

THEORETISCHE PHYSIK F - ZUSAMMENFASSUNG

Diese Zusammenfassung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit oder Korrektheit.

Solltet ihr Fehler finden oder Ergänzungen haben, teilt sie mir bitte mit: richard.gebauer@student.kit.edu

1 Thermodynamik

1.1 Definitionen, Begriffe, Zustandsgleichungen

Zustandsgrößen

Temperatur T , Teilchenzahl N , Entropie S , innere Energie U

Gas: Volumen V , Druck P

Magnetisches System: Magnetisierung \vec{M} , Magnetfeld \vec{H}

extensiv: skalieren mit dem System (N, V, \dots) intensiv: Kontaktvariablen (P, T, \dots)

Ideales und reales Gas

Ideales-Gas-Gleichung: (Zustandsgleichung)

$$PV = NkT = nRT$$

(k Boltzmann Konstante, R ideale Gaskonstante)

Kalorische Zustandsgleichung (ideale Gase):

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

(C_V Wärmekapazität bei konstantem Volumen)

Van-der-Waals-Gleichung (reales Gas)

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

(a, b Konstanten)

1.2 Hauptsätze der Thermodynamik

0. Hauptsatz (Temperatur, Gleichgewicht)

Systeme im Gleichgewicht haben die selbe Temperatur.

1. Hauptsatz (Energieerhaltung)

Zuführen von Wärme δQ , vom System geleistete Arbeit δW , Änderung der Teilchenzahl dN :

$$dU = \delta Q - \delta W + \mu dN$$

Oft findet geleistete Arbeit durch Volumenänderung statt: $\delta W = P\delta V$.

2. Hauptsatz (Entropie)

Wärme fließt immer von hoher zu niedriger Temperatur, bzw. in einem abgeschlossenen System gilt:

$$dS \geq 0 \quad \text{und Gleichheit gdw. der Prozess reversibel ist.}$$

3. Hauptsatz (Nernst-Theorem, absoluter Temperatur-Nullpunkt)

$$S(T = 0) = 0$$

D.h. $T = 0$ ist nicht mittels endlicher Änderung thermodyn. Parameter erreichbar.

1.3 Carnot'scher Kreisprozess

Zwei Wärmereservoirare $T_2 > T_1$.

1. isotherme Expansion: $T = T_2$, Wärmezufuhr
2. adiabatische Expansion: $T_2 \rightarrow T_1$, $\delta Q = 0$
3. isotherme Kompression: $T = T_1$, Wärmeabgabe
4. adiabatische Kompression: $T_1 \rightarrow T_2$, $\delta Q = 0$

Prozess in umgekehrter Richtung: Wärmepumpe.

Wirkungsgrad:

$$\eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Keine Maschine hat einen höheren Wirkungsgrad als die Carnot-Maschine.

1.4 Entropie

$$dS = \frac{\delta Q}{T}|_{\text{rev.}} > \frac{\delta Q}{T}|_{\text{irrev.}}$$

Entropie ist maximal im Gleichgewicht ($dS = 0$).

1.5 Fundamentale Relation der Thermodynamik

Fundamentalgleichung der Thermodynamik

$$dS \geq \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad \text{mit} \quad \begin{cases} > \text{ für irreversible Prozesse} \\ = \text{ für reversible Prozesse} \end{cases}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{P}{T} ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T}$$

Euler-Gleichung

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

Gibbs-Duhem-Relation

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0$$

1.6 Thermodynamische Potentiale

Innere Energie $U(S, V, N)$

Entropie S , Volumen V und Teilchenzahl N sind kontrolliert/gegeben.

$$dU \leq TdS - PdV + \mu dN$$

Euler-Gleichung: $U = TS - PV + \mu N$

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

Maxwell-Relationen (durch 2. Ableitungen von U als vollständiges Differential):

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

Helmholtz-Freie Energie $F(T, V, N)$

$$F = U - TS = -PV + \mu N$$

$$dF \leq -SdT - PdV + \mu dN$$

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

Maxwell-Relationen:

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

Enthalpie $H(S, P, N)$

$$H = U + PV = TS + \mu N$$

$$dH \leq TdS + VdP + \mu dN$$

Gibbs'sche freie Energie $G(T, P, N)$

$$G = F + PV = H - TS = \mu N$$

$$dG \leq -SdT + VdP + \mu dN$$

Großkanonisches Potential $\Omega(T, V, \mu)$

Nicht nur Wärme, sondern auch Teilchenaustausch

$$\Omega(T, V, \mu) = F - \mu N = -PV$$

$$d\Omega \leq -SdT - PdV - Nd\mu$$

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

Maxwell-Relationen:

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

1.7 Response-Funktionen**Wärmekapazität**

Definition nur sinnvoll für reversible Prozesse

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{P,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,N}$$

Kompressibilität

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

Thermische Ausdehnung

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

Für $N = \text{const.}$ findet man:

$$C_P - C_V = TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T}$$

1.8 Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen

Austausch einer extensiven Größe: konjugierte intensive Größe im Gleichgewicht angeglichen:

$$\Rightarrow \begin{cases} T_A = T_B & \text{bei Wärmeaustausch} \\ P_A = P_B & \text{bei Volumenaustausch} \\ \mu_A = \mu_B & \text{bei Teilchenzahlaustausch} \end{cases}$$

Weiter gilt für die td. Potentiale (im Gleichgewicht):

- Freie Energie $F(T, V, N)$ ist konkav in T und konvex in V .
- Gibbs'sche Freie Energie $G(T, P, N)$ ist konkav in T und P .
- Enthalpie $H(S, P, N)$ ist konkav in P .

2 Grundlagen der statistischen Physik

2.1 Statistisches Ensemble, fundamentales Postulat

Phasenraum

- $2DN$ -Dimensionaler Phasenraum in D Dimensionen mit N Teilchen: Koordinaten und Impulse
- Verschiedene Trajektorien im Phasenraum schneiden sich nicht, da Phasenraumgeschwindigkeit durch Koordinaten und Impulse eindeutig festgelegt (Hamilton-Formalismus)
- Energieerhaltung \Rightarrow Bewegung auf $(2DN - 1)$ -dimensionaler Hyperfläche
- $6N$ -dim. Volumen mit Energie $H(x) \leq E$: $\Omega(E) = \int dx \theta(E - H(x))$
- Oberfläche von $\Omega(E)$: $\Sigma(E) = \frac{d\Omega}{dE} = \int dx \delta(E - H(x))$
- Zahl der Zustände mit $E < H(x) < E + dE$: $\Sigma(E)dE$
- Ein Zustand hat Volumen $\Delta q \Delta p = 2\pi\hbar$

Statistisches Ensemble

Ensemble von (identischen) Teilchen. Statt alle Teilchen anzugeben, betrachten wir Mikrozustände $\vec{x} = (\vec{q}, \vec{p})$ und die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\vec{x}, t)$, die angibt, wie wahrscheinlich so ein Zustand eintritt.

