

Statische Mechanik

Jonas Spinner
26. Oktober 2021

Bitte nicht diese pdf weiterverbreiten,
sondern den Link <https://www.jspinner.de>.
Dort gibts die aktuelle Version!

Dies ist eine privat erstellte Zusammenfassung und richtet sich an einen Studenten, der das Thema bereits aus einer Einführungsvorlesung kennt. Übersichtlichkeit und Struktur sind mir besonders wichtig, deshalb schreibe ich in Stichpunkten. Ich kommentiere die Themen, die ich wichtig finde und zeige die Rechnungen, die ich lehrreich finde. Insbesondere versuche ich, Aussagen zu verallgemeinern und direkt zu formulieren, was sicherlich manchmal schief geht. Ich freue mich über Rückmeldungen!

Im Folgenden eine kleine Liste von Quellen, auf die ich beim Anfertigen dieser Zusammenfassung zurückgegriffen habe. Die Punkte sind nach abnehmender Relevanz geordnet.

- Einführungsvorlesung 2019/20(TheoFa) und 2020(TheoFb) bei Schmalian
- Greiner, Neise, Stöcker - Thermodynamik und statistische Mechanik: Nachschlagewerk
- Tong lecture notes - Statistical physics, Statistical field theory

Inhaltsverzeichnis

1	Thermodynamik	3
1.1	Thermodynamik und statistische Mechanik	3
1.1.1	Warum Statistische Mechanik?	3
1.1.2	Beziehung Thermodynamik/Statistische Mechanik	3
1.2	Thermodynamik formal	4
1.2.1	Reversible und irreversible Prozesse	4
1.2.2	Kategorisierung Thermodynamischer Größen	4
1.2.3	Thermodynamische Potentiale bauen	5
1.3	Sonstiges	5
1.3.1	Thermodynamische Hauptsätze	5
1.3.2	Maxwell-Relationen	6
1.3.3	Gibbs-Duhem-Relation $0 = SdT - Vdp + Nd\mu$ und Euler-Gleichung $U = TS - pV + \mu N$	6
2	Ensembles der statistischen Mechanik	7
2.1	Prinzip der maximalen Entropie	7
2.1.1	Wahrscheinlichkeitsdefinition der Entropie $S = -k_B \sum_i p_i \log p_i$	7
2.1.2	Prinzip der maximalen Entropie	7
2.2	Statistische Ensembles	8
2.2.1	Überblick	8
2.2.2	Mikrokanonisches Ensemble $p_i = \frac{1}{N}$	8
2.2.3	Kanonisches Ensemble $p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} = \frac{1}{\sum_i e^{-\beta E_i}} e^{-\beta E_i}$	9
2.2.4	Großkanonisches Ensemble $p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} = \frac{1}{\sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}$	10
2.3	Sonstiges	11
2.3.1	Klassische Theorie und Quantentheorie	11
2.3.2	Formulierung mit Dichteoperator	11
2.3.3	Nicht-wechselwirkende Systeme	11
2.3.4	Besetzungszahldarstellung $N = \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}}$	11
2.3.5	Statistische Momente in statistischen Ensembles $\langle A^n \rangle = \sum_i A_i^n p_i$	12
3	Ideale Gase	13
3.1	Klassisches ideales Gas	13
3.1.1	Klassisches ideales Gas	13
3.1.2	Klassisches ideales Gas in d Dimensionen	13
3.1.3	Binäres klassisches ideales Gas	14
3.1.4	Gleichverteilungs-Theorem	14
3.2	Ideale Quantengase	15
3.2.1	Überblick	15
3.2.2	Ideale Quantengase	15
3.2.3	Klassischer Grenzfall $e^{\beta\mu} \ll 1$	15
3.3	Anwendungen	16
3.3.1	Zustandsdichte $\rho(\omega)$	16
3.3.2	Bose-Einstein-Kondensation	17
3.3.3	Photonen und Phononen im Gleichgewicht	18

4	Phasenübergänge	19
4.1	Klassifikation von Phasenübergängen	19
4.1.1	Klassifikation von Phasenübergängen	19
4.1.2	Anmerkungen zu Phasenübergängen	19
4.2	Virialentwicklung	20
4.2.1	Virialentwicklung	20
4.2.2	Bsp: Virialentwicklung für das reale Gas $(p + a\frac{N^2}{V^2})(V - bN) = Nk_B T$	21
4.3	Molekularfeldtheorie	22
4.3.1	Molekularfeldnäherung	22
4.3.2	Bsp: Molekularfeldnäherung im Ising-Modell	22
4.3.3	Ising- und Heisenberg-Modell	22
4.4	Kontinuum-Feldtheorie	23
4.4.1	Ordnungsparameter ϕ	23
4.4.2	Kontinuum-Feldtheorie und das Pfadintegral $Z = \int \mathcal{D}\phi e^{-\beta H[\phi]}$	24
4.4.3	Kontinuum-Feldtheorie für das Ising-Modell	24
4.5	Skalengesetze	25
4.5.1	Idee von kritischen Exponenten	25
4.5.2	Kritische Exponenten für das Ising-Modell	25
5	Stochastische Dynamik	27
5.1	Diffusion	27
5.1.1	Grundlagen	27
5.1.2	Zufallswanderer	27
5.1.3	Langevin-Gleichung $m\partial_t v(t) = -\gamma v(t) + \xi(t)$	28
5.1.4	Fluktuations-Dissipations-Theorem	28
5.2	Boltzmann-Gleichung	29
5.2.1	Boltzmann-Gleichung $\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial k_i}{\partial t} \nabla_{k_i} f + \frac{\partial r_i}{\partial t} \nabla_{r_i} f = -\mathcal{C}[f]$	29
5.2.2	Stoßfunktional und Erhaltungsgrößen	29
5.2.3	H-Theorem	30
5.2.4	Relaxationszeitnäherung	30
5.2.5	Onsager-Beziehungen	31

Kapitel 1

Thermodynamik

1.1 Thermodynamik und statistische Mechanik

1.1.1 Warum Statistische Mechanik?

- Bisher: Einteilchenprobleme(klassische Mechanik, Quantenmechanik, Elektrodynamik)
- Probleme von Einteilchentheorien
 - Typische Phänomene des Alltags(Temperatur, Gleichgewicht) existieren nicht in Einteilchentheorien
 - Erweiterung auf makroskopische Teilchenanzahlen(10^{23}) zu kompliziert
 - * Außerdem: Information über die Einteilchenlösungen von Materie ist makroskopisch nicht nützlich
- Erweitere Einteilchentheorien auf Vielteilchentheorien durch Statistik
 - Funktioniert für alle Einteilchentheorien: Benutze denselben Formalismus und zusätzliche Axiome(Prinzip der maximalen Entropie)

1.1.2 Beziehung Thermodynamik/Statistische Mechanik

- Beide beschreiben Vielteilchensysteme
- Unterschiedliche betrachtete Größen
 - TD: Makroskopische Größen
 - * Thermodynamische Potentiale und Zustandsgrößen als einzelne Zahlen zur Beschreibung des kompletten Systems
 - SM: Mikroskopische Größen
 - * Betrachte Größen zur Beschreibung einzelner Teilchen wie in der Einteilchenmechanik
 - * Kann klassische Mechanik(Ort, Impuls) oder Quantenmechanik(Zustände) zur Beschreibung einzelner Teilchen verwenden
- Unterschiedliche Grundlagen
 - TD: Neue Theorie mit Zustandsgleichungen und Hauptsätzen als Axiome
 - * Axiome nur zur Beschreibung von Systemen im GG geeignet, TD macht keine Aussage über Systeme außerhalb des TD-GG
 - SM: Einteilchenmechanik mit zusätzlichen Annahmen
 - * Annahme für Systeme im TD-GG: Prinzip der maximalen Entropie \Rightarrow Kann Hauptsätze der TD herleiten
 - * Systeme außerhalb des TD-GG: Verschiedene Ansätze möglich(abhängig vom Problem)
- Unterschiedliches Ziel
 - TD: Makroskopische Prozesse behandeln(Dieselmotor, Carnotprozess etc)

- * Ergebnisse hängen nicht vom System ab \Rightarrow Theorie universal anwendbar
 - Entsprechende Rechnung in der SM hängt vom System ab, da der entsprechende Hamiltonian verwendet wird
- * TD kann Zustandsgleichungen nicht herleiten
- SM: Zustandsgleichungen der Thermodynamik herleiten
 - * Neues Phänomen: Unordnung & Thermische Bewegung von Teilchen(macht keinen Sinn in Ein-teilchenmechanik)
 - * Thermodynamik erhält man im TD-Grenzfall der SM
- Thermodynamischer Grenzfall $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, \frac{N}{V} = \text{const}$
 - Grenzfall der SM, in dem man die TD erhält
 - * SM rechnet mit endlich vielen Teilchen und endlichem Volumen
 - * Thermodynamik behandelt unbegrenzte Systeme

1.2 Thermodynamik formal

1.2.1 Reversible und irreversible Prozesse

- Formal abgebildet durch totale und nicht-totale Differentiale
 - Reversible Prozesse werden beschrieben durch totale Differentiale dA
 - * Definition totales Differential: $dA(x, y) = \frac{\partial A}{\partial x}|_y dx + \frac{\partial A}{\partial y}|_x dy \Leftrightarrow \frac{\partial^2 A}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 A}{\partial y \partial x} \Leftrightarrow \oint dA = 0$
 - Bedeutung von $A|_x$: Die Größe x wird bei der Auswertung des Ausdrucks A konstant gehalten
 - * Interpretation: A ist eine Zustandsgröße, da sie am Ende eines Prozesses wieder gleich ist wie vorher(wegunabhängig)
 - Irreversible Prozesse mit einem nicht-totalen Differential δA erfüllen die Definition des totalen Dif-ferentials dA nicht
 - * Interpretation: A ist eine Prozessgröße(zB W, Q), da sie im Prozess verbraucht wird(wegabhängig)
- Prozesse und Gleichgewicht
 - Reversibler Prozess: Führt nur über GG-Zustände
 - * Unphysikalisch, da Zustandsgrößen sich nicht ändern können
 - Quasireversibler Prozess: Führt über Nicht-GG-Zustände, die aber nur schwach vom GG abweichen, sodass das System als näherungsweise im GG behandelt werden kann
 - * Interessant, da das physikalisch ist(Zustandsgrößen ändern sich), aber wie reversible Prozesse beschrieben werden kann
 - Irreversibler Prozess: Führt über Nicht-GG-Zustände

1.2.2 Kategorisierung Thermodynamischer Größen

1. Thermodynamische Potentiale $dP(B_1, \dots) = \sum_i A_i dB_i$
 - Abstraktes Konzept Energie(abhängig von unterschiedlichen Variablen) \Rightarrow Nicht direkt messbar
 - Aufgebaut aus Paaren von Zustandsgrößen (A_i, B_i) , von denen je eine intensiv und eine extensiv ist
2. Zustandsgrößen $A_i = \frac{\partial P}{\partial B_i}|_{B_j: j \neq i}$
 - Im Experiment messbare Größen
 - Anschaulich: Reaktion des Systems auf die Änderung einer Größe, von der das Potential abhängig ist
 - Einteilung in Paare: $(T, S), (p, V), (\mu_i, N_i), (\vec{E}, \vec{P}), (\vec{H}, \vec{M})$
 - Erste Größe ist intensiv, zweite Größe ist extensiv(bei-de beschreiben dasselbe Phänomen)
 - Vereinfachung: Oft Systeme mit $\vec{E} = \vec{H} = 0$ oder $d\vec{P} = d\vec{M} = 0$ und einem Teilchentyp mit N, μ

3. Kapazitäten/Responsefunktion $C_i = \frac{\partial P}{\partial A_i} |_{A_j: i \neq j}$

- Anschaulich: Reaktion des Systems auf die Änderung einer Größe, von der das Potential nicht abhängig ist
- Zweite Ableitung des Potentials nach einer Größe, von der das Potential abhängig ist

1.2.3 Thermodynamische Potentiale bauen

- Übergang zwischen Thermodynamischen Potentialen mit Legendretransformationen eines Paares von Zustandsgrößen
 - Legendretransformation vertauscht die Zustandsgrößen eines Paares und negiert den Term
 - Legendretransformation anschaulich: Steigung der alten Funktion als neue Variable, y-Achsenabschnitt als neue Funktion
- Auflistung der typischen Potentiale
 - Innere Energie $dU = TdS - pdV + \mu dN$
 - Enthalpie $dH = TdS + Vdp + \mu dN$
 - Freie Energie $dF = -SdT - pdV + \mu dN$
 - Gibbsche Freie Energie $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$
 - Großkanonisches Potential $d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$
 - Hypothetisches Potential $d\Psi = -SdT + Vdp - Nd\mu$
 - * Entsprechende Euler-Gleichung $\Psi = 0 \Rightarrow$ Potential nicht sinnvoll
 - * Anschaulich: Keine Information über die Größe des Systems, da es keine intensiven Zustandsgrößen gibt
- Richtiges Potential wählen: Potential soll von konstanten ($dB_i = 0$) Zustandsgrößen B_i abhängen

1.3 Sonstiges

1.3.1 Thermodynamische Hauptsätze

- Das thermodynamische Gleichgewicht existiert und ist durch eine Temperatur charakterisiert
 - Definition TD-GG: Zustandsgrößen sind zeitlich konstant
 - Definition Temperatur: 2 Systeme im TD-GG haben dieselbe Temperatur
 - * Streng monotone Temperaturskalen sind äquivalent
 - Abstrakt: TD-GG ist eine Äquivalenzrelation mit dem Klassenindex Temperatur

1. Energieerhaltung $dU = \delta W + \delta Q$

- Anschaulich: Energieerhaltung, wobei zwei Formen von Energieänderung vorkommen
- Formen der Änderung innerer Energie
 - Wärmeaustausch $\delta Q = TdS$
 - Arbeit $\delta W = -pdV + \mu dN + \vec{E}d\vec{P} + \vec{H}d\vec{M}$

