ = \exp \left[ \beta J \sum_{y=1}^L s_{x,y} s_{x+1,y} + \frac{1}{2(s_{x,y} s_{x,y+1} + s_{x+1,y} s_{x+1,y+1})} + \frac{\beta H}{2} \sum_{y=1}^L (s_{x,y} + s_{x+1,y}) \right]$$

Wir können wieder die Zustandssumme als Produkt dieser Matrizen schreiben. Die wechselwirkung zwischen dem Nachbarspin ist hier relevant.

$$Z = \text{tr } T^L = \sum_{i=1}^{2^L} \lambda_i^L$$

$$\implies GL \xrightarrow{=} \infty - k_B T L \ln \lambda_1$$

Weil  $\lambda_1$  der größte Eigenwert ist. Das Problem ist, dass wir hier eine riesige matrix haben, die wir diagonalisieren müssen. Für das zweidimensionale Modell kann man das aber noch machen. Wenn man die Matrix nicht per hand diadonalisieren kann, dann muss man numerische Simulationen starten. Mann kann schnell risiege Matrizen diagonalisieren die dünn besetzt sind. Eine beliebte Methode ist die Transfermatrix analytisch zu berechnen und sie dann numerisch zu diagonalisieren. Wir kehren nun zurück zum zweidimensionalen Ising-modell. Wir wollen die Ergebnisse kurz zusammenfassen. Man findet hier einen Phasenübergang vom Paramagnet zum Ferromagnet bei einer endlichen kritischen Temperatur  $T_c$

$$k_B T_c = \frac{2J}{\text{asinh}(1)} = \frac{2J}{\ln(1 + \sqrt{2})} \approx 2.269 \text{ J}$$

An diesem Punkt geschehen sehr interessante Dinge.

### Kritisches Verhalten

$$\begin{aligned} M &\propto (T_c - T)^\beta, & \beta &= \frac{1}{8} & (T < T_c) \\ C_H &\propto |T_c - T|^{-\alpha}, & \alpha &= 0 \\ \chi_T &\propto |T_c - T|^{-\gamma}, & \gamma &= \frac{7}{4} \\ M &\propto |H|^{\frac{1}{8}}, & \delta &= 15 & (T = T_c) \end{aligned}$$

Dieser Exponent ist ein sehr wichtiges Ergebnis der theoretischen Physik. Man findet bei Phasenübergängen immer die Gleichen exponenten finden. Diese hängen von der Dimension des Systems ab. Die berechnung dieses Exponenten einer der Hauptaufgaben der statistischen Physik. Das Ising-Modell ist sehr interessant, da es eine der wenigen ist, mit denen man diese Parameter berechnen kann.

## Vorlesung 21 Molekularfeldnäherung

Schwabl Kapitel 6.5

Auf Englisch auch *Mean-Field approximation*, Näherung des mittleren Feldes genannt. Sie werden beide Namen selbst z.B. in der deutschsprachigen Literatur finden. Diese Methode ist grundlegend für die statistische Physik und der Vielteilchenphysik. Man findet sie in vielen Feldern der Physik unter verschiedenen Namen. In der Festkörperphysik gibt es z.B. die *Hartree-Fock* Näherung. Es stellt ein *Variationsverfahren* dar. Zuerst kommt eine Wiederholung einiger notwendiger Grundlagen.

Wir haben ein System von  $N$ -Teilchen

$$\mathcal{H} = \bigotimes_{i=1}^N \mathcal{H}_i, \quad H : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}.$$

Wir beschreiben einen Zustand durch den hermiteschen Dichteoperator

$$\rho : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$$

Das Grundkonzept der statistischen Physik war, dass wir ein Funktional der freien Energie formulieren können.

$$F[\rho] = \text{tr}_{\mathcal{H}}(\rho H) + k_B T \text{tr}_{\mathcal{H}}(\rho \ln \rho)$$

Im Gleichgewicht muss man einen Zustand haben, der die freie Energie minimiert. Aus dieser Minimierung bekommen wir  $\rho$

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H} = \text{tr}_{\mathcal{H}} e^{-\beta H}, \quad F = F[\rho_{\min}] = -k_B T \ln Z$$

Das ist im wesentlichen das Problem, dass wir für die Systeme lösen müssen. Wir berechnen entweder die Zustandssumme, oder die Erwartungswerte auf eine andere Art- und Weise.

Für ideale Systeme ohne Wechselwirkung gilt

$$H = \sum_{i=1}^N H_i, \quad [H_i, H_j] = 0$$

in diesem Fall ist es einfach. Wir können dann den Dichteoperator faktorisieren.

$$\rho = \prod_{i=1}^N \rho_i \quad \rho_i = e^{-\beta H_i} \frac{1}{Z_i} \quad Z_i = \text{tr}_{\mathcal{H}_i} e^{-\beta H_i} \quad [\rho_i, \rho_j] = 0$$

$$Z = \prod_{i=1}^N Z_i, \quad F = -k_B T \sum_{i=1}^N \ln Z_i$$

Physikalisch ist das Problem dann gelöst. Auch wenn Mathematisch das ganze nicht so klar ist. Der Ansatz der Molekularfeldnäherung ist, dass der Dichteoperator die obige Form hat

$$\rho^{\text{MF}} = \prod_{i=1}^N \rho_i^{\text{MF}} \quad [\rho_i^{\text{MF}}, \rho_j^{\text{MF}}]$$