Liouville-Gleichung

Die Wahrscheinlichkeitsdichte ρ entwickelt sich in der Zeit im Phasenraum wie eine (inkompressible) strömende Flüssigkeit:

$$\frac{d}{dt}\rho(\vec{x}, t) = \frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{x}, t) + \dot{\vec{x}} \cdot \vec{\nabla}\rho(\vec{x}, t) = 0$$

Mit der Poisson-Klammer $\{\cdot, \cdot\}$ und dem klassischen Liouville-Operator $\hat{L}A = -i\{H, A\}$ folgt:

$$i\frac{\partial\rho}{\partial t} = -i\{H, \rho\} = -i\sum_k \left(\frac{\partial H}{\partial q_k} \frac{\partial\rho}{\partial p_k} - \frac{\partial H}{\partial p_k} \frac{\partial\rho}{\partial q_k} \right) = \hat{L}\rho$$

Stationäre Lösungen erfüllen $\{H, \rho(\vec{x})\} = 0$. Somit u.a. alle (nur) energieabhängigen Dichten $\rho(H(\vec{x}))$.

Fundamentales Postulat der kl. stat. Mechanik

abgeschlossenes System, Energie E erhalten: Alle Zustände mit $E < H(x) < E + dE$ sind im Gleichgewicht gleich wahrscheinlich:

$$\rho_{\text{eq}}(x) = \begin{cases} \frac{1}{\Sigma(E)dE} & \text{für } E < H(x) < E + dE \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Ein solches System nennt man „mikrokanonisches Ensemble“. Für den Mittelwert einer physikalischen Größe O gilt dann:

$$\overline{O}_E = \frac{1}{\Sigma(E)dE} \int_{E < H(x) < E+dE} dx O(x) = \frac{1}{\Sigma(E)} \int dx O(x) \delta(E - H(x))$$

Erdogen-Hypothese

Mathematisch: Der Raum der angenommenen Zustände liegt dicht im Raum der möglichen Zustände. Dann ist Zeitmittelwert gleich Scharmittelwert (bzw. Phasenraummittelwert) - Ergodizität genannt:

$$\overline{O}_E = \overline{O}_t$$

mit Zeitmittelwert:

$$\overline{O}_t = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' O(x(t'))$$

2.2 Quantenstatistik

Statistische, gemischte Zustände

Kennen nur Wahrscheinlichkeit W_n in Zustand $|n\rangle$ zu sein. Das nennt man Gemisch. Der quantenstatistische Mittelwert ist:

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_n W_n \langle n | \hat{O} | n \rangle = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{O})$$

mit positiv definiten ($\langle \psi | \hat{\rho} | \psi \rangle \geq 0$), hermitescher ($\hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho}$) und normierter ($\text{Tr}(\hat{\rho}) = 1$) Dichtematrix:

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

Quantenmechanische Liouville-Gleichung oder von Neumann-Gleichung

Gibt die Zeitentwicklung der Wahrscheinlichkeitsverteilung an:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = [\hat{H}, \hat{\rho}]$$

Stationäre Lösung

\hat{H} zeitunabhängig, $\hat{\rho} = \hat{\rho}(\hat{H})$: $\hat{\rho}$ ist stationäre Lösung. Da die Dichtematrix im Gleichgewicht stationär ist, ist $\hat{\rho}$ diagonal in der Basis der Eigenenergiezustände ($[\hat{H}, \hat{\rho}] = 0$).

Fundamentales Postulat

Abgeschlossenes System im Gleichgewicht mit erhaltener Energie E (mikrokanonisches Ensemble):

$$\rho_{nn} = W_n = \begin{cases} \text{const.} & \text{für } E < E_n < E + dE \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Boltzmann-Gas

$$\sum_{\text{Zustände}} \rightarrow \frac{1}{N!} \int \frac{d^{DN}q \cdot d^{DN}p}{(2\pi\hbar)^{DN}}$$

2.3 Entropie

S soll extensiv, maximal im thermischen Gleichgewicht und positiv sein.

$$S = k \ln(Z_m) \quad \text{mit Anzahl gleichverteilter Zustände } Z_m$$

oder allgemein bei beliebiger Wahrscheinlichkeitsverteilung:

$$S = -k \sum_n W_n \ln(W_n) = -k \text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -k \langle \ln \hat{\rho} \rangle$$

Für das mikrokanonische Ensemble wird S maximal gdw. das fundamentale Postulat gilt. Weiter gilt:

$$S(E, V, N) = k \ln(\Sigma(E, V, N)dE) = k \ln \Sigma(E, V, N) = k \ln \Omega(E, V, B)$$

2.4 Kanonisches Ensemble: Wärmeaustausch, Temperatur

System in Kontakt mit Wärmebad, E nicht fest, aber $\langle E \rangle = U = \text{const.}$ gegeben.

Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$W_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \quad \text{mit } \beta = (kT)^{-1}$$

Kanonische Zustandssumme

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

Freie Energie

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z$$

Entropie

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = k\beta U + k \ln Z$$

Innere Energie

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

Magnetisierung

$$\vec{M} = - \frac{\partial F}{\partial \vec{H}}$$

Mittelwert einer physikalischen Größe

die für gegebenen Zustand n konstant ist:

$$\langle O \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n O_n e^{-\beta E_n}$$

2.5 Großkanonisches Ensemble: Teilchenaustausch, chemisches Potential

Energie- und Teilchenaustausch möglich, aber $\langle E \rangle = U = \text{const.}$, $\langle N \rangle = N = \text{const.}$ gegeben.

Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$W_n = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}$$

Großkanonische Zustandssumme

$$Z_G = \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N e^{\beta \mu N} \quad \text{mit kanonischer } N\text{-Teilchen Zust.summe } Z_N$$

Großkanonisches Potential

$$\Omega(T, V, \mu) = -kT \ln Z_G$$

Entropie

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} = k\beta(U - \mu N) + k \ln Z_G$$

Mittelwert einer physikalischen Größe

die für gegebenen Zustand n konstant ist:

$$\langle O \rangle = \frac{1}{Z_G} \sum_n O_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}$$

2.6 Zusammenfassung der Ensembles

Im thermodynamischen Limes ($N \rightarrow \infty$) sind alle drei Ensemble äquivalent.

Ensemble:	mikrokanonisch	kanonisch	großkanonisch
Erhaltungsgrößen	N, E	$N, U = \langle E \rangle$	$N = \langle N \rangle, U = \langle E \rangle$
Zustandssumme	$Z_m = \sum_n \mathbb{1}_{E < E_n < E + dE}$	$Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$	$Z_G = \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}$
td. Potential	(Innere) Energie $U(S, V, N) = E$	Freie Energie $F(T, V, N) = -kT \ln Z$	Großkan. Pot. $\Omega(T, V, \mu) = -kT \ln Z_G$
Wahrscheinlichkeit	$W_n = \frac{1}{Z_m}$	$W_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}$	$W_n = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}$
Entropie	$S = k \ln Z_m$	$S = k\beta U + k \ln Z$	$S = k\beta(U - \mu N) + k \ln Z_G$

3 Ideale Systeme

Ideal bedeutet ohne Wechselwirkung.