2. Entropie nimmt in einem abgeschlossenen System zu $dS \geq 0$

- Anschaulich: Auf dem Weg zum TD-GG kann nur Arbeit in Wärme umgewandelt werden, die andere Richtung ist verboten
- Historisch: Entdeckt in Verbindung mit dem Carnot-Prozess eines idealen Gases (Kreisprozess isotherm+adiabatisch)
- Äquivalent: Entropie ist maximal im TD-GG

3. Ordnung ($T = 0$) wird durch universellen Wert $S(T = 0) = 0$ charakterisiert und ist mit endlich vielen Schritten nicht erreichbar

- Problem: Bei $T \rightarrow 0$ wird $S \rightarrow 0$, daher wird die nötige Arbeit zum Abführen von Wärme $\delta Q = TdS$ unbeschränkt
- Anschaulich: Für $T \rightarrow 0$ sind alle Teilchen im stabilsten Zustand \Rightarrow Keine Unordnung und $S \rightarrow 0$
- Quantenmechanik: Zustände sind quantisiert, das System landet irgendwann im Grundzustand und ist dann geordnet

1.3.2 Maxwell-Relationen

- Grundlage: Partielle Ableitungen von totalen Differentialen(hier TD-Potentiale) kommutieren
- Rezept zum Herleiten von Maxwell-Relationen für Zustandsgrößen
 1. Wähle ein Potential A , das von den Zustandsgrößen B_1 und B_2 abhängt: $dP = A_1 dB_1 + A_2 dB_2 + \dots$
 2. Berechne $\frac{\partial^2 P}{\partial B_1 \partial B_2}$ auf zwei Arten $\Rightarrow \frac{\partial A_1}{\partial B_2} = \frac{\partial}{\partial B_2} \frac{\partial P}{\partial B_1} = \frac{\partial^2 P}{\partial B_1 \partial B_2} = \frac{\partial}{\partial B_1} \frac{\partial P}{\partial B_2} = \frac{\partial A_2}{\partial B_1}$
- Idee kann auch auf andere totale Differentiale angewandt werden
 - Bsp: Zustandsgrößen als totale Differentiale \Rightarrow Finde Beziehungen zwischen Kapazitäten

1.3.3 Gibbs-Duhem-Relation $0 = SdT - Vdp + Nd\mu$ und Euler-Gleichung $U = TS - pV + \mu N$

- Grundlage: $U(S, V, N)$ hängt nur von extensiven Zustandsgrößen ab
- Herleitung von $0 = SdT - Vdp + Nd\mu$
 1. Variiere Größe des Systems um Faktor $\lambda = 1 + \epsilon$ mit $\epsilon \ll 1$
 2. Alle Zustandsgrößen von U sind extensiv $\Rightarrow U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$
 3. Entwickle Ergebnis für $\epsilon \ll 1$: $U(S, V, N) + \epsilon U(S, V, N) = U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = U(S, V, N) + \frac{\partial U}{\partial S} \epsilon S + \frac{\partial U}{\partial V} \epsilon V + \frac{\partial U}{\partial N} \epsilon N = U(S, V, N) + \epsilon (TS - pV + \mu N)$
 - Koeffizientenvergleich liefert $U = TS - pV + \mu N$ (Euler-Gleichung)
 4. Aus $dU = TdS - pdV + \mu dN = d(TS - pV + \mu N)$ folgt $0 = SdT - Vdp + Nd\mu$ (Gibbs-Duhem-Relation)
- Euler-Gleichung für andere Potentiale
 - Kann direkt hergeleitet werden
 - * Intensive Zustandsgrößen A haben $P(\lambda A) = P(A)$, daher vereinfacht sich das Ergebnis
 - Kann Gibbs-Duhem-Relation für U verwenden
 - $F = -pV + \mu N$
 - $\Omega = -pV$

Kapitel 2

Ensembles der statistischen Mechanik

2.1 Prinzip der maximalen Entropie

2.1.1 Wahrscheinlichkeitsdefinition der Entropie $S = -k_B \sum_i p_i \log p_i$

- Überlegung zur Herleitung
 1. Entropie eines Zustands mit Wahrscheinlichkeit p_i : $S_i = -k_B \log p_i$
 - Erwarte $S_i \propto \log p_i$
 - * Wahrscheinlichkeit des Zustands multiplikativ bei Kombination von 2 Zuständen $p = p_1 p_2$
 - * Entropie des Zustands additiv bei Kombination von 2 Zuständen $S = S_1 + S_2$
 - Proportionalitätskonstante $-k_B$
 - * Negatives Vorzeichen, damit die Entropie positiv wird
 - * Führe neue fundamentale Konstante k_B ein (wie c bzw. \hbar für Kinematik und Dynamik)
 2. Erwartungswert der Entropie/Durchschnittsentropie $S = \sum_i p_i S_i$
 - Gewichte Entropien S_i der einzelnen Zustände mit ihrer Wahrscheinlichkeit p_i
 - Gesamtentropie $S_{\text{ges}} = \sum_i S_i = -k_B \sum_i \log p_i = N S$
- Spezialfall: Reiner Zustand $p_1 = 1, i \neq 1 : p_i = 0 \Rightarrow S = 0$
- Spezialfall: Komplet zufälliger Zustand $p_i = \frac{1}{N}$ für N Zustände $\Rightarrow S = k_B \log N$
 - Kontrolle: Minimiere $S = -k_B \sum_i p_i \log p_i$ mit Nebenbedingung $\sum_i p_i = 1 \Rightarrow p_i = \frac{1}{N}$

2.1.2 Prinzip der maximalen Entropie

- Neues Axiom der Statistischen Mechanik
 - In der Einteilchenmechanik wird Statistik (thermische Bewegung etc) nicht beschrieben \Rightarrow Brauche für statistische Mechanik ein neues Axiom für dieses Phänomen
 - Gilt nur für Systeme im Gleichgewicht
 - * Gleichgewicht in der Quantenmechanik: Anteile p_i im gemischten Ensemble und Erwartungswerte sind zeitunabhängig
 - * Gleichgewicht bedeutet nicht, dass Komponenten des Systems in Ruhe sind
- Aussage: Wahrscheinlichkeiten p_i der Zustände so verteilt, dass $S = -k_B \sum_i p_i \log p_i$ maximal ist
 - Nebenbedingung $\sum_i p_i = 1$
 - Kann weitere Nebenbedingungen fordern, je nach physikalischer Situation
 - Umsetzung: Extremieren mit Nebenbedingungen (Lagrangemultiplikatoren)
- Mikroskopische Version des 2. Hauptsatz der TD

2.2 Statistische Ensembles

2.2.1 Überblick

- Begriff Statistisches Ensemble
 - Quantenmechanik: Ensemble-Zustand $|\psi\rangle = \sum_i p_i |\phi_i\rangle$ zusammengesetzt aus verschiedenen Zuständen $|\phi_i\rangle$ mit Wahrscheinlichkeiten p_i
 - Ziel der SM: Für gegebenes Set von Zuständen $|\phi_i\rangle$ die richtigen Wahrscheinlichkeiten p_i finden
 - * Richtige Wahrscheinlichkeiten durch Prinzip der maximalen Entropie bestimmt
- Unterschiedliche statistische Ensembles?
 - Ergebnis hängt ab von den konstant gehaltenen Größen des Systems (bzw vom ausgezeichnetem/konstantem Potential)
 - Berücksichtige zusätzliche Variable Zustandsgrößen durch Nebenbedingungen
- Übergang zur Thermodynamik durch das ausgezeichnete/konstante Potential
- Für endliche Teilchenzahlen liefern die verschiedenen Ensembles verschiedene Ergebnisse, im TD-Limes liefern sie dasselbe Ergebnis

2.2.2 Mikrokanonisches Ensemble $p_i = \frac{1}{N}$

- Grundlagen
 - Konstant gehaltene Größen $S, V, N \Rightarrow$ Ausgezeichnetes Potential U
 - Interpretation: Abgeschlossenes System (kein Teilchen- oder Energieaustausch)
 - Alle Zustände sind gleich wahrscheinlich, wenn Energie und Teilchenzahl vorgegeben sind
- Maximierung von S
 1. Zu maximierende Funktion $I = S + \lambda (\sum_i p_i - 1)$
 2. Maximierungsbedingungen $0 = \frac{\partial I}{\partial p_i} = -k_B (\log p_i + 1) + \lambda - k_B \beta E_i, 0 = \frac{\partial I}{\partial \lambda} = \sum_i p_i - 1$
 - Redefiniere $Z = e^{1 - \frac{\lambda}{k_B}}$ für λ
 - * Umstellen liefert $p_i = e^{\frac{\lambda}{k_B} - 1} = \frac{1}{Z} = p$
 - Erste Nebenbedingung $1 = \sum_i p_i = p \sum_i 1 = pN \Rightarrow p = \frac{1}{N}$
 3. Übergang zur Thermodynamik $S = -k_B \sum_i p_i \log p_i = k_B \log N, \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$
 - $dU = dE = TdS - pdV + \mu dN \Rightarrow T = \frac{\partial E}{\partial S} \mid \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$
- Interpretation der Ergebnisse
 - * Zustände sind gleichverteilt für gegebene Energie
 - * Anzahl der Zustände N hängt iA von der Energie ab \Rightarrow Unterschiedliche Entropie und $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$ wird interessant
- Mikrokanonische Zustandssumme $Z = \sum_{U \leq E \leq U + \Delta U}$
 - Anschaulich: Summe über alle Zustände mit Energie $E(N) = U$
 - Unpraktisch im mikrokanonischen Ensemble, aber der Vollständigkeit halber aufgeführt
- Anwendung
 1. Für jeden Energiewert die entsprechende Anzahl von Zuständen $N(E)$ bestimmen
 - Kombinatorik-Problem \Rightarrow Meist unangenehm
 2. Übergang zur TD: Zustandsgleichung $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$ mit $S(E) = k_B \log N(E)$

2.2.3 Kanonisches Ensemble $p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} = \frac{1}{\sum_i e^{-\beta E_i}} e^{-\beta E_i}$

• Grundlagen

- Konstant gehaltene Größen $T, V, N \Rightarrow$ Ausgezeichnetes Potential F
- Interpretation: Geschlossenes System im Wärmebad (Energieaustausch, aber kein Teilchenaustausch)
- Kann wegen fester Teilchenzahl die Teilchen benennen und mit Quantenzahlen einzelner Teilchen arbeiten
 - * Für nicht-konstante Teilchenzahl funktioniert das nicht mehr (\Rightarrow Großkanonisches Ensemble)

• Maximierung von S

1. Zu maximierende Funktion $I = S + \lambda (\sum_i p_i - 1) - k_B \beta (\sum_i p_i E_i - \langle E \rangle)$
 - Nebenbedingung Energieerhaltung $\langle E \rangle = \sum_i p_i E_i$, da Energiefluss erlaubt ist
 2. Maximierungsbedingungen $0 = \frac{\partial I}{\partial p_i} = -k_B (\log p_i + 1) + \lambda - k_B \beta E_i$, $0 = \frac{\partial I}{\partial \lambda} = \sum_i p_i - 1$, $0 = \frac{\partial I}{\partial (-k_B \beta)} = \sum_i p_i E_i - \langle E \rangle$
 - Redefiniere $Z = e^{1 - \frac{\lambda}{k_B}}$ für λ
 - * Umstellen liefert $p_i = e^{\frac{\lambda}{k_B} - 1} e^{-\beta E_i} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$
 - Erste Nebenbedingung $1 = \sum_i p_i = \frac{1}{Z} \sum_i e^{-\beta E_i} \Rightarrow Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$
 - Zweite Nebenbedingung $\langle E \rangle = \sum_i p_i E_i = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta}$
 3. Übergang zur Thermodynamik $\Rightarrow \beta = \frac{1}{k_B T}$, $F = -k_B T \log Z$
 - Geschickter Guess $\beta = \frac{1}{k_B T}$ mit Temperatur T
 - Entropie $S = -k_B \sum_i p_i \log p_i \stackrel{TD}{=} -\frac{\partial F}{\partial T} \Rightarrow F = -k_B T \log Z$
- Interpretation der Ergebnisse
 - * Zustandssumme hat was mit Wahrscheinlichkeitsnormierung zu tun
 - * Temperatur hat was mit Energieerhaltung zu tun

• Kanonische Zustandssumme $Z = \sum_{\{n_i\}} \exp(-\beta \sum_i E_{n_i})$

- Zustandssumme Z enthält alle Information über das System
 - * Begründung: Im Übergang zur Thermodynamik $F = -k_B T \log Z$ enthält nur Z Informationen des Systems
- Kommentare zur Notation
 - * $\sum_{\{n_i\}}$: Summation über alle möglichen Konfigurationen (n_1, n_2, \dots, n_N) (Abkürzung: $\{n_i\}$) der Einteilchen-Quantenzahlen (n_i für das i -te Teilchen)
 - * \sum_i : Summation über die Beiträge der einzelnen Teilchen (i ist Teilchenindex) mit Quantenzahlen n_i und Energie der einzelnen Teilchen E_{n_i} (im Gegensatz zur Gesamtenergie $\sum_i E_{n_i}$ des Systems)

• Anwendung

1. Eigenwerte E_n von H berechnen
2. $Z = \sum_{\{n_i\}} \exp(-\beta \sum_i E_{n_i})$ berechnen
3. Übergang zur Thermodynamik $F = -k_B T \log Z$

• Mikrokanonisches Ensemble als Grenzfall des kanonischen Ensembles

1. Parametrisiere Teilchenzahl $N(E) = \sum_n \delta(E - E_n) \delta E$ für diskrete (gleichverteilte) Energieniveaus E_n
 - Bin im kanonischen Bild (variable Energie)
 - Brauche ΔE , damit N dimensionslos ist
2. Z rückwärts berechnen $Z = \sum_n e^{-\beta E_n} = \int dE \sum_n \delta(E - E_n) e^{-\beta E_n} = \frac{1}{\Delta E} \int dE N(E) e^{-\beta E} = \frac{1}{\Delta E} \int dE e^{-\beta E + \frac{S}{k_B}}$