Wir Minimieren  $F[\rho]$  in der Untermenge der  $\rho^{\text{MF}}$ . Wir erhalten dadurch eine Obergrenze der Freien Energie.

$$F^{\text{MF}} = F[\rho_{\min}^{\text{MF}}] \geq F^{\text{exakt}} = F[\rho_{\min}]$$

Man kennt das aus der Quantenmechanik, da versucht man zum Beispiel die Schrödinger-Gleichung durch ein Variationsverfahren zu lösen. Ohne Wechselwirkung funktioniert das Modell exakt. Mit Wechselwirkung jedoch hat man nur die erwähnte Obergrenze.

Auch sieht man dem Ausdruck nicht an wie gut oder schlecht die Approximation ist. Wenn man zum Beispiel Hartree-Fock auf Atome mit mehreren Elektronen anwendet, bekommt man sehr gute Eigenenergien, aber die Wellenfunktionen sind trotzdem völlig falsch.

### Beispiel Zweikörper-Wechselwirkung

$$H = \sum_{i \neq j=1}^N V_{ij} \mathcal{O}_i \mathcal{O}_j$$

Wenn man zum Beispiel die Coloumb-Wechselwirkung schreibt als

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N -\frac{e^Z}{\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} n_i n_j$$

Wir müssen nun die Spur des Hamilton-Operators ausrechnen

$$[\rho^{\text{MF}}] = \sum_{i \neq j=1}^N V_{ij} \langle \mathcal{O}_i \rangle \langle \mathcal{O}_j \rangle + k_B T \sum_{i=1}^N \text{tr}_{\mathcal{H}_i} (\rho_i^{\text{MF}} \ln \rho_i^{\text{MF}})$$

wobei

$$\langle \mathcal{O} \rangle_i = \text{tr}_{\mathcal{H}_i} (\mathcal{O}_i \rho_i^{\text{MF}})$$

$$\langle \mathcal{O}_i \mathcal{O}_j \rangle \simeq \langle \mathcal{O}_i \rangle \langle \mathcal{O}_j \rangle$$

Minimierung bezüglich  $\rho_i^{\text{MF}}$  liefert

$$\rho_i^{\text{MF}} = \frac{1}{Z_i} e^{-\beta H_i^{\text{MF}}} \quad Z_i = \text{tr}_{\mathcal{H}_i} e^{-\beta H_i^{\text{MF}}} \quad (3)$$

mit dem Hamilton Operator in der Midfield Näherung

$$H_i^{\text{MF}} = \sum_{j=1, j \neq i}^N m_j V_{ij} \mathcal{O}_i = f_i \mathcal{O}_i \quad (1)$$

die mittleren Felder sind

$$m_i = \langle \mathcal{O}_i \rangle_i, \quad f_i = \sum_{j \neq i} V_{ij} m_j \quad (2)$$

Wir haben hier eine Selbstkonsistente Gleichungen: (1), (2) und (3).

**Alternatives Verfahren** Wir können jetzt ein bisschen weiter gehen und nicht nur den Produktsatz machen von vorhin sondern man kann die  $f_i$  und  $f_j$  variieren.

$$F[\rho^{\text{MF}}]_{(1)+(3)} = F(\{m_i\}) = F(\{f_i\})$$

Wir minimieren nun bezüglich  $\{m_i\}$  beziehungsweise  $\{f_j\}$ .

$$F[\rho^{\text{MF}}] = \langle H - H^{\text{MF}} \rangle_{\text{MF}} - k_B T \ln Z^{\text{MF}}$$

Unsere Näherung vernachlässigt die Wechselwirkung der Teilchen und erzeugt ein mittleres Potential der Wechselwirkung.

### Anwendung auf das Ising-Modell

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle} I S_i^Z S_j^Z + \frac{2\mu_b}{\hbar} B \sum_i S_i^Z$$

Dies ist der Wechselwirkungsteil welcher schon die richtige Form besitzt. Wir ersetzen nun den Erwartungswert des Produktes durch das Produkt der Erwartungswerte.

$$H_i^{\text{MF}} = -f_i \frac{2}{\hbar} S_i^Z$$

Wir machen zusätzlich die Näherung, dass das Feld nicht vom Gitterplatz abhängt. Wir können die Energie der Spinkonfiguration schreiben

$$E(\{s_i\}) = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - H_i \sum_i s_i \quad s_i = \pm 1$$

Damit bekommen wir

$$E_i = -f s_i$$

Durch den Vergleich erhält man

$$f_i = J \sum_{\langle ij \rangle} \langle s_i \rangle_j + H = 2dJm + H$$

$$m = \langle s_i \rangle_i = \frac{M}{N} = \frac{1}{Z_j} \sum_{s_i=\pm 1} e^{-\beta E_i} = \tanh(\beta f)$$

$$Z_i = \sum_{s_i=\pm 1} e^{-\beta E_i} = 2 \cosh(\beta f)$$

Man kann die Zwei Gleichungen eliminieren, um eine Selbstkonsistente zu bekommen.

$$f = 2dJ \tanh(\beta f) + H$$

Äquivalent bekommen wir

$$m = \tanh(\beta 2dJm + \beta H)$$

$d$  ist die Dimension des Gitters. Wir haben jetzt Gleichungen welche die Felder bestimmen. Wenn wir sie lösen haben wir das Problem gelöst.  $f$  ist einfach das effektive Magnetfeld das auf den Spin  $i$  wirkt.