Thermische de Broglie-Wellenlänge

$$\lambda_T = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}}$$

3.1 Besetzungszahl-Darstellung (Maxwell-Boltzmann-Verteilung)

$$Z_G = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \frac{1}{n_1! n_2! \dots} \exp \left[-\beta \sum_{\lambda} (E_{\lambda} - \mu) n_{\lambda} \right]$$

Wahrscheinlichkeit, dass Zustand λ mit n_{λ} Teilchen besetzt ist:

$$W_{\lambda}(n_{\lambda}) = \frac{1}{Z_{\lambda}} \frac{1}{n_{\lambda}!} e^{-\beta(E_{\lambda} - \mu)n_{\lambda}} \quad \text{mit } Z_{\lambda} = \sum_{n_{\lambda}} \frac{1}{n_{\lambda}!} e^{-\beta(E_{\lambda} - \mu)n_{\lambda}} = \exp \left(e^{-\beta(E_{\lambda} - \mu)} \right)$$

Mittlere Besetzungszahl ergibt Maxwell-Boltzmann-Verteilung (s.u.).

3.2 Teilchen-Statistiken (Zusammenfassung)

Die großkanonische Zustandssumme setzt sich aus den Beiträgen der einzelnen Zustände λ zusammen:

$$Z_G = \prod_{\lambda} Z_{\lambda}$$

Statistik:	Maxwell-Boltzmann	Bose-Einstein	Fermi-Dirac
Verwendung	klass. Teilchen	Bosonen	Fermionen (Pauli-Pr.!)
λ -Zustandssumme	$Z_{\lambda} = \exp(e^{-\beta(E_{\lambda}-\mu)})$	$Z_{\lambda} = (1 - e^{-\beta(E_{\lambda}-\mu)})^{-1}$	$Z_{\lambda} = 1 + e^{-\beta(E_{\lambda}-\mu)}$
Mittlere..	$\langle n_{\lambda} \rangle = e^{-\beta(E_{\lambda}-\mu)}$	$\langle n_{\lambda} \rangle = (e^{+\beta(E_{\lambda}-\mu)} - 1)^{-1}$	$\langle n_{\lambda} \rangle = (e^{+\beta(E_{\lambda}-\mu)} + 1)^{-1}$
..Besetzungszahl	MB-Verteilung	Bose-Funktion $n_B(E_{\lambda})$	Fermi-Funktion $n_F(E_{\lambda})$

Die Bose-Einstein-Statistik korrigiert die Maxwell-Boltzmann-Statistik für hohe Teilchenzustandsdichten, damit Kombinationen mehrerer Teilchen in einem Zustand nicht mehrfach gezählt werden.

3.3 (Maxwell-) Boltzmann-Gas

Klassisches ideales Gas:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$$

Zustandssumme

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^N$$

Großkanonische Zustandssumme

$$Z_G = \sum_N e^{\beta\mu N} Z_N \quad \text{mit } N\text{-Teilchen Zustandssumme } Z_N$$

Freie Energie

$$F(T, V, N) = -kTN \ln \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \frac{e}{N} \right)$$

Entropie

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = kN \ln \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \frac{e}{N} \right) + \frac{3}{2} kN$$

Innere Energie

$$U = F + TS = \frac{3}{2} NkT$$

Großkanonisches Potential

$$\Omega = -NkT$$

Ideales Gas Gleichung

$$PV = NkT$$

Chemisches Potential

$$\mu = -kT \ln \left(\frac{V}{N\lambda_T^3} \right)$$

3.4 Nichtrelativistisches Bose-Gase

$$N = \sum_{\lambda} n_{\lambda} \quad ; \quad n_{\lambda} = 0, 1, 2, \dots \quad ; \quad E = \sum_{\lambda} E_{\lambda} n_{\lambda} \quad ; \quad \text{Jetzt: } \lambda \rightarrow \vec{p}: \quad E_{\vec{p}} = \frac{\vec{p}^2}{2m}$$

Damit $n_{\lambda} \geq 0$ gilt, muss $E_{\lambda} \geq \mu$ gelten und damit insbesondere für Bosonen allgemein:

$$\mu \leq 0$$

Zustandsdichte

$$\nu(E) = \frac{m^{3/2} E^{1/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}}$$

Fugazität

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

$$-\infty < \mu \leq 0 \quad \Rightarrow \quad 0 \leq z \leq 1$$

Polylogarithmus

$$g_s(z) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^s}$$

$$g_{5/2}(z) = -\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx x^2 \ln(1 - ze^{-x^2})$$

$$g_{3/2}(z) = z \frac{\partial}{\partial z} g_{5/2}(z)$$

Großkanonisches Potential

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu) &= kT \sum_{\vec{p}} \ln(1 - e^{-\beta(E_{\vec{p}} - \mu)}) = \underbrace{kT \ln(1 - z)}_{\text{Grundzustand } E_{\vec{p}}=0} + kT \cdot V \int dE \nu(E) \ln(1 - ze^{-\beta E}) \\ &= kT \ln(1 - z) - kT \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) \end{aligned}$$

Mittlere Teilchenzahl

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \frac{z}{1 - z} + \frac{V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z) = n_B(0) + V \int_0^{\infty} dE \nu(E) n_B(E)$$

Innere Energie

$$U(T, V, \mu) = \frac{3}{2} kT \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z)$$

Damit folgt die exakte und wichtige Beziehung:

$$PV = \frac{2}{3} U \quad \Leftrightarrow \quad U = \frac{3}{2} PV$$

Hohe Temperaturen

Bei hohen Temperaturen nimmt die thermische de Broglie-Wellenlänge $\lambda_T \propto T^{-1/2}$ ab, sodass bei konstanter Teilchenzahldichte $n = \langle N \rangle / V$ von $n\lambda_T^3 \ll 1$ ausgegangen werden kann. Dies impliziert im td. Limit ($N \rightarrow \infty$, wegen $n = \text{const.}$ also $V \rightarrow \infty$: $n\lambda_T^3 \approx g_{3/2}(z) \ll 1$) $z \ll 1$ und damit $-\mu \gg 1/\beta = kT$. Die mittlere Besetzungszahl $\langle n_\lambda \rangle \approx e^{-\beta(E_\lambda - \mu)}$ entspricht dann der eines Boltzmann-Gases. Für den mittleren Teilchenabstand gilt: $a_0 := n^{-1/3} \gg \lambda_T$.

$$\mu(T) \approx 3kT \ln \left(\frac{\lambda_T}{a_0} \right)$$

Da $z \ll 1$ ist $n_B(0) \ll 1$ und damit der Grundzustand mit $E_{\vec{p}} = 0$ vernachlässigbar:

$$\Omega(T, V, \mu) = -kT \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z)$$

$$U(T, V, \mu) = \frac{3}{2} kT \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z)$$

$$N(T, V, \mu) = \frac{V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z)$$

Man erkennt $\Omega = -\frac{2}{3}U$ und da $\Omega = -PV$ folgt somit die **Virial-Entwicklung** (Entwicklung in $\lambda_T^3 n$):

$$PV = \frac{2}{3}U = \underbrace{NkT}_{\text{MB-Gas}} \left(1 - \underbrace{\frac{1}{2^{5/2}} \lambda_T^3 n + \dots}_{\text{Korrekturen}} \right)$$

Korrekturen nur durch Bose-Statistik (keine Wechselwirkungen!) verursacht. Da der Druck verringert wird, spricht man von einer effektiven Anziehung.