- Verwende im letzten Schritt $S = k_B \log N$ für System mit gleichverteilten Energieniveaus

3. Benutze method of steepest descent zur Abschätzung des Integrals: Für $\beta E - \frac{S}{k_B} \gg 1$ gilt $\frac{1}{T} = \frac{\partial E}{\partial S}$

- Interpretation: Im Grenzfall $\beta E - \frac{S}{k_B} \gg 1$ trägt nur ein bestimmter Energiewert E_0 bei und man landet im mikrokanonischen Ensemble (E konstant)

• TD-Grenzfall: $\frac{\sqrt{\langle(\Delta E)^2\rangle}}{\langle E \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0$

- Energie-Fluktuationen verschwinden im TD-Grenzfall und man erhält das mikrokanonische Ensemble

2.2.4 Großkanonisches Ensemble $p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} = \frac{1}{\sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}$

- Grundlagen

- Konstant gehaltene Größen $T, V, \mu \Rightarrow$ Ausgezeichnetes Potential Ω
- Interpretation: Offenes System im Wärmebad (Energie- und Teilchenaustausch)
- Wechselnde Besetzung der Zustände mit Teilchen \Rightarrow Teilchen benennen funktioniert nicht, brauche Besetzungszahldarstellung

- Maximierung von S

1. Zu maximierende Funktion $I = S + \lambda (\sum_i p_i - 1) - k_B \beta (\sum_i p_i E_i - \langle E \rangle) + k_B \beta \mu (\sum_i p_i N_i - \langle N \rangle)$
 - Nebenbedingung Energieerhaltung $\langle E \rangle = \sum_i p_i E_i$, da Energiefluss erlaubt ist
 - Nebenbedingung Teilchenzahlerhaltung $\langle N \rangle = \sum_i p_i N_i$, da Teilchenfluss erlaubt ist
2. Maximierungsbedingungen $0 = \frac{\partial I}{\partial p_i} = -k_B (\log p_i + 1) + \lambda - k_B \beta E_i + k_B \beta \mu N_i$, $0 = \frac{\partial I}{\partial \lambda} = \sum_i p_i - 1$, $0 = \frac{\partial I}{\partial (-k_B \beta)} = \sum_i p_i E_i - \langle E \rangle$, $0 = \frac{\partial I}{\partial (k_B \beta \mu)} = \sum_i p_i N_i - \langle N \rangle$

- Redefiniere $Z = e^{1 - \frac{\lambda}{k_B}}$ für λ

* Umstellen liefert $p_i = e^{\frac{\lambda}{k_B} - 1} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} = \frac{1}{Z} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}$

- Erste Nebenbedingung $1 = \sum_i p_i = \frac{1}{Z} \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} \Rightarrow Z = \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}$
- Zweite Nebenbedingung $\langle E \rangle = \sum_i p_i E_i = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta}$
- Dritte Nebenbedingung $\langle N \rangle = \sum_i p_i N_i = \frac{1}{Z} \sum_i N_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log Z}{\partial \mu}$

3. Übergang zur Thermodynamik $\Rightarrow \beta = \frac{1}{k_B T}$, $\Omega = -\frac{1}{\beta} \log Z$

- Geschickter Guess $\beta = \frac{1}{k_B T}$ mit Temperatur T
- Entropie $S = -k_B \sum_i p_i \log p_i \stackrel{TD}{=} -\frac{\partial \Omega}{\partial T} \Rightarrow \Omega = -k_B T \log Z$

• Großkanonische Zustandssumme $Z = \sum_{\{n_{\vec{p}}\}} \exp \left(-\beta \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}} (E(\vec{p}) - \mu) \right) = \prod_{\vec{p}} \sum_{n_{\vec{p}}} e^{-\beta n_{\vec{p}} (E(\vec{p}) - \mu)}$

- Verwende Besetzungszahldarstellung: Summation über alle möglichen Kombinationen von Besetzungszahlen $\{n_{\vec{p}}\}$ der Zustände $|\vec{p}\rangle$

- Anwendung

1. Eigenwerte $E(\vec{p})$ von H berechnen
2. $Z = \sum_{\{n_{\vec{p}}\}} \exp \left(-\beta \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}} (E(\vec{p}) - \mu) \right)$ berechnen
 - Achtung: Bosonen oder Fermionen?
3. Übergang zur Thermodynamik $\Omega = -k_B T \log Z$

• TD-Grenzfall: $\frac{\sqrt{\langle(\Delta E)^2\rangle}}{\langle E \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0$, $\frac{\sqrt{\langle(\Delta N)^2\rangle}}{\langle N \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0$

- Fluktuationen der variablen Größen E, N verschwinden im TD-Grenzfall und man erhält das mikrokanonische Ensemble

2.3 Sonstiges

2.3.1 Klassische Theorie und Quantentheorie

- Statistische Mechanik funktioniert für klassische Mechanik und Quantenmechanik
 - Formuliere hier immer für Quantenmechanik, klassische Mechanik kann man einfach erhalten indem man Operatoren durch x, p ersetzt und evtl den Gibbs-Korrekturfaktor einfügt
- Klassische statistische Mechanik: $H(x, p)$ ist eine Funktion
 - p, x sind kontinuierlich, daher ist die Zustandssumme ein Integral
- Trick zum Berechnen der klassischen Zustandssumme: $\sum_{\vec{x}, \vec{p}} = \sum_{\vec{x}, \vec{p}} \frac{(\Delta \vec{x})^d (\Delta \vec{p})^d}{h^d} = \frac{1}{h^d} \int d^d x \int d^d p$
 - Mit periodischen Randbedingungen gilt $h = \Delta \vec{x} \Delta \vec{p}$ für kleinste sinnvollen Unterschiede $\Delta \vec{x}, \Delta \vec{p}$
 - Grenzfall kontinuierlicher \vec{x}, \vec{p} : $\sum_{\vec{x}} (\Delta \vec{x})^d = \int d^d x$
 - Ein Beispiel für $\Delta x \Delta p = h$: Freies Teilchen mit periodischen Randbedingungen in einer Dimension
 - * Freies Teilchen $E\psi = H\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \psi$ hat Lösung $\psi \propto e^{ikx}$
 - * Periodische Randbedingung $\psi(x) = \psi(x + L) \Rightarrow e^{ikL} = 1 = e^{i2\pi n}$ oder $k = n \frac{2\pi}{L}$
 - * $p = \hbar k = n \frac{2\pi \hbar}{L} \Rightarrow pL = n2\pi \hbar = nh$ und kleinstmögliches Produkt ist $pL = h$
 - Quantenmechanik-Größe h taucht nie in physikalischen Ergebnissen (Zustandsgrößen, Kapazitäten) auf, da diese Ableitungen von $\log Z$ sind und die h -Vorfaktoren faktorisieren

2.3.2 Formulierung mit Dichteoperator

- Definition: $\rho = \sum_i p_i |i\rangle \langle i|$
- Bsp: Kanonisches Ensemble $p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \Rightarrow \rho = \frac{1}{Z} \sum_i e^{-\beta E_i} |i\rangle \langle i| = \frac{1}{Z} e^{-\beta H} \sum_i |i\rangle \langle i| = \frac{1}{Z} e^{-\beta H}$
 - $|i\rangle$ sind Eigenzustände von H : $H|i\rangle = E_i|i\rangle$
 - Aus $\text{tr} \rho = 1$ folgt $Z = \text{tr} e^{-\beta H}$
 - Umgekehrt $Z = \text{tr} e^{-\beta H} = \sum_i \langle i | e^{-\beta H} | i \rangle = \sum_i e^{-\beta E_i}$

2.3.3 Nicht-wechselwirkende Systeme

- Nicht-wechselwirkendes System: Hamiltonian hat die Form $H = \sum_i H_i$ mit identischen Einteilchen-Hamiltonian $H_i = H_0$
 - Effekte der Subsysteme gehen additiv ein und wechselwirken nicht miteinander
- $Z = Z_0^N$ mit Einteilchen-Zustandssumme Z_0
 - $Z = \sum_{\{n\}} e^{-\beta \sum_i H_i} = (\sum_{n_1} e^{-\beta H_0}) (\sum_{n_2} e^{-\beta H_0}) \dots = (\sum_n e^{-\beta H_0})^N = Z_0^N$

2.3.4 Besetzungszahldarstellung $N = \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}}$

- Problem: Kann Teilchen nicht mehr benennen, da die Teilchenzahl variabel ist
 - Lösung: Zähle Teilchen in einem Eigenzustand von H und arbeite damit
 - * Normalfall: Betrachte ideales Gas $H = \frac{\vec{p}^2}{2m}$, dann sind Impulseigenzustände $|\vec{p}\rangle ([H, \vec{P}] = 0)$ mit $n_{\vec{p}}$ Teilchen in diesem Zustand eine gute Wahl
 - * System mit Wechselwirkungstermen $\Rightarrow |\vec{p}\rangle$ ist immer noch eine Basis, aber keine Basis von Eigenkets mehr
 - * Endliches System mit periodischen Randbedingungen \Rightarrow Diskrete Impulse \vec{p}
- Redefiniere alle Größen A mit $A = \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}} A(\vec{p})$

- Zustandssumme mit $\sum_{n_{\vec{p}}} \delta_{N, \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}}}$
 - Rechnung kompliziert in allen Ensembles mit konstantem N
 - Großkanonisches Ensemble berücksichtigt $\delta_{N, \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}}}$ durch Nebenbedingungen \Rightarrow Für Besetzungszahldarstellung gemacht
- In der Natur nur zwei Realisierungen möglicher Besetzungszahlen
 - Fermionen $n_{\vec{p}} \in \{0, 1\}$
 - Bosonen $n_{\vec{p}} \in \mathbb{N}_0$

2.3.5 Statistische Momente in statistischen Ensembles $\langle A^n \rangle = \sum_i A_i^n p_i$

- Normale Definition von Momenten in der Statistik
- Kann Momente durch höhere Ableitungen des ausgezeichneten Potentials ausdrücken
- Anwendung: Unschärfen $\Delta A^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$ berechnen

Kapitel 3

Ideale Gase

3.1 Klassisches ideales Gas

3.1.1 Klassisches ideales Gas

- Klassisches Gas
 - Klassische Teilchen durch \vec{x}, \vec{p} beschrieben
 - Identische Teilchen sind unterscheidbar
- Ideales Gas $E(p_i)$
 - Keine Wechselwirkung verschiedener Teilchen $H_i(\vec{x}_i, \vec{p}_i)$
 - Homogen - Keine Ortsabhängigkeit
 - Isotrop - Keine Abhängigkeit von der Impulsrichtung
 - \Rightarrow Einteilchen-Dispersionsrelation $E(p_i)$ enthält alle Informationen
- Benutze kanonisches Ensemble
 - Eigentlich ist großkanonisches Ensemble ausgezeichnet
 - * Energie- und Teilchenaustausch erlaubt, aber Teilchenzahl und Gesamtenergie konstant
 - Klassische Theorie (Keine verschiedenen Zustände, kann Teilchen zählen) \Rightarrow Kann genausogut das kanonische Ensemble verwenden
 - * Anschaulich: Benenne jedes auslaufende Teilchen in das einlaufende Teilchen um, und die Physik ist dieselbe

3.1.2 Klassisches ideales Gas in d Dimensionen

1. Kanonische Zustandssumme $Z = \frac{1}{N!} \sum_{\{p_i, x_i\}} e^{-\beta \sum_i E(p_i)} = \frac{1}{N!} \left(\sum_{p, x} e^{-\beta E(p)} \right)^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{h^d} \int_{\mathbb{R}^d} d^d p e^{-\beta E(p)} \right)^N$
 - Berücksichtige Ununterscheidbarkeit der Teilchen mit Gibbsschem Korrekturfaktor $\frac{1}{N!}$
 - Alle $N!$ Zustände, die man durch Vertauschung der Teilchen erhält, sind ununterscheidbar und sollten daher nicht alle in die Zustandssumme eingehen
 - Klassisches ideales Gas \Rightarrow Einteilchenenergie $E(p_i)$
 - Keine Wechselwirkung verschiedener Teilchen \Rightarrow Summe faktorisiert
 - Verwende $h = \Delta x \Delta p$ und schreibe die Summe in ein Integral um
2. Charakteristische Größe λ mit $\left(\frac{h}{\lambda}\right)^d = \int_{\mathbb{R}^d} d^d \vec{p} e^{-\beta E(p)} \Rightarrow Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^d}\right)^N$
 - Explizit $\lambda = h \left(\int_{\mathbb{R}^d} d^d \vec{p} e^{-\beta E(p)} \right)^{-\frac{1}{d}}$
 - λ ist eine Konstante
 - Interpretation: λ ist die thermische Wellenlänge der Teilchen im Gas

3. Freie Energie $F = -\frac{1}{\beta} \log Z = -Nk_B T \left(1 + \log \left(\frac{V}{N\lambda^d}\right)\right)$

- Benutze Stirling-Formel $\log N! \approx N(\log N - 1)$ für $N \gg 1$

4. Zustandsgleichungen $p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{Nk_B T}{V}$, $U = F + TS = -Nk_B T^2 \frac{\partial \lambda^d}{\partial T}$