Alternativ könnte man die Freie Energie als Funktion der Parameter bestimmen mit dem Ansatz

$$H^{\text{MF}} = -f s_i \quad \text{mit } f = 2dJm + H$$

Daraus folgt die Gibbsche-Freie-Enthalpie (wir haben ein Magnetfeld).

$$G(m) = N \left[ -Jd \tanh^2(\beta 2dJm + \beta H) + J2dm \tanh(\beta 2dJm + \beta H) - k_B T \ln(2 \cosh(\beta 2dJm + \beta H)) \right]$$

Am Minimum ist  $\frac{dG}{dm} = 0$  also  $m = \tanh(\beta 2dJm + \beta H)$ . Die zweite Gleichung ist wichtig für die Hausübung. Man kann dann überprüfen ob man wirklich ein Minimum hat:

$$\frac{d^2 G}{dm^2} > 0$$

Wir fangen ohne Magnetfeld an ( $H = 0$ )

$$m = \tanh(\beta 2dJm) \implies \frac{x}{\beta 2dJ} = \tanh(x)$$

Man kann die Lösung graphisch untersuchen. Man stellt dann fest

$$\beta 2dJ < 1 \iff k_B T > 2dJ : \quad 1 \text{ Lösung } m = 0 \quad (\text{Paramagnet})$$

$$\beta 2dJ > 1 \iff k_B T < 2dJ : \quad 3 \text{ Lösungen } m = 0 \text{ aber } G''(m=0) < 0 \implies \text{Maximum} \quad \pm m_0 \text{ mit } G''(\pm m_0)$$

Der kritische Punkt ist

$$T_c^{\text{MF}} = \frac{2dJ}{k_B}$$

Wie lautet die Magnetisierung in der Nähe der kritischen Temperatur aus? Magnetisierung für  $T \rightarrow T_c (m_0 \rightarrow 0)$ .

$$m_0 = \tanh(2dJ\beta m_0) = \beta 2dJm_0 - \frac{1}{3}(\beta 2dJm_0)^3 + \mathcal{O}(m_0^3)$$

Dies kann man einfach lösen

$$m_0 = \sqrt{3} \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}} \frac{T}{T_c} \quad (T < T_c)$$

## Wärmekapazität

$$T > T_c : G(m=0) = -Nk_B T \ln Z \implies C_H = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_H = 0$$

$$T < T_c : G(m_0) \simeq -Nk_B T \ln Z - \frac{3}{4} Nk_B T \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^2 + \mathcal{O} \left( \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^3 \right)$$

$$T \rightarrow T_c \implies C_H = \frac{3}{2} Nk_B + \mathcal{O} \left( \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right) \right)$$

Wenn das Magnetfeld nicht Null ist:

$$m = \tanh(\beta 2dJm + \beta H) \iff \tanh(x) = \frac{x - \beta H}{\beta 2dJ}$$

## Magnetisierung

$$|\beta H|, \beta J \gg 1 (T \rightarrow 0) \implies m = \text{sign}(H)$$

Eine weitere Näherung sind kleine Magnetisierung und Magnetfelder. Da kann man eine Taylor-Entwicklung machen

$$\begin{aligned} m, H \rightarrow 0 : m &\simeq \beta 2dJm + \beta H - \frac{1}{3}(\beta 2dJm + \beta H)^3 + \dots \\ &= \beta 2dJm - \frac{1}{3} - \frac{1}{3}(\beta 2dJm)^3 + \beta H \\ \iff \frac{1}{3}m^3 + m\left(\frac{T}{T_c}\right)^2\left(\frac{T}{T_c} - 1\right) &= \left(\frac{T}{T_c}\right)^2 \frac{H}{k_B T_c} \end{aligned}$$

Für  $T = T_c$  ist

$$m = \left(\frac{3H}{k_B T_c}\right)^{\frac{1}{3}}$$

Für  $T > T_c$

$$\begin{aligned} \lim_{H \rightarrow 0} m = 0 \implies |m|^3 \ll |m| \implies m &= \frac{H}{k_B(T - T_c)} \\ \chi_T &= \frac{1}{k_B(T - T_c)} \end{aligned}$$

Für  $T < T_c$

$$\lim_{H \rightarrow 0} m = m_0 \text{sign } H$$

Für  $T \rightarrow T_c$

$$\begin{aligned} m = m_0 \text{sign } H = \delta m \implies m &= m_0 \text{sign } H + \frac{H}{2k_B(T_c - T)} \\ \implies \chi_T &= \frac{1}{2k_B(T_c - T)} \end{aligned}$$