3.5 Bose-Einstein-Kondensation

Wird T klein genug, so ist n groß genug, dass im zweiten Term von $n = \langle N \rangle / V$, also $\frac{1}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z)$, keine Teilchen mehr aufgenommen werden können. Dadurch wird der Grundzustand $E_{\vec{p}} = 0$ makroskopisch (über)besetzt. Für die kritische Dichte (maximal mögliche Dichte ohne Kondensation) und die zugehörige Temperatur gilt:

$$n_C = \frac{1}{\lambda_T^3} g_{3/2}(1) \Leftrightarrow T_C = \frac{2\pi\hbar^2}{mk} \left(\frac{n}{g_{3/2}(1)} \right)^{2/3}$$

Das Kondensat bildet eine einzige Wellenfunktionen, die einzelnen Teilchen verlieren Ihre Individualität. Diese bildet einen reibungsfreien Strom (Suprastrom). Bose-Einstein-Kondensation tritt nur in $D \geq 3$ Dimensionen auf (für kleinere Dimensionen divergiert das Integral über die Zustandsdichte $\nu(E)$). Für T in der Nähe von T_C gilt:

Druck

$$P = -\frac{\Omega(T, V, \mu)}{V} = \begin{cases} \frac{kT}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) & \text{für } T \geq T_C \\ \frac{kT}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) & \text{für } T < T_C \end{cases}$$

Im thermodynamischen Limes ($n = \text{const.}$, $N, V \rightarrow \infty$) liefert das Kondensat keinen Beitrag zum Druck. (Sinnvoll, da Teilchen im Grundzustand $\vec{p} = 0$ haben und daher keinen Druck ausüben.)

Chemisches Potential

$$\mu = \begin{cases} -\frac{9k}{16\pi} \frac{(T - T_C)^2}{T_C} g_{3/2}^2(1) & \text{für } T \geq T_C \\ 0 & \text{für } T < T_C \end{cases}$$

Für $T < T_C$ ändert sich also die Gesamtenergie des Systems nicht, wenn weitere Teilchen hinzugefügt werden, da diese alle den Grundzustand $E_{\vec{p}} = 0$ bevölkern.

Entropie

$$S = \begin{cases} \frac{5}{2}k \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) - kN \ln z & \text{falls } T \geq T_C \\ \frac{5}{2}k \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) \propto T^{3/2} & \text{falls } T < T_C \end{cases}$$

Im thermodynamischen Limes liefert das Kondensat auch keine Beitrag zur Entropie. (Sinnvoll, da Teilchen keine Freiheitsgrade haben, die Wellenfunktionen aller Teilchen im Grundzustand sind kohärent. Statistisch gesehen gibt es nur eine mögliche Konfiguration.)

Wärmekapazität

$$C_V = \begin{cases} \frac{3}{2}Nk \left[1 + \frac{g_{3/2}(1)}{2^{7/2}} \left(\frac{T_C}{T} \right)^{3/2} \right] & \text{falls } T \gg T_C \\ \frac{15}{4}k \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) \propto \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2} & \text{falls } T < T_C \end{cases}$$

Bei T_C ist C_V unstetig, wie es typisch für Phasenübergänge ist.

3.6 Hohlraumstrahlung: Photonen

Klassische Maxwell-Gleichungen legen ebene Wellen nahe. Als Quantisierung bieten sich Quantenzahlen $\lambda = (\vec{k}, \sigma)$ mit Wellenvektor \vec{k} und Polarisationsrichtung $\sigma = 1, 2$ an. Photonen sind Bosonen. Da die Photonenanzahl nicht erhalten ist, gilt $\mu = 0$.

Quantisierung

$$E_k = \hbar\omega_k = c|\vec{p}| = \hbar c|\vec{k}| \quad \text{mit Photon-Impuls } \vec{p} = \hbar\vec{k}$$

Zustandssumme

$$Z_G = \prod_{\vec{k}, \sigma} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_{k,\sigma}}}$$

Zustandsdichte (3D)

$$\nu(\omega) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, \sigma} \delta(\omega - \omega_k) = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4\pi p^2 dp}{d\omega} \stackrel{\hbar\omega=cp}{=} \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}$$

Großkanonisches Potential

$$\Omega = -V \frac{\pi^2 (kT)^4}{45 (\hbar c)^3}$$

Entropie

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_V = -4 \frac{\Omega}{T} = kV \frac{4\pi^2}{45} \left(\frac{kT}{\hbar c} \right)^3$$

Innere Energie

$$U = \Omega + TS = -3\Omega = V \frac{\pi^2 (kT)^4}{15 (\hbar c)^3}$$

Strahlungsdruck

$$P = - \frac{\Omega}{V} = \frac{1}{3} \frac{U}{V} = \frac{\pi^2 (kT)^4}{45 (\hbar c)^3}$$

Planck'sches Strahlungsgesetz

$$u(\omega, T) := \frac{dE_\omega}{V d\omega} = n_B(\hbar\omega) \nu(\omega) \hbar\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

Grenzfälle:

$$u(\omega, T) \approx \begin{cases} \frac{1}{\pi^2 c^3} kT \omega^2 & \text{für } \hbar\omega \ll kT \text{ (Rayleigh-Jeans-Gesetz)} \\ \frac{1}{\pi^2 c^3} \hbar\omega^3 e^{-\beta\hbar\omega} & \text{für } \hbar\omega \gg kT \text{ (Wiensches Gesetz)} \end{cases}$$

Wiensches Verschiebungsgesetz:

$$\hbar\omega_{\max} \approx 2,82 \cdot kT$$

Stefan-Boltzmann-GesetzVon einem schwarzen Körper der Fläche A abgestrahlte Leistung:

$$P = \sigma AT^4 \quad \text{mit Stefan-Boltzmann-Konstante } \sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15\hbar^3 c^2}$$

[σ in Vorlesung anders \rightarrow vermutlich Fehler im Skript? (Gerthsen und Wikipedia hoffentlich richtig.)]**3.7 Phononen**Gitterschwingung mit kleinen Amplituden \rightarrow System unabhängiger harm. Oszillatoren. Phononen sind elementare Anregungen dieser Schwingung und bosonische Quasiteilchen.**Quantisierung: Gitterimpuls und Polarisation**

$$\text{Quasiimpuls } \vec{p} = \hbar\vec{k} \quad ; \quad k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x \quad , \quad n_x \in \mathbb{Z} \quad \text{und 3 Polarisationsrichtungen } \sigma = 1, 2, 3$$

Elementarzelle

Kleinste mögliche Einheit eines Gitters, die alle Informationen, die zur Beschreibung des Gitters nötig sind, enthält. Durch Aneinanderfügen solcher Zellen erhält man das Gitter.