3.1.3 Binäres klassisches ideales Gas

- Gas aus zwei unterscheidbaren Teilchentypen
 - N_A Teilchen vom Typ A , N_B Teilchen vom Typ B
 - Sinn: Unterscheidbarkeits-Effekte in der klassischen Mechanik verstehen
 - Gibbssches Paradoxon
 - Aufbau: Zwei räumlich getrennte identische Gase werden zusammengelassen \Rightarrow Entropie sollte gleich bleiben, da sich ja nichts ändert
 - Problem: Ohne den Gibbsschen Korrekturfaktor nimmt die Entropie durch das Zusammenführen zu
 - Lösung: Gibbsscher Korrekturfaktor $\frac{1}{(N!)^2}$ mit Trennung und $\frac{1}{(2N)!}$ ohne Trennung \Rightarrow Entropie ändert sich nicht
 - Mischungsentropie $\Delta S = S_2 - S_1 = -Nk_B \left(\phi \log \left(\left(\frac{\lambda_A}{\lambda}\right)^3 \phi \right) + (1 - \phi) \log \left(\left(\frac{\lambda_B}{\lambda}\right)^3 (1 - \phi) \right) \right)$
 - $\phi = \frac{N_A}{N_A + N_B}$ parametrisiert Zusammensetzung des binären Gases
 - S_1 ist Entropie eines Gases mit einem Typ Teilchen, S_2 ist Entropie eines Gases mit zwei Typen Teilchen
1. $Z_2 = Z_A Z_B$ mit $Z_i = \frac{1}{N_i!} \left(\frac{V}{\lambda_i^3}\right)^{N_i}$
 2. Berechne $F_2 = -\frac{1}{\beta} \log Z_2$ mit $\log N! \approx N(\log N - 1)$ und damit $S_2 = -\frac{\partial F_2}{\partial T}$
 3. Vergleiche S_2 mit S_1 : $\Delta S = S_2 - S_1$

3.1.4 Gleichverteilungs-Theorem

- Betrachte System $H = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^l (A_{\alpha} p_{i\alpha}^2 + B_{\alpha} q_{i\alpha}^2)$
 - N identische Harmonische Oszillatoren mit jeweils l Freiheitsgraden
- Anschaulich: Jeder Freiheitsgrad α trägt einen Faktor $\frac{k_B T}{2}$ zur inneren Energie bei
- Berechne innere Energie $U = \langle H \rangle = N l k_B T$
 1. Grundlage $\langle H \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$
 - $Z = \int \prod_{i=1}^N \prod_{\alpha=1}^l \frac{dp_{i\alpha} dq_{i\alpha}}{h} e^{-\beta H}$
 - $-\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \int \prod_{i=1}^N \prod_{\alpha=1}^l \frac{dp_{i\alpha} dq_{i\alpha}}{h} H e^{-\beta H}$
 2. Schreibe Summe H aus
 - Erhalte globalen Faktor N , da die Systeme nicht wechselwirken
 - Erhalte $\sum_{\alpha=1}^l$ vor den Integralen (Koeffizienten A_{α} , B_{α} hängen von α ab)
 3. Kürze $dq_{i\alpha}$ -Integral im A_{α} -Term und $dp_{i\alpha}$ -Integral im B_{α} -Term
 4. Berechne Gauss-Integrale $\int dx x^2 e^{-\gamma x^2}$ und $\int dx e^{-\gamma x^2}$ in Zähler und Nenner der beiden Terme
 - B_{α} und A_{α} fallen weg
 - Erhalte $\langle H \rangle = N \sum_{\alpha=1}^l \left(\frac{k_B T}{2} + \frac{k_B T}{2} \right) = N l k_B T$

3.2 Ideale Quantengase

3.2.1 Überblick

- Quantengas
 - H ist ein Operator
 - Identische Zustände sind ununterscheidbar
- Ideales Gas $H(P_i)$ bekannt vom klassischen Fall
- Benutze großkanonisches Ensemble
 - Grund: Ein- und auslaufende Teilchen können in unterschiedlichen Zuständen sein, kann das nur mit der Besetzungszahldarstellung adäquat beschreiben

3.2.2 Ideale Quantengase

- Ideales Fermigas $n_{\vec{p}} \in \{0, 1\}$
 - Zustandssumme $Z = \prod_{\vec{p}} \sum_{\{n_{\vec{p}}\}} e^{-\beta n_{\vec{p}}(E(\vec{p}) - \mu)} = \prod_{\vec{p}} (1 + e^{-\beta(E(\vec{p}) - \mu)})$
 - * Interessant nur für $\mu > 0$: Für $\mu \leq 0$ ist $E_F \leq 0$ und im Grundzustand sind keine Zustände besetzt
 - Großkanonisches Potential $\Omega = -k_B T \sum_{\vec{p}} \log(1 + e^{-\beta(E(\vec{p}) - \mu)})$
 - Mittlere Besetzungszahl $\langle n_{\vec{p}} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(E(\vec{p}) - \mu)} + 1}$
 - Fermi-Verteilungsfunktion $f(\omega) = \frac{1}{e^{\beta\omega} + 1}$ mit $f(E(\vec{p}) - \mu) = \langle n_{\vec{p}} \rangle$
 - * $\lim_{T \rightarrow 0} f(\omega) = \Theta(\omega)$: Bei $T = 0$ sind alle Teilchen im günstigsten Zustand, für $T > 0$ gibt es thermische Anregungen
 - Fermienergie $E_F = \mu(T = 0)$
 - * Im Grundzustand $T = 0$ sind alle Einteilchenniveaus bis E_F besetzt
- Ideales Bosegas $n_{\vec{p}} \in \mathbb{N}_0$
 - Zustandssumme $Z = \prod_{\vec{p}} \sum_{n_{\vec{p}}} (e^{-\beta(E(\vec{p}) - \mu)})^{n_{\vec{p}}} = \prod_{\vec{p}} \frac{1}{1 - e^{-\beta(E(\vec{p}) - \mu)}}$
 - * Macht nur Sinn für $\mu < 0$: Für beliebige $E > 0$ muss $E - \mu > 0$ sein, damit die geometrische Reihe konvergiert
 - Großkanonisches Potential $\Omega = k_B T \sum_{\vec{p}} \log(1 - e^{-\beta(E(\vec{p}) - \mu)})$
 - Mittlere Besetzungszahl $\langle n_{\vec{p}} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(E(\vec{p}) - \mu)} - 1}$
 - Im Grundzustand befinden sich alle Teilchen im niedrigsten Einteilchenniveau
 - * Übergang in den Grundzustand (Phasenübergang) ist Bose-Einstein-Kondensation

3.2.3 Klassischer Grenzfall $e^{\beta\mu} \ll 1$

- Klassisches ideales Gas im Großkanonischen Ensemble
 1. Klassische kanonische Zustandssumme $Z = \frac{1}{N!} \left(V \int \frac{d^3p}{h^3} e^{-\beta E(\vec{p})} \right)$
 2. Klassische großkanonische Zustandssumme $Z_g = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z$
 - Summiere über alle möglichen Teilchenkonfigurationen, gewichtet mit der entsprechenden kanonischen Zustandssumme
 - Exponentialfunktion $Z_g = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(V \int \frac{d^3p}{h^3} e^{-\beta(E(\vec{p}) - \mu)} \right)^N = \exp \left(V \int \frac{d^3p}{h^3} e^{-\beta(E(\vec{p}) - \mu)} \right)$
 3. Großkan. Potential eines klassischen idealen Gases $\Omega = -k_B T V \int \frac{d^3p}{h^3} e^{-\beta(E(\vec{p}) - \mu)} = -k_B T \sum_{\vec{p}} e^{-\beta(E(\vec{p}) - \mu)}$
- Klassische Näherung des idealen Quantengases
 1. Klassischer Grenzfall mit $e^{-\beta(E(\vec{p}) - \mu)} \ll 1$

- $E(\vec{p}) > 0$ ist variabel \Rightarrow Bedingung ist äquivalent zu $e^{\beta\mu} \ll 1$
 - * Interpretation: Hohe Temperatur und negatives chemisches Potential
- $\frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3}$ folgt aus Überlegung mit Gibbs-Duhem-Relation
- d sei der typische Abstand zweier Teilchen $\Rightarrow e^{\beta\mu} = \left(\frac{\lambda}{d}\right)^3$
- $\left(\frac{\lambda}{d}\right)^3 \ll 1$ ist erfüllt, wenn $\lambda \ll d \Rightarrow$ Gase mit geringer Dichte verhalten sich klassisch

2. Entwicklung in $e^{\beta\mu}$ für Fermigas und Bosegas liefert $\Omega = -k_B T \sum_{\vec{p}} e^{-\beta(E(\vec{p})-\mu)}$

- $\log 1 + x \approx x$ mit kleinem Parameter $x = e^{-\beta(E(\vec{p})-\mu)}$
- Im klassischen Grenzfall verhalten sich Fermi- und Bosegas gleich

• Vergleich der Ergebnisse

- Im Grenzfall $e^{\beta\mu} \ll 1$ wird die Summe im großkanonischen Potential des idealen Quantengases zu einem Integral und ein ideales Quantengas verhält sich wie ein klassisches ideales Gas
- Umgekehrt: Quanteneffekte idealer Gase werden wichtig bei geringen Temperaturen $k_B T = \frac{1}{\beta}$ und negativen chemischem Potential μ , sodass $\beta\mu \ll 0$

- Mittlere Besetzungszahl für $e^{\beta\mu} \ll 1$: $\langle n_{\vec{p}} \rangle = e^{-\beta(E(\vec{p})-\mu)}$ für Fermionen und Bosonen (Boltzmann-Statistik)

3.3 Anwendungen

3.3.1 Zustandsdichte $\rho(\omega)$

- Anschaulich: $\rho(\omega)d\omega$ ist die Anzahl der Zustände im Energiebereich $(\omega, \omega + d\omega)$
- Implizite Definition $\sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) = \frac{V}{h^d} \int_{\mathbb{R}^d} d^d p f(\vec{p}) =: V \int_{\mathbb{R}} d\omega \rho(\omega) f(\omega)$
 - Sinn: $\rho(\omega)$ trennt physikalisches Problem (Summe über Zustände) und geometrisches Problem (d-dim sphärische Koordinaten)
 - $\rho(\omega)$ enthält Information über Dimension des Problems und Dispersionsrelation
 - Wechsle in sphärische Koordinaten, um $\rho(\omega)$ zu berechnen
- Explizite Definition $\rho(\omega) = \int_{\mathbb{R}^d} \frac{d^d p}{h^d} \delta(\omega - E(\vec{p}))$
 - $\sum_{\vec{k}} f(E(\vec{k})) = \sum_{\vec{k}} f(E(\vec{k})) \left(\frac{\Delta x \Delta k}{2\pi}\right)^d$
 - $h = \Delta x \Delta p = \hbar \Delta x \Delta k$ ist kleinste sinnvolle Wirkung
 - $\sum_{\vec{k}} f(E(\vec{k})) \left(\frac{\Delta x \Delta k}{2\pi}\right)^d = \int_V d^d x \int_{\mathbb{R}} \frac{d^d k}{(2\pi)^d} f(E(\vec{k})) = V \int_{\mathbb{R}} \frac{d^d k}{(2\pi)^d} f(E(\vec{k}))$
 - Schreibe Summe über kleinste sinnvolle Werte Δp und Δx als Integral
 - $\int_V d^d x = V$ kann berechnet werden, wenn $E(\vec{k})$ nicht von x abhängt
 - $V \int_{\mathbb{R}} \frac{d^d k}{(2\pi)^d} f(E(\vec{k})) = V \int d\omega \rho(\omega) f(\omega)$ mit $\rho(\omega) = \int_{\mathbb{R}} \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \delta(\omega - E(\vec{k}))$
 - Identifiziere Delta-Distribution und schreibe neues Integral
- Explizite Definition berechnen $\rho(\omega) = \frac{\Omega_d}{h^d} (p(\omega))^{d-1} \left| \frac{\partial p}{\partial \omega} \right|$
 - Anwendung: Zustandsdichte direkt aus Dispersionsrelation berechnen
 - Wechsel in Kugelkoordinaten $\rho(\omega) = \frac{1}{h^d} \int d^d p \delta(\omega - E(\vec{p})) = \frac{\Omega_d}{h^d} \int dp p^{d-1} \delta(\omega - E(p))$
 - Benutze $d^d p = \Omega_d p^{d-1} dp$
 - Delta-Distribution umschreiben $\delta(\omega - E(p)) = \delta(p - p(\omega)) \left| \frac{\partial \omega}{\partial p} \right|^{-1}$
 - Muss Delta-Distribution in Form $\delta(p - \dots)$ bringen, um sie auswerten zu können
 - Bedingung: $E(p)$ ist eindeutig nach $p(E)$ auflösbar für $p > 0$
 - Früchte ernten $\rho(\omega) = \frac{\Omega_d}{h^d} \int dp p^{d-1} \delta(p - p(\omega)) \left| \frac{\partial \omega}{\partial p} \right|^{-1} = \frac{\Omega_d}{h^d} (p(\omega))^{d-1} \left| \frac{\partial p}{\partial \omega} \right|$

- Anwendungsbereich: Wenn Energieeigenwerte von kontinuierlichen Variablen abhängen (klassische Mechanik und QM mit Quantenzahl \vec{p})

- Trick: Oberfläche eines d-dimensionalen Einheitskreises $\int d^d \Omega = \frac{2\sqrt{\pi}^d}{\Gamma(d/2)}$

- Idee: Berechne $\int d^d k e^{-\vec{k}^2}$ auf 2 Arten

1. $\int d^d k e^{-\vec{k}^2} = \left(\int dk e^{-k^2} \right)^d$
2. $\int d^d k e^{-\vec{k}^2} = \left(\int d^d \Omega \right) \left(\int dk k^{d-1} e^{-k^2} \right) = \left(\int d^d \Omega \right) \frac{1}{2} \Gamma(d/2)$