Sei m die Anzahl Atome pro Elementarzelle.**Akustische Phononen**Unabhängig von m gibt es 3 akustische Phononen. (Je eine pro Polarisationsrichtung)

$$\omega_k \propto c_\sigma |\vec{k}| \quad \text{für kleine } \vec{k} \quad \text{mit Schallgeschw. } c$$

 \rightarrow **Debye-Modell:**

$$\omega_{k,\sigma} = c|\vec{k}| \quad \text{für } |\vec{k}| < k_D \quad \text{mit Debye-Frequenz } \omega_D = ck_D = c(6\pi^2 \frac{N}{V})^{1/3}$$

Zustandsdichte (pro Polarisationsrichtung):

$$\nu(\omega) = \begin{cases} \frac{\omega^2}{2\pi^2 c^3} & \text{falls } \omega < \omega_D \\ 0 & \text{falls } \omega > \omega_D \end{cases}$$

 ω_D folgt aus der Normierungsbedingung $\int_0^{\omega_D} d\omega \nu(\omega) = N/V$, da die Zustandsdichte integriert gerade die Anzahl Zustände pro Volumen ausdrücken sollte.

Großkanonisches Potential:

$$\Omega = 3VkT \int_0^{\omega_D} d\omega \nu(\omega) \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})$$

Wärmekapazität:

$$C_V \approx \begin{cases} Nk \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 & \text{für } T \ll \Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k} \text{ Debye-Temperatur} \\ 3Nk & \text{für } T \gg \Theta_D \text{ (Dulong-Petit-Gesetz)} \end{cases}$$

Optische Phononen

Es gibt $3(m-1)$ optische Phononen, d.h. bei ein-atomiger Elementarzelle existieren keine.

$$\lim_{k \rightarrow 0} \omega_k > 0 \quad (\text{bei akustischen Phononen: } = 0)$$

→ **Einstein-Modell:**

$$\omega_k = \omega_0 = \text{const.} \quad (\approx \omega_D)$$

Großkanonisches Potential:

$$\Omega = 3NkT \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_0})$$

Wärmekapazität:

$$C_V = -T \frac{\partial^2 \Omega}{\partial T^2} = 3Nk(\beta\hbar\omega_0^2) \frac{e^{-\beta\hbar\omega_0}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega_0})^2} \approx \begin{cases} 3Nk(\beta\hbar\omega_0^2)e^{-\beta\hbar\omega_0} & \text{falls } kT \ll \hbar\omega_0 \\ 3Nk & \text{falls } kT \gg \hbar\omega_0 \end{cases}$$

Charakteristisch für Systeme mit Lücke im Spektrum ($\omega_{\min} > 0$), d.h. Anregungen benötigen eine minimale Energie (hier $\hbar\omega_0$), ist das exponentielle Verschwinden der Wärmekapazität für $T \rightarrow 0$:

$$C_V \propto \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right), \quad T \rightarrow 0$$

3.8 Fermi-Gas

Im Gegensatz zu Bosonen kann das chemische Potential hier beliebige Werte $\mu \leq E_F$ annehmen.

Fermi-Energie

Im Allgemeinen die Energie E_F , bei der die Besetzungswahrscheinlichkeit 1/2 ist. Die Umgebung dieses Fermi-Niveaus, bei welcher die Wahrscheinlichkeit von etwa 1 zu etwa 0 wechselt, wird Fermi-Kante genannt.

Großkanonisches Potential

$$\Omega(T, V, \mu) = -kT \sum_{\lambda} \ln(1 + e^{-\beta(E_{\lambda} - \mu)})$$

Mittlere Teilchenzahl

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \sum_{\lambda} \langle n_{\lambda} \rangle$$

Entropie

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} = -k \sum_{\lambda} [n_F(E_{\lambda}) \ln n_F(E_{\lambda}) + (1 - n_F(E_{\lambda})) \ln(1 - n_F(E_{\lambda}))]$$

Innere Energie

$$U = \Omega + TS + \mu N = \sum_{\lambda} E_{\lambda} n_F(E_{\lambda})$$

Grenzfall $T = 0$

$$n_F(E_{\lambda}) = \theta(\mu - E_{\lambda}) = \begin{cases} 1 & \text{falls } E_{\lambda} < \mu \\ 0 & \text{falls } E_{\lambda} > \mu \end{cases}$$

$$\Omega(T, V, \mu) = \sum_{\lambda} (E_{\lambda} - \mu) \theta(\mu - E_{\lambda})$$

$$N = \sum_{\lambda} \theta(\mu - E_{\lambda})$$

Energien größer dem chemischen Potential, das in diesem Grenzfall der Fermienergie E_F entspricht, kommen (System im Grundzustand) also nicht mehr vor.

3.9 Nichtrelativistisches Fermi-Gas (3D, $T = 0$)

$$\lambda = (\vec{p}, \sigma) ; \quad \sigma = -s, \dots, s \quad (2s + 1 \text{ Spin-Projektionen}) ; \quad E_\lambda = E_p = \frac{\vec{p}^2}{2m}$$

In diesem Fall ($T = 0$) stimmen Fermi-Energie E_F und chem. Potential überein: $E_F = \mu$.

Zustandsdichte

Anzahl Energiezustände pro Energieeinheit und Volumenaustausch

$$\nu(E) = \frac{m^{3/2} E^{1/2}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3}$$

Fermi-Impuls

$$p_F = \hbar \left(\frac{6\pi^2 n}{2s + 1} \right)^{1/3}$$

Fermi-Energie

$$E_F = \mu(T = 0) = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2 n}{2s + 1} \right)^{2/3}$$

3.10 Entartetes Fermi-Gas: Sommerfeld-Entwicklung

Für typ. Metalle: $E_F \approx 10 \text{ eV} \Rightarrow T_F \approx 1 \cdot 10^5 \text{ K} \Rightarrow E_F \gg kT$.

Das Elektronengas in Metallen ist also entartet, d.h.:

$$E_F \gg kT ; \quad \mu \gg kT$$

Hier weicht die Fermi-Verteilung nur gering von der Verteilung für $T = 0$ ab, was man sich in der **Sommerfeld-Entwicklung** zunutze macht: Wenn f eine beliebige integrierbare Funktion mit Stammfunktion $F(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\epsilon} f(\epsilon') d\epsilon'$ ist, dann kann man das Integral über $n_F f$ umschreiben zu:

$$\int n_F(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \stackrel{PI}{=} \underbrace{n_F(\epsilon) F(\epsilon)}_{=0} \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int n'_F(\epsilon) F(\epsilon) d\epsilon$$

Da die Ableitung von n_F nur in einem kleinen Bereich um μ ungleich 0 ist, reicht es, F in diesem Bereich zu kennen, weshalb man F hier entwickeln kann. Konkret:

Zuerst: Definieren a als Stammfunktion der Zustandsdichte ν (s.o.) und b als die Stammfunktion von a :

$$a(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\epsilon} d\epsilon' \nu(\epsilon') = \frac{\sqrt{2} m^3 \epsilon^3}{3\pi^2 \hbar^3} ; \quad b(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\epsilon} d\epsilon' a(\epsilon') = \frac{\sqrt{8} m^3 \epsilon^5}{15\pi^2 \hbar^3}$$

Hiermit lässt sich das großkanonische Potential umschreiben:

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu) &= -(2s + 1)kTV \int d\epsilon \nu(\epsilon) \ln \left(1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)} \right) \stackrel{PI}{=} -(2s + 1)V \int d\epsilon a(\epsilon) n_F(\epsilon) \\ &\stackrel{PI}{=} -(2s + 1)V \int d\epsilon b(\epsilon) [-n'_F(\epsilon)] \quad \text{mit } [-n'_F(\epsilon)] = \left(4kT \cosh^2 \left(\frac{\epsilon - \mu}{2kT} \right) \right)^{-1} \end{aligned}$$

Wie oben beschrieben wird jetzt b in $(\epsilon - \mu)$ entwickelt:

$$b(\epsilon) \approx b(\mu) + a(\mu)(\epsilon - \mu) + \frac{1}{2} \nu(\epsilon)(\epsilon - \mu)^2 + \dots$$

Im Folgenden müssen dann Integrale dieser Form betrachtet werden:

$$\int d\epsilon (\epsilon - \mu)^n [-n'_F(\epsilon)] = (kT)^n \int dx \frac{x^n}{4 \cosh^2(x/2)} = \begin{cases} 0 & \text{falls } n \text{ ungerade} \\ 1 & \text{falls } n = 0 \\ \pi^2/3 (kT)^2 & \text{falls } n = 2 \\ 7\pi^4/15 (kT)^4 & \text{falls } n = 4 \end{cases}$$

Es ergibt sich für das großkanonische Potential in dieser Sommerfeld-Entwicklung:

$$\begin{aligned}\Omega(T, V, \mu) &\approx -(2s+1)V \int d\epsilon \left(b(\mu) + a(\mu)(\epsilon - \mu) + \frac{1}{2}b(\mu)(\epsilon - \mu)^2 + \dots \right) [-n'_F(\epsilon)] \\ &= -(2s+1)V \left(b(\mu) + \frac{\pi^2}{6}\nu(\mu)(kT)^2 + \dots \right)\end{aligned}$$

Und für die (gemittelte) Teilchenzahl:

$$\begin{aligned}N &= -\frac{\partial\Omega}{\partial\mu} = (2s+1)V \left(a(\mu) + \frac{\pi^2}{6}\frac{\partial\nu}{\partial\mu}(\mu)(kT)^2 + \dots \right) \\ &= (2s+1)V \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \cdot \frac{2}{3}\mu^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 + \dots \right)\end{aligned}$$

Da die gemittelte Teilchenzahl konstant ist, gilt aber auch ($T = 0$):

$$N = (2s+1)V \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \cdot \frac{2}{3}E_F^{3/2}$$

und damit gilt für die Beziehung zwischen Fermi-Energie und chemischem Potential:

$$E_F = \mu \left[1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 + \dots \right]^{2/3} \Leftrightarrow \mu = E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{E_F}\right)^2 \right]$$

Man beachte, dass sich E_F nicht mit der Temperatur ändert, sondern nur μ .

Druck

$$P(T=0) = \frac{2}{5} \frac{N}{V} kT_F = \frac{1}{5} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{6\pi^2}{2s+1} \right)^{2/3} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3}$$

Entropie

$$S(T, V, \mu) = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_\mu = (2s+1)\frac{\hbar^2}{3}\nu(\mu)k^2T + \dots$$

Innere Energie

$$U = \frac{3}{5}NE_F \left(1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{E_F}\right)^2 + \dots \right)$$

Wärmekapazität

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{E_F} + \dots$$

Für Metalle setzt sich die Wärmekapazität aus der der Elektronen (entartetes Fermi-Gas) und der der Phononen zusammen:

$$C_V \approx \gamma T + AT^3$$

Für kleine T ist der Beitrag des Elektronen-Gases ($\propto T$) dominant, für größere T ist dagegen der Phononen-Beitrag ($\propto T^3$) groß.

3.11 Fermi-Gas: Beliebige Temperaturen

Ähnlich den Polylogarithmen g_s definieren wir hier:

$$f_s(z) = -g_s(-z) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^s}$$

$$f_{5/2} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx x^2 \ln(1 + ze^{-x^2})$$

$$f_{3/2} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx x^2 \frac{ze^{-x^2}}{1 + ze^{-x^2}}$$

Dann ergeben sich die thermodynamischen Größen analog zum Bose-Gas (bis auf den fehlenden Grundzustand) und auch hier definiert man die Fugazität $z = e^{\beta\mu}$ und die thermische Wellenlänge λ_T .

Großkanonisches Potential

$$\Omega(T, V, \mu) = -(2s+1)kTV \int d\epsilon \nu(\epsilon) \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon-\mu)}) = -(2s+1)kT \frac{V}{\lambda_T^3} f_{5/2}(z)$$

Der Druck $P = -\Omega/V$ ergibt sich direkt.

Teilchenzahl

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = (2s+1) \frac{V}{\lambda_T^3} f_{3/2}(z)$$

Innere Energie

$$U = (2s+1) \int d\epsilon \nu(\epsilon) \cdot \epsilon \cdot n_F(\epsilon) = \frac{3}{2}(2s+1)kT \frac{V}{\lambda_T^3} f_{5/2}(z)$$

Und damit folgt der wichtige (und exakte) Zusammenhang genau wie für das ideale Bose-Gas ($T > T_C$):

$$U = -\frac{3}{2}\Omega = \frac{3}{2}PV$$

Hohe Temperaturen

Für $kT \gg E_F$ ist $z \ll 1$ und $n_F(\epsilon) \ll 1$ für alle $\epsilon > 0$, und man kann wieder die **Virial-Entwicklung** durchführen (Entwicklung in $\lambda_T^3 n$). Für die thermodyn. Größen erhält man bis auf das Vorzeichen der Korrektur das selbe Resultat wie beim Bose-Gas:

$$\Omega \approx -(2s+1)kT \frac{V}{\lambda_T^3} \left(z - \frac{z^2}{2^{5/2}} \right)$$

$$N \approx (2s+1) \frac{V}{\lambda_T^3} \left(z - \frac{z^2}{2^{3/2}} \right)$$

Und damit für die Fugazität in dieser Entwicklung:

$$z = \frac{\lambda_T^3 n}{2s+1} \left(1 + \frac{1}{2^{3/2}} \frac{\lambda_T^3 n}{2s+1} + \dots \right)$$

womit man durch Einsetzen in $\Omega = -PV$ letztlich erhält:

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

Wegen dem geänderten Vorzeichen führt die Fermi-Statistik (gegensätzlich zur Bose-Statistik) zu einer Erhöhung des klassischen Drucks und bewirkt somit (ohne Wechselwirkung) eine effektive Abstoßung der Teilchen. (Dies ist auch sinnvoll, da laut Pauli-Prinzip keine zwei Teilchen im gleichen Zustand sein dürfen)

→ „Abstoßung“, falls sich die Zustände zu nahe kommen.) Für sehr kleine Teilchendichten verhalten sich sowohl Bose- als auch Fermi-Gase wie ein klassisches Gas.