3.3.2 Bose-Einstein-Kondensation

- Phasenübergang 2. Ordnung beim idealen Bosegas
 - $T < T_0$: Bose-Einstein-Kondensat: Makroskopische Anzahl Teilchen im Grundzustand
 - $T > T_0$: Thermische Anregung überwiegt Bose-Gas-Charakter: Mikroskopische Anzahl Teilchen im Grundzustand
- Rechnung in 3 Dimensionen
 - Ziel: Teilchendichte $\langle N \rangle = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \sum_{\vec{k}} \frac{1}{e^{\beta(E(\vec{k})-\mu)} - 1}$ untersuchen auf interessante Effekte
 - * Dispersionrelation $E(p) \geq 0$ mit Minimum mit $E(0) = 0$
 - * Summe konvergiert nur für $\mu < 0 \Rightarrow$ Beschränkung auf $\mu < 0$
 - 1. Summe aufteilen $\langle N \rangle = \sum_{\vec{k} \geq 0} \frac{1}{e^{\beta(E(\vec{k})-\mu)} - 1} = N_0 + \sum_{\vec{k} > 0} \frac{1}{e^{\beta(E(\vec{k})-\mu)} - 1}$
 - Im Grundzustand $\vec{k} = 0$ könnten in einem Bosegas makroskopisch viele Teilchen sein \Rightarrow Behandle Term $\vec{k} = 0$ separat
 - Anschaulich: $N_0 = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1}$ Teilchen (makroskopisch viele) befinden sich im Grundzustand
 - 2. Summe in Integral umschreiben $\langle N \rangle = N_0 + V \int_{\mathbb{R}^+} \frac{\rho(\omega) d\omega}{e^{\beta(\omega-\mu)} - 1}$
 - Für $\vec{k} > 0$ befinden sich nur mikroskopisch viele Teilchen im entsprechenden Zustand, daher funktioniert das für $\vec{k} > 0$, aber nicht für $\vec{k} = 0$
 - 3. Integral berechnen $V \int_{\mathbb{R}^+} \frac{\rho(\omega) d\omega}{e^{\beta(\omega-\mu)} - 1} \leq V A_0 \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sqrt{k_B T}^3 \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$
 - Integral abschätzen $V \int_{\mathbb{R}^+} \frac{\rho(\omega) d\omega}{e^{\beta(\omega-\mu)} - 1} \leq V \int_{\mathbb{R}^+} \frac{\rho(\omega) d\omega}{e^{-\beta\omega} - 1}$
 - * Für $\mu \leq 0$ gilt $\frac{1}{e^{\beta(\omega-\mu)} - 1} \leq \frac{1}{e^{-\beta\omega} - 1}$
 - Abkürzung $\rho(\omega) = A_0 \sqrt{\omega}$ mit $A_0 = \frac{2\pi}{h^3} \sqrt{2m}^3$ in 3 Dimensionen
 - Benutze $\int_{\mathbb{R}^+} \frac{dx \sqrt{x}}{e^{-x} - 1} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$
 - 4. Definiere Übergangstemperatur $k_B T_0 = \frac{2\pi}{\zeta(\frac{3}{2})} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{\langle N \rangle - N_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \Rightarrow \frac{N_0}{\langle N \rangle} = 1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}}$ Teilchen im Grundzustand
 - In 1 und 2 Dimensionen divergiert das Integral für N und es gibt keinen Phasenübergang
- Interpretation der Ergebnisse
 - Grundproblem: Naive Zustandsdichte $\rho(\omega)$ berücksichtigt nicht, dass für $T < T_0$ makroskopisch viele Teilchen im Grundzustand sind (formal: $\rho(\omega) \rightarrow \rho(\omega) + \delta(\omega)$)
 - $\frac{N_0}{\langle N \rangle} = 1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}}$ macht nur Sinn für $T < T_0$
 - * Für $T < T_0$ sind makroskopisch viele Teilchen im Grundzustand
 - * Für $T > T_0$ sind nur mikroskopisch viele Teilchen im Grundzustand und man muss N_0 nicht extra behandeln
 - Unkritischer Phasenübergang 2. Ordnung: $\frac{\partial N_0}{\partial T}$ ist unstetig bei $T = T_0$
 - * $\frac{N_0}{\langle N \rangle} = \begin{cases} 1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} & T < T_0 \\ 0 & T > T_0 \end{cases}$ hat einen Knick bei $T = T_0 \Rightarrow \frac{\partial N_0}{\partial T}$ ist unstetig bei T_0

3.3.3 Photonen und Phononen im Gleichgewicht

- Photonen und Phononen sind Bosonen mit $\mu = 0$
 - Interpretation von $\mu = \frac{\partial U}{\partial N} = 0$: Keine Energie nötig, um Teilchenzahl zu ändern
 - Grund für $\mu = 0$: Teilchen sind masselos und können daher ohne Energieaufwand erzeugt werden
 - Streng genommen kann man Photonen und Phononen nicht im großkanonischen Ensemble beschreiben, da deren Teilchenzahl nicht erhalten ist (können aus dem Vakuum erzeugt werden)
 - * Lösung: Wegen $\mu = 0$ machen Änderungen der Teilchenzahl keinen Unterschied und großkanonisches und kanonisches Ensemble sind gleich
- Rechnungen für Photonen $\omega = c|\vec{k}|$
 - Großkanonische Zustandssumme $\Omega = g k_B T \sum_{\vec{k}} \log(1 - e^{\beta \omega k})$
 - * Entartungsindex $g = 2$ für 2 transversale Photon-Moden
 - Zustandsdichte $\rho(\omega) = g \frac{4\pi}{c^3 \hbar^3} \omega^2$ in 3D (allgemein $\rho \propto \omega^{d-1}$)
 - Innere Energie $U = \sum_{\vec{p}} \langle n_{\vec{p}} \rangle E_{\vec{p}} = V \int d\omega \frac{\rho(\omega) \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} = \frac{g V \pi^2}{30 \hbar^3 c^3} (k_B T)^4$ (Stefan-Boltzmann-Gesetz)
 - * Substitution $x = \beta \omega$ und $\int dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$
 - Energie pro Frequenzintervall $\frac{\partial U}{\partial \omega} = \frac{g V \hbar}{c^3 2 \pi^2} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$ (Plancksches Strahlungsgesetz)
 - * Näherung für $\beta \hbar \omega \ll 1$: $\frac{\partial U}{\partial \omega} \approx \frac{g V \hbar}{c^3 2 \pi^2} \omega^2$ (Rayleigh-Jeans-Gesetz)
 - Klassischer Grenzfall - Kein \hbar taucht auf
 - * Näherung für $\beta \hbar \omega \gg 1$: $\frac{\partial U}{\partial \omega} \approx \frac{g V \hbar}{c^3 2 \pi^2} \omega^3 e^{\beta \hbar \omega}$ (Wiensches Verschiebungsgesetz)
- Rechnung für Phononen
 - Unterscheide akustische ($\omega(k=0) = 0$) und optische ($\omega(k=0) \neq 0$) Phononen
 - * Hier werden nur akustische Phononen betrachtet: Phonon := Akustisches Phonon
 - Eigenschaften von Phononen
 - * Phononen sind masselos $\Rightarrow \omega = c|\vec{k}|$
 - * Phononen haben $g = 3$ Freiheitsgrade (auch longitudinal - für Phononen gibt es keine Eichfreiheit)
 - * Phononen brauchen ein Medium (Gitterschwingung ohne Gitter geht nicht)
 - Für Phononen gibt es ein maximales k_D bzw. T_D ($k_B T_D = \frac{\hbar^2 k_D^2}{2m}$) mit $\forall_k k \leq k_D$ - Cutoff für \vec{k} -Integrale
 - * Untere Grenze $\lambda > 2a$: Phonon mit $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ macht nur Sinn für $\lambda > a$ mit Gitterkonstante a
 - Alias-Effekt: Für ein diskretes Gitter gibt es keinen Unterschied zwischen Phononen mit Wellenlänge λ und $\frac{\lambda}{n}$, falls $\lambda < 2a$
 - * Exakte Rechnung mit $N = \sum_{\vec{k}} = V \int_0^{k_D} \rho(\omega) d\omega = g \frac{4\pi V}{3 c^3 \hbar^3} (k_B T_D)^3$ und $\frac{N}{V} = g \frac{4\pi}{3} \lambda_D^3$ (Teilchen in Kugelvolumen) - Finde $\lambda_D \approx 3.7a$
 - Für $T \ll T_D$ ist der Cutoff irrelevant und Phononen verhalten sich wie Photonen ($C \propto T^3$)
 - Für $T \gg T_D$ wird der Cutoff wichtig und Phononen verhalten sich wie klassische Teilchen $C = N k_B$

Kapitel 4

Phasenübergänge

4.1 Klassifikation von Phasenübergängen

4.1.1 Klassifikation von Phasenübergängen

- Phasenübergang: Übergang zwischen qualitativ verschiedenen Gleichgewichtszuständen von Materie
 - Änderung der Symmetrie von Materie möglich (Symmetriebrechung)
 - Finde oft interessante Änderung der Zustandsgrößen
- Ehrenfest-Klassifikation über Ableitungen
 - Phasenübergang n -ter Ordnung \Leftrightarrow Unstetigkeit in mindestens einer n -ten Ableitung eines TD-Potentials
 - * Muss nach einer guten Variable des Potentials ableiten (Kapazitäten sind erste Ableitungen nach den falschen Variablen)
 - Wahl des Potentials ist egal - Alle durch Legendre-Transformationen verknüpft
 - Problem: PÜ 2. Ordnung hat in manchen Fällen keine Unstetigkeit, sondern eine Singularität (\Rightarrow Kritischer PÜ)
 - * Wird in der Ehrenfest-Klassifikation nicht berücksichtigt
- Allgemeine Klassifikation über Peaks
 - Phasenübergang n -ter Ordnung \Leftrightarrow Peak in der $n + 1$ -ten Ableitung eines TD-Potentials
 - * Peak vom Typ $\delta(T - T_C) \Rightarrow$ Unkritischer/Kontinuierlicher PÜ
 - * Peak vom Typ $(T - T_C)^{-\alpha} \Rightarrow$ Kritischer PÜ
 - * Interpretation von $\propto (T - T_C)^{-\alpha}$ statt $\propto \delta(T - T_C)$: Habe Fluktuationen und die Kapazität hat daher eine endliche Breite

4.1.2 Anmerkungen zu Phasenübergängen

- Unkritischer PÜ 1. Ordnung verstehen
 - Kritischer PÜ 1. Ordnung nicht möglich, da Zustandsgröße divergieren würde
 - Sprung in Zustandsgröße \Rightarrow Dinge wie latente Wärme, Volumen nehmen sprunghaft ab
 - Freie Energie hat einen Knick am PÜ
 - * Kann die Kurven beider Zustände fortsetzen \Rightarrow Am PÜ wechselt der stabilste Zustand
 - * Überhitzen/Unterkühlen: Bleibe nach PÜ kurz im ungünstigen Zustand, da dieser ein lokales Minimum ist
 - Bsp: Kondensation von Wasser
- Kritischer PÜ 2. Ordnung verstehen
 - Kapazität hat Potenzverhalten $\propto (T - T_C)^{-\alpha}$ oder divergiert logarithmisch (2D Ising-Modell)
 - * Verhalten in der Nähe des Phasenübergangs durch kritische Exponenten beschrieben

- * Bestimme kritische Koeffizienten durch Entwicklung von Zustandsgleichungen in der Nähe des Phasenübergangs
- Je nach Dimension verhält sich das System unterschiedlich
 - * Unterkritisches Verhalten: Ungeordnetes System, kein PÜ möglich
 - * Kritisches Verhalten: PÜ möglich mit nicht-vernachlässigbaren Fluktuationen(interessant)
 - * Oberkritisches Verhalten: PÜ möglich mit vernachlässigbaren Fluktuationen \Rightarrow Kann Molekularfeldtheorie/Landautheorie verwenden
- Freie Energie hat keinen Knick am PÜ
 - * Interpretation mit zwei verschiedenen Lösungen nicht möglich
- Bsp: Supraleitung, Ferromagnetismus
- Kein PÜ in endlichem System möglich
 - Endliches System \Rightarrow Zustandssumme ist endlich und analytisch und damit unendlich oft stetig differenzierbar
 - Obige Klassifikation gilt für TD-Grenzfall
- Kritische Dimensionen für kritische Phasenübergänge
 - Dimension meint räumliche Dimension eines Systems
 - Unterkritische Dimension d_{uc} , oberkritische Dimension d_{oc}
 - $d \leq d_{uc}$: Unordnung(Freie Energie dominiert durch Temperaturenergie, kein PÜ möglich)
 - $d_{uc} < d \leq d_{oc}$: PÜ zu einem geordneten Zustand ist möglich, Fluktuationen nicht vernachlässigbar
 - $d_{oc} < s$: PÜ zu geordnetem Zustand ist möglich, Fluktuationen vernachlässigbar
 - * Kann Molekularfeldtheorie/Landautheorie verwenden

4.2 Virialentwicklung

4.2.1 Virialentwicklung

- Idee: Entwickle Zustandssumme in $\frac{N}{V}$ für kleine Störung durch ein Potential und hohe Temperatur
1. Zustandssumme für klassisches Gas mit Potential $Z = \int \frac{d^{3N}p d^{3N}r}{h^{3N} N!} \exp \left(-\beta \left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} U_{ij} \right) \right)$
 - Abkürzung $U_{ij} = U(r_i - r_j)$
 2. Gleiche Schritte wie für ideales Gas $\Rightarrow Z = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int d^{3N}r \prod_{i<j} e^{-\beta U_{ij}}$
 - Impulsintegral gleich wie für ideales Gas, Ortsintegral jetzt nicht mehr trivial
 - Definiere λ^{3N} wie für das klassische Gas
 3. Entwicklung für schwaches Potential $\prod_{i<j} e^{-\beta U_{ij}} \approx 1 + \sum_{i<j} (e^{-\beta U_{ij}} - 1)$
 - $\int d^{3N}r \prod_{i<j} e^{-\beta U_{ij}} \approx \int d^{3N}r (1 + \sum_{i<j} (e^{-\beta U_{ij}} - 1)) = V^N - V^{N-1} \frac{N(N-1)}{2} \int d^3r (e^{-\beta U(r)} - 1) \approx V^N (1 + \frac{N^2}{2V} a(T))$
 - Trick: Substituiere $\int d^{3N}r \sum_{i<j} (e^{-\beta U_{ij}} - 1)$ in Schwerpunkts- und Relativkoordinaten
 - Für $N \gg 1$ ist $N(N-1) \approx N^2$
 4. Zustandsgleichung ableiten $p = \frac{Nk_B T}{V} - k_B T \frac{\frac{a}{2} (\frac{N}{V})^2}{1 + \frac{a}{2} \frac{N^2}{V}} \approx \frac{Nk_B T}{V} \left(1 - \frac{aN}{2V} \right)$
 - Letztes Schritt gilt nur für $\frac{aN^2}{V} \ll 1$
- Ergebnis: $Z = \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}} \left(1 + \frac{N^2}{2V} a(T) \right)$ mit $a(T) = \int d^3r (e^{-\beta U(r)} - 1)$