Für das chemische Potential gilt hier:

$$\mu = kT \ln z \approx kT \ln \left(\frac{\lambda_T^3 n}{2s+1} \right) \propto -T \ln T$$

Wärmekapazität

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{3}{2} \left(\frac{\partial(PV)}{\partial T} \right)_{N,V} \approx \begin{cases} Nk \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{E_F} & \text{falls } kT \ll E_F \\ \frac{3}{2} Nk & \text{falls } kT \gg E_F \end{cases}$$

Entropie

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V,\mu} \approx \begin{cases} Nk \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{E_F} & \text{falls } kT \ll E_F \\ \frac{3}{2} Nk \ln \left(\frac{kT}{E_F} \right) & \text{falls } kT \gg E_F \end{cases}$$

3.12 Nichtwechselwirkendes Spin-System

Drehimpuls-Algebra

$$[\hat{S}_\alpha, \hat{S}_\beta] = i\hbar \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{S}_\gamma \quad ; \quad [\hat{S}^2, \hat{S}_\alpha] = 0 \quad ; \quad \hat{S}^2 |s, s_z\rangle = \hbar^2 s(s+1) |s, s_z\rangle \quad \text{mit } s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$$

Hamilton-Operator

$$H = -\vec{\mu} \vec{B} = -g\mu_B \vec{S} \vec{B} \stackrel{e^-}{=} -2\mu_B \vec{S} \vec{B} \stackrel{\vec{B}=B\vec{e}_z}{=} -2\mu_B S_z B$$

Zustandssumme

$$Z = \sum_{S_z^{(1)} = \pm \frac{1}{2}} \sum_{S_z^{(2)} = \pm \frac{1}{2}} \dots \exp \left(\frac{2\mu_B B}{kT} \sum_{i=1}^N S_z^{(i)} \right) = Z_1^N \quad \text{mit } Z_1 = \sum_{S_z = \pm \frac{1}{2}} \exp \left(\frac{2\mu_B B}{kT} S_z \right) = 2 \cosh \left(\frac{\mu_B B}{kT} \right)$$

Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$W = \frac{1}{Z} \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) = \prod_{i=1}^N W^{(i)} \quad \text{mit } W^{(i)} = \frac{1}{Z_1} \exp \left(\frac{2\mu_B B}{kT} S_z^{(i)} \right)$$

Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen Spin hoch („+“) oder Spin runter („-“) hat:

$$W_{\pm} = \frac{\exp(\pm \beta \mu_B B)}{2 \cosh(\beta \mu_B B)}$$

Und damit ergibt sich für den Erwartungswert des Spins:

$$\langle S_i \rangle = \frac{1}{2} (W_+ - W_-) = \frac{1}{2} \tanh \beta \mu_B B$$

Für $B > 0$ und $T \rightarrow 0$ geht $\langle S_i \rangle \rightarrow 1/2$, d.h. die magnetischen Momente richten sich aus.

Freie Energie

$$F(T) = -kT \ln Z = -NkT \ln(2 \cosh \beta \mu_B B)$$

Entropie

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk (\ln(2 \cosh \beta \mu_B B) - \beta \mu_B B \tanh \beta \mu_B B)$$

Wärmekapazität

$$C_B = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B = Nk \frac{(\beta \mu_B B)^2}{\cosh^2(\beta \mu_B B)} \approx Nk \left(\frac{\mu_B B}{kT} \right)^2 \begin{cases} e^{-2\mu_B B/kT} & \text{falls } kT \ll \mu_B B \\ 1 & \text{falls } kT \gg \mu_B B \end{cases}$$

Für tiefe Temperaturen ist sie wegen der Energie-Lücke exponentiell unterdrückt. Für hohe Temperaturen nimmt sie mit $1/T^2$ ab, da das Energiespektrum nach oben beschränkt ist.

Magnetisierung

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B} = N\mu_B \tanh \left(\frac{\mu_B B}{kT} \right) = 2N\mu_B \langle S_i \rangle$$

Magnetische Suszeptibilität

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{N\mu_B^2}{kT} \frac{1}{\cosh^2 \left(\frac{\mu_B B}{kT} \right)} \xrightarrow{B \rightarrow 0} \frac{N\mu_B^2}{kT} \propto \frac{1}{T} \quad (\text{Curie-Gesetz})$$

4 Systeme mit Wechselwirkung und Phasenübergänge**4.1 Virialentwicklung, Van der Waals-Gas**

Klassisches Gas mit WW, verdünnt ($\lambda_T^3 n \ll 1 \rightarrow$ Virialentwicklung)

Hamilton-Funktion

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

Kanonische Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z_N &= \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N} p}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int d^{3N} r \exp(-\beta H) \\ &= \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda_T^3} \int d^{3N} r \exp \left[-\beta \left(\sum_i U(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right) \right] \end{aligned}$$

Großkanonische Zustandssumme

Da $n\lambda_T^3 \ll 1$ ist auch die Fugazität $z = e^{\beta\mu} \ll 1$ (vgl. Virialentwicklung beim Fermi-Gas) und damit:

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N e^{N\beta\mu} = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N z^N = 1 + Z_1 e^{\beta\mu} + Z_2 e^{2\beta\mu} + \dots$$

Großkanonisches Potential

Mit $\ln(1+x) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{x^n}{n}$ kann man die **Kumulanten-Entwicklung** durchführen:

$$\Omega = -kT \ln Z_G = -kT \left[Z_1 e^{\beta\mu} + (Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2) e^{2\beta\mu} + \dots \right]$$

Die klassische Virialentwicklung von PV mit 2. Virialkoeffizient B und 3. Virialkoeffizient C lautet:

$$PV = NkT [1 + B \cdot n + C \cdot n^2 + \dots]$$

Durch Koeffizientenvergleich und wegen $PV = -\Omega$ erhält man (ohne Ein-Teilchen-Potential U):

$$B = -V \cdot \left(\frac{Z_2}{Z_1^2} - \frac{1}{2} \right) \stackrel{U=0}{=} -\frac{1}{2} \int d^3r \left(e^{-\beta V(\vec{r})} - 1 \right)$$

Setzt man nun ein typisches Potential für klassische Teilchen an (kleine Abstände ($r < 2r_0$) starke Anstoßung, große Abstände ($r > 2r_0$) schwache Anziehung), so kann man nähern:

$$e^{-\beta V(r)} - 1 \approx \begin{cases} -1 & \text{falls } r < 2r_0 \\ -\beta V(r) & \text{falls } r > 2r_0 \end{cases}$$

Damit:

$$B \approx \frac{2\pi}{3} (2r_0)^3 + \frac{\beta}{2} \int_{|\vec{r}| > 2r_0} d^3r V(r) = b - \frac{a}{kT} \quad \text{mit } b = \frac{2\pi}{3} (2r_0)^3, \quad a = -\frac{1}{2} \int_{|\vec{r}| > 2r_0} d^3r V(r) > 0$$

Letztlich erhält man hiermit:

Van der Waals-Zustandsgleichung

$$(P + an^2)(V - bN) = NkT$$

Diese Gleichung ist trotz Ihrer Herleitung auch für größere Dichten sinnvoll, d.h. $nb \ll 1$.