- Faktor $a(T)$ parametrisiert kleine Störung des idealen Gases durch ein Potential
- Entwicklung benötigt $\beta U \ll 1$ - Hohe Temperatur und schwaches Potential
- Virialentwicklung zu beliebiger Ordnung $n < N$
 - Entwickle $e^{-\beta U_{ij}}$ beliebig genau
 - Bekomme mehrdimensionale Integrale mit verschachtelten Summen und kompliziertem Integrationsbereich für $n \neq 1 \Rightarrow$ Hässliche Koeffizienten
 - Kann Terme in der Virialentwicklung wie Feynmandiagramme interpretieren

4.2.2 Bsp: Virialentwicklung für das reale Gas $(p + a \frac{N^2}{V^2})(V - bN) = Nk_B T$

- Van der Waals hat sich reale Gasgleichung durch quantitative Argumente überlegt
 - Effektives Volumen $V_{\text{eff}} = V - Nb$ - Berücksichtige Volumen der Teilchen(abstoßend)
 - Effektiver Druck $p_{\text{eff}} = p + a \frac{N^2}{V^2}$ - Berücksichtige Binnendruck durch Anziehung der Teilchen(anziehend)
 - * Potenz 2 in $\frac{N^2}{V^2}$, da 2 Teilchen für eine WW nötig sind(?)
 - Effektive Größen verhalten sich wie ein ideales Gas
- Benutze Lennard-Jones-Potential $U = \begin{cases} \infty & r > r_0 \\ -U_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 & r \leq r_0 \end{cases}$
 - Potential ist schwach $\beta U_0 \ll 1$
- 1. Berechne Koeffizient $a = 4\pi \left(\int_{r_0}^{\infty} r^2 (e^{\beta U_0 (r_0/r)^6} - 1) - \int_0^{r_0} r^2 dr \right) \approx 4\pi \left(\int_{r_0}^{\infty} r^2 \beta U_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 dr - \int_0^{r_0} r^2 dr \right) = -\frac{4\pi}{3} r_0^3 (1 - \beta U_0)$
 - Zerlege zweites Integral in passende Integrationsbereiche
- 2. Einsetzen in Zustandsgleichung und Umformen $\Rightarrow (p + \frac{2\pi}{3v^2} r_0^3 U_0) (v - \frac{2\pi}{3} r_0^3) = k_B T$
 - Ablesen liefert $a = \frac{2\pi}{3} r_0^3 U_0, b = \frac{2\pi}{3} r_0^3$
- Reduzierte Variablen für reales Gas $(p_r + \frac{3}{v_r^2})(v_r - \frac{1}{3}) = \frac{8}{3} T_r$
 - Am PÜ gilt $\frac{\partial p}{\partial V} = \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0$
 - Rumrechnen liefert $p_c = \frac{a}{27b^2}, v_c = 3b, k_B T_c = \frac{8a}{27b}$
- Interpretation des lokalen Minimums
 - $\frac{\partial p}{\partial V} < 0$ im PÜ-Bereich \Rightarrow Der Druck nimmt ab, wenn das Gas sich zusammenzieht(Kollaps)
 - * Interpretation: Das System macht einen PÜ zwischen gasförmig und flüssig
 - Realität: $p(V) = p_v$ ist konstant während des PÜ
 - * Maxwell-Konstruktion: Fläche(Arbeit) unterhalb des Gleichgewichts entspricht der Fläche oberhalb des Gleichgewichts $\Rightarrow p_v(V_2 - V_1) = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$
 - Überhitzen und Unterkühlen ist möglich während des PÜ
 - * Koexistenz der Phasen wegen lokalem Minimum von F
 - * Kann im Labor beobachtet werden, wenn man langsam Wärme zu-/abführt
 - PÜ im $p(T)$ -Diagramm
 - * PÜ ist Linie mit festem Endpunkt
 - * Kann direkten PÜ machen oder PÜ umlaufen \Rightarrow Kein Symmetrieunterschied in den beiden Phasen
 - * PÜ umlaufen nicht möglich für PÜ flüssig-kristallin(kein Endpunkt), da die Phasen andere Symmetrie haben
 - Hier gibt es eine Symmetriebrechung an der PÜ-Linie

4.3 Molekularfeldtheorie

4.3.1 Molekularfeldnäherung

- Idee: Korrelationen $(A_i - \langle A \rangle)(A_j - \langle A \rangle)$ für irgendeine Größe A verschwinden
 - Interpretation: Fluktuationen sind vernachlässigbar
 - Andere Interpretation: Kann Wechselwirkung von einzelnen Subsystemen vernachlässigen und stattdessen ein Subsystem im Feld der anderen Subsysteme betrachten (Feldtheorie)
 - * Auszeichnendes Element von Feldtheorie: Dynamik hängt nur von den Eigenschaften einzelner Subsysteme ab, nicht von Produkten/Fluktuationen
- Kann Fluktuationsterme im Hamiltonian umschreiben in Feldterme und bekomme eine einfache Rechnung
- Finde eine Konsistenzgleichung für $\langle A \rangle$, die Lösungen des Systems beschreibt
 - Herleitung über Definition des Erwartungswerts $\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{A_i\}} A_i e^{-\beta H}$
 - Typisch: Habe triviale Lösung $\langle A \rangle = 0$ (Unordnung) und ab einer Grenze (PÜ) weitere, geordnete Lösungen $\langle A \rangle \neq 0$
 - Kann Skalengesetze aus der Konsistenzgleichung ableiten

4.3.2 Bsp: Molekularfeldnäherung im Ising-Modell

1. $H = -J \sum_{i,j} S_i S_j - B \sum_i S_i = -J \langle S \rangle \sum_i (2S_i - \langle S \rangle) - B \sum_i S_i$
 - Interpretation: Effekte durch Fluktuationen von Spins werden vernachlässigt
 - Annahme: $\langle S_i \rangle = \langle S \rangle$
2. Selbstkonsistenzgleichung $\langle S \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{S_i\}} S_i e^{-\beta H} = \tanh(\beta(B + zJ\langle S \rangle))$
 - Symmetriefaktor z ($z = 2d$ für kubisches Gitter)
 - Finde nichttriviale Nullstelle für $T > T_C$ mit $k_B T_C = zJ$
3. Kann in der Nähe des PÜ $k_B T_C = zJ$ Skalengesetze ableiten
 - Skalengesetze hängen nicht von der Dimensionalität des Problems ab

4.3.3 Ising- und Heisenberg-Modell

- Heisenberg-Modell: $H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j - B \sum_i S_{z,i}$
 - Summe $\sum_{\langle i,j \rangle}$ wertet nur nächste Nachbarn i, j aus
 - * Weiter entfernte Spins haben einen annähernd verschwindenden Überlapp der Wellenfunktion, daher vernachlässigbar
 - Herleitung des Heisenberg-Modells aus der Austausch-Wechselwirkung
 - * Austausch-Wechselwirkung: Wechselwirkung durch unterschiedliche Statistik der Zustände
 - * Untersuche System von fest lokalisierten Fermionen ($s = \frac{1}{2}$), nur WW zwischen nächsten Nachbarn ist wichtig
- 1. Unterteile Zweiteilchenzustände in Singulett ($s_G = 0$) und Triplett ($s_G = 1$)
 - * Fermion braucht antisymmetrische Wellenfunktion, Spinwellenfunktion ist gerade unter \mathcal{P} für $s_G = 1$ und ungerade für $s_G = 0 \Rightarrow$ Bahnwellenfunktion verhält sich entgegengesetzt zur Spinwellenfunktion unter \mathcal{P}
 - * $s_G = 0$ - und $s_G = 1$ -Zustände haben unterschiedliche Korrekturen durch die Coulombabstoßung \Rightarrow Energien E_S und E_T für Singulett und Triplett
- 2. Geschickte Formel $E_{s_G} = E_S - \frac{1}{2}(E_S - E_T)s_G(s_G + 1)$ mit $E_0 = E_S$, $E_1 = E_T$ beschreibt alle Möglichkeiten
- 3. Umformen liefert $E = E_S - \frac{1}{2}(E_S - E_T)s(s + 1) - (E_S - E_T)\vec{S}_1 \vec{S}_2 = E_0 - J\vec{S}_1 \vec{S}_2$

* Verwende $\vec{S}_G^2 = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 = \vec{S}_1^2 + \vec{S}_2^2 + 2\vec{S}_1\vec{S}_2$

* Definiere unphysikalische konstante Verschiebung E_0 und Austauschintegral $J = E_S - E_T$

• Ising-Modell: $H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_{z,i} S_{z,j} - B \sum_i S_{z,i}$

- Spezialfall des Heisenberg-Modells: Nur 2 mögliche Spinausrichtungen $S_i = \pm \frac{1}{2}$
- 1. Term: Austauschwechselwirkung zwischen verschiedenen Spins
 - * Ferromagnetismus $J_{ij} > 0$ - Im Grundzustand alle Spins parallel
 - * Antiferromagnetismus $J_{ij} < 0$ - Grundzustand hängt vom Gitter und den Werten der J_{ij} ab
- 2. Term: Wirkung eines externen Magnetfelds auf die Spins

• Lösung des 1D Ising-Modells

1. Annahmen für vereinfachten Hamiltonian $H = -J \sum_i S_i S_{i+1} - \frac{\mu_B}{2} \sum_i (S_i + S_{i+1})$
 - Interpretation: Nur nächste-Nachbar-Wechselwirkung, Wechselwirkungen haben gleiche Stärke, periodische Randbedingungen
 - Symmetrisiere Magnetfeld-Term
2. Methode der Transfermatrizen $\langle S_i | T | S_{i+1} \rangle := \exp \left(\beta \sum_i (J S_i S_{i+1} + \frac{\mu_B}{2} (S_i + S_{i+1})) \right)$
 - Transfer-Operator $T = \begin{pmatrix} e^{\beta(J+\mu_B B)} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J-\mu_B B)} \end{pmatrix}$
3. $Z = \sum_{\{S\}} \langle S_1 | T | S_2 \rangle \dots \langle S_N | T | S_1 \rangle = \sum_S \langle S | T^N | S \rangle = \text{tr} T^N = \lambda_+^N + \lambda_-^N$
 - Verwende orthonormiertheit der Spin-Eigenzustände $|S_i\rangle$
 - Verwende basisunabhängigkeit der Spur \Rightarrow Benutze Eigenwert $\lambda_{\pm} = e^y \cosh x \pm \sqrt{e^{-2y} + e^{2y} \sinh^2 x}$ von T mit $x = \beta \mu_B B$, $y = \beta J$
4. Freie Energie $F = -\frac{1}{\beta} \log Z = -k_B T \left(N \log \lambda_+ + \log \left(1 + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^N \right) \right) \approx -k_B T N \log \lambda_+$
 - Betrachte Grenzfall $N \rightarrow \infty$ und benutze $\lambda_- < \lambda_+$

• Phasenübergänge

- Ising-Modell: $d_{uc} = 1$, $d_{oc} = 4$
 - * Energiegewinn eines Defekts $\Delta F \propto J L^{d-1} - T \log L^d$
- Heisenberg-Modell: $d_{uc} = 2$, $d_{oc} = 4$
 - * Energiegewinn eines Defekts $\Delta F \propto J L^{d-2} - T \log L^d$
- Anschaulich: Im Heisenberg-Modell sind kontinuierliche Zwischenzustände möglich \Rightarrow Spinflip vereinfacht und Unordnung ist wahrscheinlicher als im Ising-Modell

4.4 Kontinuum-Feldtheorie

4.4.1 Ordnungsparameter ϕ

- Sinn: Beschreibt Eigenschaften des Systems in der Nähe des Phasenübergangs
 - Kann alle Zustandsgrößen durch den Ordnungsparameter ausdrücken
- Anforderungen an Ordnungsparameter
 - $\phi = 0$ in der ungeordneten Phase(Unordnung)
 - $\phi \neq 0$ in der geordneten Phase(Ordnung)
- Ordnungsparameter wird aus physikalischen Größen des Systems konstruiert
 - Kann reeller Skalar, komplexer Skalar, Vektor, Tensor etc sein
- Phänomenologie mit dem Ordnungsparameter
 - Landau: Mache Physik mit dem Ordnungsparameter ohne Pfadintegral etc, nur durch qualitative Überlegungen

4.4.2 Kontinuum-Feldtheorie und das Pfadintegral $Z = \int \mathcal{D}\phi e^{-\beta H[\phi]}$

- Interpretation: Zur Zustandssumme tragen alle möglichen Zustände (beschrieben durch Ordnungsparameter ϕ) des Systems bei, allerdings sind Zustände mit hoher Energie durch die exp-Funktion unterdrückt
 - Habe exaktes Resultat, kann aber nur mit Näherungen auf Ergebnisse kommen \Rightarrow Kann die exakten Ergebnisse beliebig genau berechnen
- Klassische Lösung (Landau-Theorie) für ϕ folgt aus Funktionalableitung $\frac{\delta H}{\delta \phi}|_{\phi=\phi_0} = 0 \Rightarrow Z \approx e^{-\beta H[\phi_0]}$
 - Entspricht Prinzip der kleinsten Wirkung aus der Mechanik
 - Freie Energie $F[\phi_0] = -k_B T \log Z[\phi_0] \approx H[\phi_0]$, freie Energiedichte $f[\phi_0]$ mit $F[\phi_0] = \int d^d r f[\phi_0]$
 - * Energie sei positiv-definit: Falls f für große ϕ nicht nach unten beschränkt ist, müssen solange Terme höherer Ordnung in ϕ_0 mitgenommen werden, bis f nach unten beschränkt ist
 - Kann Euler-Lagrange-Gleichungen für f ableiten: $\frac{\delta f}{\delta \phi} - \partial_i \frac{\delta f}{\delta \partial_i \phi} = 0$
 - Homogene Landau-Theorie: Ortsunabhängiger Ordnungsparameter \Rightarrow Behandle Ordnungsparameter wie eine Variable
 - Inhomogene Landau-Theorie/Landau-Ginzburg-Theorie: Ortsabhängiger Ordnungsparameter \Rightarrow Behandle Ordnungsparameter wie ein Feld
 - Kann kritische Koeffizienten bestimmen
 - * Landau-Theorie liefert selbe Ergebnisse wie Molekularfeldtheorie
 - * Interpretation: Molekularfeldtheorie vernachlässigt Fluktuationen, Landau-Theorie vernachlässigt Beiträge ungünstiger Ordnungsparameter im Pfadintegral \Rightarrow Beide Theorien machen dieselbe Näherung

4.4.3 Kontinuum-Feldtheorie für das Ising-Modell

- Idee: Schreibe Zustandssumme in ein Pfadintegral um
 - Bekomme einen effektiven Hamiltonian in Abhängigkeit des skalaren Ordnungsparameters statt einen Hamilton-Operator mit Operatoren
1. Hubbard-Statonovich-Transformation für Ising-Modell ohne externes Feld $H = -\sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j \Rightarrow Z = \frac{1}{(2\sqrt{\pi})^N \sqrt{\det V}} \int \mathcal{D}\phi \sum_{\{S_i\}} \exp\left(-\frac{1}{4} \sum_{i,j} \phi_i V_{ij}^{-1} \phi_j + \sum_i \phi_i S_i\right)$
 - Führe neuen Parameter ϕ ein (Interpretation: Ordnungsparameter)
 - Transformation für einen Spin S_i : $\int_{\mathbb{R}} d\phi e^{-\frac{\phi^2}{4v} + S\phi} = 2\sqrt{4\pi v} e^{vS^2}$
 - Folgt mit quadratischer Ergänzung aus dem Gaussintegral
 - Verwende obige Transformation für jeden Spin S_i und verallgemeinere die Transformation auf Matrizen
 - $\int \mathcal{D}\phi := \int \cdots \int \prod_{i=1}^N d\phi_i \exp\left(-\frac{1}{4} \sum_{i,j} \phi_i V_{ij}^{-1} \phi_j + \sum_i \phi_i S_i\right) = (2\sqrt{\pi})^N \sqrt{\det V} \exp\left(\sum_{i,j} S_i V_{ij} S_j\right)$
 - Abkürzung $V_{ij} = \beta J_{ij}$
 2. Zustandssumme für den Term linear in S_i berechnen
 - $\Rightarrow Z = \frac{1}{(2\sqrt{\pi})^N \sqrt{\det V}} \int \mathcal{D}\phi \exp\left(-\frac{1}{4} \sum_{i,j} \phi_i V_{ij}^{-1} \phi_j + \sum_i \left(\frac{\phi_i^2}{2} - \frac{\phi_i^4}{12}\right)\right)$
 - $\sum_{\{S_i\}} \exp(\sum_i \phi_i S_i) = 2^N \prod_i \cosh(\phi_i) = 2^N \exp(\sum_i \log \cosh(\phi_i)) \approx 2^N \exp\left(\sum_i \left(\frac{\phi_i^2}{2} - \frac{\phi_i^4}{12}\right)\right)$
 - Term ohne S_i trägt in der Zustandssumme nicht bei und kann rausgezogen werden
 - Keine Wechselwirkungsterme ($S_i S_j$), daher faktorisiert die Summe und man kann jede Summe einzeln berechnen (cosh)
 - Im letzten Schritt wird das System in der Nähe des Gleichgewichts $\phi = 0$ betrachtet
 - Erster nichttrivialer Term ist ϕ^4
 - Definiere effektiven Hamiltonian H mit $Z = \int \mathcal{D}\phi e^{-\beta H}$

- Hier $H = \frac{1}{2} \sum_{ij} \phi_i \left(\frac{(k_B T)^2}{2} J_{ij}^{-1} - k_B T \delta_{ij} \right) \phi_j + \frac{k_B T}{12} \sum_i \phi_i^4$

3. Näherungen für den Term quadratisch in $\phi_i \Rightarrow H = \frac{1}{2} \sum_k \phi_k (a + b \vec{k}^2) \phi_{-k} + \frac{k_B T}{12} \sum_i \phi_i^4$

- Spezialfall: $J_{ij} = J$ für nächste Nachbarn und sonst $J_{ij} = 0$, kubisches Gitter
- Fouriertransformation des ersten Terms $\Rightarrow H = \frac{1}{2} \sum_k a_k \phi_k \phi_{-k}$ mit $a_k = \frac{(k_B T)^2}{2J_k} - k_B T$
- Umformungen und Näherungen für a_k
 - Für kubisches Gitter und nächste-Nachbar-WW gilt $J_k = J \sum_{\alpha=x,y,z,\dots} \cos(k_\alpha a) = J(d - a_0^2 \vec{k}^2)$ mit Gitterkonstante a_0
 - Entwickle a_k für $\vec{k}^2 \ll 1$: $a_k = \frac{(k_B T)^2}{2J(d - a_0^2 \vec{k}^2)} - k_B T \approx \frac{(k_B T)^2}{2Jd} - k_B T + \frac{(k_B T)^2}{2Jd^2} a^2 \vec{k}^2 =: k_B (T - T_C) + b \vec{k}^2$
 - * Interpretation: Entwicklung in der Nähe des Übergangspunkt verschiedener Phasen
 - Übergangstemperatur T_C folgt aus Übergangsbedingung $a_0 = 0$
- Definiere $c = \frac{2dJ}{3}$ für zweiten Term

4. Wechsel in kontinuierliches System $H = \frac{1}{2} \int d^d r \left(a(T - T_C) \phi^2 + b(\vec{\nabla} \phi)^2 + \frac{c}{2} \phi^4 \right)$

4.5 Skalengesetze

4.5.1 Idee von kritischen Exponenten

- Bei kritischen PÜ n -ter Ordnung werden n -te Ableitungen der freien Energie in der Nähe des PÜ durch Potenzgesetze beschrieben
- Kritische Exponenten sind die Exponenten der Potenzgesetze und charakterisieren den PÜ
 - Kann Theorien nach den kritischen Exponenten bewerten, die sie liefern
- Skalengesetze sind Ausdrücke der Form $A(x, \dots) = b^\alpha A(xb^\beta, \dots)$, wobei jedes Argument eine bestimmte Potenz von b bekommt
 - Skalengesetze erhält man, indem man Zustandsgrößen geschickt in der Nähe des PÜ entwickelt und dann das Transformationsverhalten abliest
 - Kann kritische Exponenten aus Skalengesetzen ablesen

4.5.2 Kritische Exponenten für das Ising-Modell

- Dimensionslose Variablen mit kritischen Exponenten
 - $t = \frac{T - T_C}{T_C}$
 - h (beschreibt kritisches Magnetfeld)
 - Ortsabweichung $x = |\vec{x}|$ vom Gleichgewichtszustand
- Definition der kritischen Koeffizienten
 - Korrelationslänge $\xi(t) \propto t^{-\nu}$
 - Ordnungsparameter mit variabler Temperatur $\phi(t, h = 0) \propto t^\beta$
 - Ordnungsparameter mit variablem Feld $\phi(t = 0, h) \propto h^{\frac{1}{\delta}}$
 - Suszeptibilität $\chi(t) \propto \frac{\partial \phi}{\partial h} \Big|_{h \rightarrow 0} \propto t^{-\gamma}$
 - Wärmekapazität $c(t) \propto t^{-\alpha}$
 - Suszeptibilität $\chi(x, t = 0) \propto x^{2-d-\eta}$ in d Dimensionen
- Kann Koeffizienten für verschiedene Theorien vergleichen
- Abhängigkeiten der Koeffizienten

- Vorgehen: Nehme Skalengesetz als Verallgemeinerung der Molekularfeldtheorie an und eliminiere damit je einen Koeffizienten
- Finde $\alpha = 2 - d\nu$, $\gamma = \nu(2 - \eta)$, $\beta(1 - \delta) = 2 - \alpha$, $2\beta\delta - \gamma = 2 - \alpha$
- Es gibt nur 2 unabhängige Koeffizienten
- Skalengesetze explizit
 - $\chi(q, t) = b^{2-\eta} \chi(bq, tb^{\frac{1}{\nu}})$
 - $F(t, h) = b^{\frac{2-\alpha}{\nu}} F(tb^{\frac{1}{\nu}}, hb^{\frac{\beta\delta}{\nu}})$
 - Motivation: Verallgemeinere Skalengesetze der Molekularfeldtheorie
 - Kann mehr Skalengesetze aus Ableitungen dieser Skalengesetze finden

Kapitel 5

Stochastische Dynamik

5.1 Diffusion

5.1.1 Grundlagen

- Betrachte System mit Teilchendichte $\rho(\vec{x}, t)$
 - Frage: Wie verhält sich das System, wenn es Änderungen in der Teilchendichte gibt?
 - Erkenntnis: Mikroskopisches Verhalten egal, man bekommt im Grenzfall fast immer Diffusion
- Diffusionsgleichung $\partial_t \rho - D \vec{\nabla}^2 \rho = 0$
 - Differentialgleichung zur makroskopischen Beschreibung von Diffusion (betrachte Teilchendichte)
 - Herleitung
 1. Kontinuitätsgleichung $\partial_t \rho + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0$ mit Teilchenstrom \vec{j}
 - * Folgt aus Teilchenzahlerhaltung (exakt)
 2. Ficksches Gesetz $\vec{j} = -D \vec{\nabla} \rho$
 - * Annahme: Kann man ähnlich verstehen wie ohmsches Gesetz (Linearisierung eines allgemeineren Zusammenhangs)
 - * Allgemeine Form: $\vec{j}(\vec{r}) = \int d^3 r' D(\vec{r} - \vec{r}') \vec{\nabla} \rho(r')$
 - * Beliebige komplizierte Struktur der Diffusionskonstanten $D(\vec{r} - \vec{r}')$
 - * Für Ficksches Gesetz ist $D(\vec{r} - \vec{r}') = D \delta(\vec{r} - \vec{r}')$ eine Punktwechselwirkung
 - * Strom wird induziert durch Unterschiede der Teilchendichten und verläuft entgegen der Unterschiede (gleicht aus)
 - * Diffusionskonstante D
 3. Erhalte Diffusionsgleichung $\partial_t \rho - D \vec{\nabla}^2 \rho = 0$
 - * Ficksches Gesetz in Kontinuitätsgleichung einsetzen
 - Lösung der Diffusionsgleichung mit Fouriertransformation
 - * Finde Gaußfunktion $\rho(\vec{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D t}} e^{-\frac{\vec{x}^2}{4Dt}}$ für Anfangsbedingung $\rho(\vec{x}, 0) = \delta(\vec{x})$
- Fokker-Planck-Gleichung $\partial_t P - D \vec{\nabla}^2 P = 0$
 - Diffusionsgleichung für Verteilungsfunktion $P(\vec{x}, t)$ des Orts $\vec{x}(t)$
 - Mikroskopische Beschreibung von Diffusion

5.1.2 Zufallswanderer

- Modell: Zufallswanderer macht zu Zeitpunkten $t_n = n\tau$ einen Sprung der Länge l_n , wobei l_n zu jedem t_n unabhängig gewählt wird gemäß einer Verteilungsfunktion $p(l)$
 - Mikroskopische Beschreibung von Diffusion
 - Vorüberlegung: Verteilung $p(l)$ wird für viele Wiederholungen eine Gaußfunktion \Rightarrow Sollte selbes Ergebnis wie aus der Diffusionsgleichung erhalten

- Annahme: Erste drei Momente der Verteilungsfunktion existieren (Normierung, Mittelwert, Standardabweichung)
- Diffusion als Zufallswanderer
 1. Position $x(t) = \sum_{n=1}^{\frac{t}{\tau}} l_n$
 - Für große Zeiten $t \gg \tau$ ist ungefähr $\frac{t}{\tau} \in \mathbb{N}$
 2. Erstes Moment des Orts $\langle x(t) \rangle = \sum_{n=1}^{\frac{t}{\tau}} \langle l_n \rangle = \langle l \rangle \sum_{n=1}^{\frac{t}{\tau}} 1 = \langle l \rangle \frac{t}{\tau} = vt$
 - Kann oBdA $\langle l \rangle = 0$ wählen durch zeitabhängige Redefinition des Orts
 - Finde mittlere Geschwindigkeit $v = \frac{\langle l \rangle}{\tau}$ des Zufallswanderers
 3. Zweites Moment des Orts $\langle x(t)^2 \rangle = \sum_{n,m=1}^{\frac{t}{\tau}} \langle l_n l_m \rangle = \sum_{n=1}^{\frac{t}{\tau}} \langle l^2 \rangle = \langle l^2 \rangle \frac{t}{\tau} = 2Dt$
 - Annahme: Sprünge sind unabhängig voneinander $\Rightarrow \langle l_n l_m \rangle = 0$
 - Finde Diffusionskonstante $D = \frac{\langle l^2 \rangle}{2\tau} \Rightarrow$ Typische Eigenschaft einer Gaussverteilung
- Verteilungsfunktion von $x(t)$ bestimmen \Rightarrow Selbe Gaussfunktion wie oben für viele Sprünge (wilde Rechnung)

5.1.3 Langevin-Gleichung $m\partial_t v(t) = -\gamma v(t) + \xi(t)$

- Betrachte Brownsche Bewegung eines Teilchens in einer Flüssigkeit
 - Eigenschaften der Flüssigkeit beschrieben der Reibungskoeffizient γ
 - Streuung des Teilchens in der Flüssigkeit beschrieben durch Zufallskraft $\xi(t)$
 - * Zufallskraft hat keine Vorzugskraft $\langle \xi(t) \rangle_{xi} = 0$
 - Mittelung bezüglich der Zufallskraft
 - * Zufallskraft korreliert nur zu gleichen Zeitpunkten, dann mit Stärke g : $\langle \xi(t)\xi(t') \rangle_{\xi} = g\delta(t - t')$
- Langevin-Gleichung ist Newton-Bewegungsgleichung mit Reibungskoeffizienten γ und Zufallskraft $\xi(t)$
 - Lösung $v(t) = v(0)e^{-\frac{\gamma t}{m}} + \frac{1}{m} \int_0^t ds e^{-\frac{\gamma(t-s)}{m}} \xi(s)$
 - * Beweis durch Nachrechnen
- Korrelationen der Lösung der Langevin-Gleichung
 - Finde $\langle v(t)v(t') \rangle_{\xi} = \left(v(0)^2 - \frac{g}{2m\gamma} \right) e^{-\frac{\gamma(t+t')}{m}} + \frac{g}{2m\gamma} e^{-\frac{\gamma(t-t')}{m}}$
 - * Physikalische Forderung: Koeffizient von $e^{-\frac{\gamma(t+t')}{m}}$ soll verschwinden, da dieser Term sowas wie ein Gedächtnis hat, was man für Diffusion nicht erwartet
 - Physikalische Größen sollten nur von der Zeitdifferenz $t - t'$ abhängen
 - * Für ein System im TD-GG gilt dann $\langle v(0)^2 \rangle_T = \frac{g}{2m\gamma} \Rightarrow$ Fluktuations-Dissipations-Theorem
 - Mittelung bezüglich der Temperatur/thermisches GG
 - Erhalte $\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle_T = 2\frac{k_B T}{\gamma} t$ für $t \gg \tau = \frac{m}{\gamma}$
 - * Interpretation: Diffusion mit $D = \frac{k_B T}{\gamma}$

5.1.4 Fluktuations-Dissipations-Theorem

- Aussage: In einem System im Ungleichgewicht hängen Fluktuationen mit Reibung zusammen
 - Präziser: Größen zur Beschreibung der Fluktuationen und Größen zur Beschreibung der Reibung hängen irgendwie zusammen
 - Aussage gilt auch noch allgemeiner
- Interpretation: Im TD-GG können Rauschen durch Reibung und Fluktuationen nicht getrennt voneinander betrachtet werden

5.2 Boltzmann-Gleichung

5.2.1 Boltzmann-Gleichung $\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial k_i}{\partial t} \nabla_{k_i} f + \frac{\partial r_i}{\partial t} \nabla_{r_i} f = -C[f]$

- Beschreibung mit Verteilungsfunktion $f(\vec{k}, \vec{r}, t)$
 - Quasiklassisches Modell: Benutze Zustandsvariablen der klassischen Mechanik
 - Interpretation: Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Zustand (\vec{k}, \vec{r}, t) zu finden
 - Präzise: Wahrscheinlichkeit $f \frac{dV}{V}$ dafür, dass sich ein Teilchen im Volumenelement dV befindet
 - Bekomme klassische Größen Teilchendichte $\rho(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}} f(\vec{k}, \vec{r}, t)$, Teilchenstrom $\vec{j}(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} f(\vec{k}, \vec{r}, t)$
 - Eigenschaften des Teilchens stecken in dessen Energie-Impuls-Relation
- Quasi-klassische Theorie
 - Betrachte Zustände, die die Unschärferelation $\Delta k \Delta r \sim 1$ erfüllen
 - Quasi-klassisch: Habe klassische Beschreibung (Zustandsvariablen statt Operatoren) und QM-Annahmen (Unschärferelation)
- Boltzmann-Gleichung aus qualitativen Überlegungen
 - Ziel: Elektronen im Festkörper mit äußerem Feld beschreiben
 - Boltzmann-Gleichung kann formal aus Quantenfeldtheorie hergeleitet werden
- 1. Ungestörtes System hat zeitunabhängige Lösung $\frac{df}{dt} = 0$
 - Dynamik durch klassische Hamilton-BGLs bestimmt
- 2. Übergänge des Elektrons machen Verteilungsfunktion zeitabhängig
 - Mögliche Gründe für Übergänge: WW mit Photonen, Elektron/Elektron-Stoß, Unreinheiten
 - Parametrisiere äußere Zeitabhängigkeit durch $\frac{df}{dt} = -C[f]$ mit Stoßfunktional $C[f]$
 - * Schwierigkeit: Stoßfunktional parametrisieren
 - Interpretiere Beiträge zu $\frac{df}{dt}$ als Auswirkung räumlicher Inhomogenitäten
 - Anforderung an Streuprozesse: Nur schwache Wechselwirkung, damit Eigenschaften der Teilchen im Prinzip gleich bleiben

5.2.2 Stoßfunktional und Erhaltungsgrößen

- Idee: Benutze Kontinuitätsgleichung und Boltzmann-Gleichung, um Eigenschaft von $C[f]$ aus Erhaltungsgrößen abzuleiten
 - 1. Kontinuitätsgleichung schreiben
 - Erhaltungsgrößen sind mit Kontinuitätsgleichungen verbunden
 - Vgl Noetherstrom j_k^μ und Erhaltungsgröße $\int j_k^0$
 - 2. Boltzmann-Gleichung mit Faktoren multiplizieren und darüber summieren $\sum_{\vec{k}}$
 - Kontinuitätsgleichung verwenden
 - Dritten Term auf der linken Seite mit partieller Integration wegargumentieren
- Teilchenzahlerhaltung $\partial_t \rho + \nabla_{r,i} j_i = 0 \Rightarrow \sum_{\vec{k}} C[f] = 0$
 - Teilchenzahldichte $\rho = \sum_{\vec{k}} f$, Teilchenstromdichte $j_i = \sum_{\vec{k}} v_i f$
 - $-\sum_{\vec{k}} C[f] = \sum_{\vec{k}} \frac{\partial k_i}{\partial t} \frac{\partial f}{\partial k_i} = -\sum_{\vec{k}} f \frac{\partial \dot{k}_i}{\partial k_i} = 0$
 - * Verwende, dass \dot{k}_i und k_i unabhängig Variablen sind
- Energieerhaltung $\partial_t \epsilon + \nabla_{r,i} j_{\epsilon,i} = 0 \Rightarrow \sum_{\vec{k}} EC[f] = 0$
 - Energiedichte $\epsilon = \sum_{\vec{k}} E f$, Energiestrom $j_{\epsilon,i} = \sum_{\vec{k}} E v_i f$
 - $-\sum_{\vec{k}} EC[f] = \sum_{\vec{k}} E \dot{k}_i \frac{\partial f}{\partial k_i} = \sum_{\vec{k}} v_i \dot{k}_i f = 0$

* Bedingung: Am System wird keine Arbeit verrichtet $v_i \dot{k}_i = 0$

- Impulserhaltung $\partial_t g_i + \partial_{x_j} T_{ij} = 0 \Rightarrow \sum_{\vec{k}} k_i \mathcal{C}[f] = 0$
 - Impulsdichte $g_i = \sum_{\vec{k}} k_i f$, Impulsstromdichte $T_{ij} = \sum_{\vec{k}} k_i v_j f$
 - Forderung: Keine äußeren Kräfte $\dot{k}_i = 0$

5.2.3 H-Theorem

- Aussage: Aus konstanter Entropie und einem Satz von Erhaltungsgrößen folgt eine Lösung für f im stationären Zustand

1. Entropiedichte s bestimmen

- Fermionen: $s = -k_B (f \log f + (1 - f) \log(1 - f))$, Bosonen: $s = -k_B (f \log f - (1 + f) \log(1 + f))$
- Gesamtentropie $S = \sum_{\vec{k}, \vec{r}} s$

2. Entropieproduktion $Q = \frac{\partial S}{\partial t}$ bestimmen

- Benutze Boltzmann-Gleichung und argumentiere die Terme auf der linken Seite weg
 - Annahme: Kein Entropiestrom durch die Oberfläche
- Finde $Q = k_B \sum_{\vec{k}, \vec{r}} \mathcal{C}[f] \log \frac{f}{1 \pm f}$ mit + für Bosonen und - für Fermionen

3. Erhaltungsgrößen verwenden

- Mache mit Erhaltungsgrößen verträglichen Ansatz für $\log \frac{f}{1 \pm f}$
 - Für diesen Ansatz verschwindet die Entropieproduktion automatisch
- Kann nach f auflösen \Rightarrow Verteilungsfunktionen für Fermionen/Bosonen

5.2.4 Relaxationszeitnäherung

- Idee: Betrachte kleine Abweichungen vom Gleichgewicht der Verteilungsfunktion $f = f_0 + \delta f$
 - f_0 ist eine stationäre Lösung von f (Fermi-/Bose-Verteilungsfunktion)
 - δf ist eine kleine Abweichung vom Gleichgewicht
- Relaxationszeitnäherung
 1. Wechselwirkung $\mathcal{C}[f] = - \sum_{\vec{q}} W(\vec{q}, \vec{k}) (\delta f_q - \delta f_k)$
 2. Schwache Wechselwirkung W klein und unabhängig \Rightarrow Ansatz $\mathcal{C}[f] = \frac{1}{\tau_k} \delta f_k$
 - Interpretation: Nur Abweichung δf vom GG steht unter effektivem Einfluss des Stoßfunktionals, kann die Beziehung für schwache WW linear nähern
- Bsp: Relaxationszeitnäherung für externes E-Feld
 - Finde Drude-Leitfähigkeit $\sigma_{ij} = \frac{ne^2}{m} \tau \delta_{ij}$
 - Für $T = 0$ gilt $\mu = \epsilon_k + e \tau_k \vec{v}_k E$
 - * Interpretation: Fermi-Fläche ist um konstanten Wert verschoben durch Wirkung des E-Felds

5.2.5 Onsager-Beziehungen

- Betrachte Beziehung zwischen Strömen j_i und Kräften X_i
 - Nahe am GG ist die Beziehung linear $j_i = \sum_j K_{ij} X_j$
 - Kontinuitätsgleichung für Entropiedichte wird gestört durch Kräfte und zugehörige Ströme $\frac{ds}{dt} = \partial_t s + \delta_i j_{s,i} = \sum_i X_i j_i = \sum_{ij} K_{ij} X_i X_j$
 - Entropieproduktion muss positiv sein $\Rightarrow K_{ij} = K_{ji}$
 - * Folgerung ist kompliziert, Onsager benutzt Invarianz unter Zeitumkehr
 - Bsp: System mit externem E-Feld und Gradienten in Temperatur und chemischem Potential
 - Fasse Effekt durch E-Feld und chemisches Potential in elektrochemischem Potential zusammen $E_{ec,i} = E_i - \frac{1}{e} \partial_i \mu$
 - Beziehung zwischen Strömen und Quellen $\begin{pmatrix} \vec{j}_E \\ \vec{j}_Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_{11} & K_{12} \\ K_{21} & K_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{E}_{ec}/T \\ -1/T^2 \times \vec{\nabla} T \end{pmatrix}$
 - * Koeffizienten K_{ij} können auch Matrizen sein
 - * Aussage: Gradient in elektrischem und chemischem Potential sowie Temperaturgradient können gegenseitig elektrischen Strom und Wärmestrom erzeugen
 - Interpretation der Koeffizienten
 - * Elektrische Leitfähigkeit $\sigma = \frac{K_{11}}{T}$
 - * Wärmeleitfähigkeit $\kappa = \frac{K_{22}}{T^2}$
 - * Peltier-Koeffizient $P_E = \frac{K_{21}}{K_{11}}$ mit $\vec{j}_Q = P_E \vec{j}_E$
 - * Seebeck-Koeffizient $S = \frac{K_{12}}{TK_{11}}$ mit $\vec{E} = S \vec{\nabla} T$
 - Onsager-Beziehungen liefern $P_E = ST$
 - * Interpretation: Wärme im elektrischen Strom und E-Feld im Wärmestrom beeinflussen sich gegenseitig (\mathcal{T} -Symmetrie)
 - Lokales Gleichgewicht/Chapman-Enskog-Entwicklung
 - Ziel: Onsager-Beziehungen aus der Boltzmann-Gleichung herleiten
 - * Betrachte System mit externem E-Feld wie im Bsp
1. Ansatz kleiner Störungen des GG(Chapman-Enskog-Entwicklung) $f = f_0 + \delta f$, Relaxationszeitnäherung $\mathcal{C}[f] = \frac{\delta f}{\tau}$
 - Stationäre Lösung f_0
 - Boltzmann-Gleichung umstellen liefert $\delta f = \tau \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} v_i (eE_i + \frac{\epsilon - \mu}{T} \partial_i T)$
 - * Interpretation: E-Feld und Temperaturgradient bringen das System aus dem GG
 2. Berechne Wärmestrom und elektrischer Strom
 - (a) Berechne jeweils die Beiträge durch das E-Feld und den Temperaturgradienten getrennt \Rightarrow Koeffizienten finden
 - (b) Benutze Zustandsdichte, um die Integrale berechnen zu können
 - (c) Finde mikroskopische Koeffizienten(elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit, Seebeck- und Peltierkoeffizient)