Quantenkorrekturen zum 2. Virialkoeffizient

Austauschkorrekturen ($-$ für Bosonen, $+$ für Fermionen):

$$B_a = \mp \frac{\lambda_T^3}{2^{5/2}(2s+1)} \propto \hbar^3$$

Quantenkorrekturen:

$$B_q = \frac{\hbar^2 \beta^3}{24m} \int d^3r (\nabla V(\vec{r}))^2 e^{-\beta V(\vec{r})} \propto \hbar^2$$

Man erkennt, dass beide Korrekturen im klassischen Limes $\hbar \rightarrow 0$ verschwinden.

4.2 Spin-Modelle mit Wechselwirkung

Heisenberg-Modell

Reaktion auf Feld und Wechselwirkung jeweils zwischen zwei Spins möglich:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j - \gamma \sum_i \hat{S}_i \vec{B}, \quad \gamma = g\mu_B$$

Meist nur (gleichstarke) Wechselwirkung mit nächsten Nachbarn:

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \hat{S}_i \hat{S}_j - \gamma \sum_i \hat{S}_i \vec{B}$$

J wird durch die Austausch-Wechselwirkung dominiert (Coulomb-WW. und Pauli-Prinzip). Allgemein:

- $J > 0$: parallele Ausrichtung favorisiert \rightarrow ferromagnetisches Heisenberg-Modell
- $J < 0$: antiparallele Ausrichtung bevorzugt \rightarrow antiferromagnetisches Heisenberg-Modelle

XYZ-Modell

$$H_{XYZ} = - \sum_{\langle ij \rangle} \left(J_x \hat{S}_i^x \hat{S}_j^x + J_y \hat{S}_i^y \hat{S}_j^y + J_z \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z \right) - \gamma \sum_i \hat{S}_i^z \vec{B} \quad , \gamma = g\mu_B$$

Ising-Modell

XYZ-Modell mit $J_x = J_y = 0$, $J_z = J$ und $\vec{B} \parallel z$:

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i^z S_j^z - \gamma B \sum_i S_i^z \quad \text{mit } S_i^z = \pm 1/2$$

4.3 Eindimensionales Ising-Modell

$$H = -\tilde{J} \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1} - \tilde{\gamma} B \sum_i \sigma_i \quad \text{mit } \sigma_i = \pm 1 ; \quad \tilde{J} = J/4, \quad \tilde{\gamma} = \gamma/2$$

Es werden periodische Randbedingungen ($\sigma_{N+1} = \sigma_1$) verwendet, da diese im thermodynamischen Limes vernachlässigbar sind. Hier wird die **Transfermatrix-Methode** benutzt:

Kanonische Zustandssumme

Mit dimensionslosen Konstanten $g = \tilde{J}/kT$ und $h = \tilde{\gamma}B/kT$:

$$Z_N(T, B) = \sum_{\sigma_1 = \pm 1} \sum_{\sigma_2 = \pm 1} \dots \sum_{\sigma_N = \pm 1} e^{-\beta H} \quad \text{mit } \beta H = -g \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1} - h \sum_i \sigma_i$$

$$Z_N(T, B) = \text{Tr} \left(\hat{T}^N \right) \quad \text{mit Transfermatrix } \hat{T} = \begin{pmatrix} e^{g+h} & e^{-g} \\ e^{-g} & e^{g-h} \end{pmatrix}$$

Da sich die Spur durch Diagonalisierung nicht ändert, kann man die Zustandssumme leicht berechnen:

$$Z_N(T, B) = \text{Tr} \left(\hat{T}^N \right) = \lambda_1^N + \lambda_2^N \stackrel{N \rightarrow \infty}{\approx} \lambda_1^N \quad \text{mit Eigenwerten } \lambda_{1/2} = e^g \cosh h \pm e^g \sqrt{\sinh^2 h + e^{-4g}}$$

Freie Energie

$$F(T, B, N) = -kTN \ln \lambda_1 = -kTN \left[g + \ln \left(\cosh h + \sqrt{\sinh^2 h + e^{-4g}} \right) \right]$$

Magnetisierung

$$M(T, B, N) = -\frac{\partial F}{\partial B} = N\tilde{\gamma} \frac{\sinh h}{\sqrt{\sinh^2 h + e^{-4g}}} \stackrel{T=0}{\underset{B \rightarrow 0}{\approx}} \begin{cases} \frac{1}{2}N\gamma & \text{falls } J > 0 \\ 0 & \text{falls } J < 0 \end{cases}$$

Für $T \neq 0$ zeigt sich für $B \rightarrow 0$ keine spontane Magnetisierung. Bei $T = 0$ hingegen kann bei anschließendem $B \rightarrow 0$ eine spontane Ordnung festgestellt werden: Parallele Ausrichtung der Spins ($\uparrow\uparrow\uparrow$) für $J > 0$ (Ferromagnetismus, magnetische Momente $\gamma/2$ der Spins addieren sich) und antiparallele Ausrichtung ($\uparrow\downarrow\downarrow$) für $J < 0$ (Antiferromagnetismus, magnetische Momente heben sich auf).

Suszeptibilität

$$\chi(T, B=0, N) = \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_{B=0} = \frac{N\tilde{\gamma}^2}{kT} e^{2\tilde{J}/kT} \approx \begin{cases} \propto \exp\left(\frac{2\tilde{J}}{kT}\right) & \text{für tiefe } T \\ \frac{N\tilde{\gamma}^2}{kT} \propto \frac{1}{T} & \text{für hohe } T \quad (\text{Curie-Gesetz}) \end{cases}$$

Für $T \rightarrow 0$ weist χ eine wesentliche Singularität auf.

Korrelationsfunktion

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \frac{1}{Z_N} \sum_{\{\sigma_i\}} \sigma_i \sigma_j e^{-\beta H(\{\sigma_i\})} = \frac{1}{Z_N} \text{Tr} \left(\hat{T}^{i-1} \hat{\sigma}_z \hat{T}^{j-i} \hat{\sigma}_z \hat{T}^{N-j+1} \right) \quad \text{mit } \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\stackrel{Diag.}{=} \sum_{l, l'=1}^2 |\langle l | \sigma_z | l' \rangle|^2 \frac{\lambda_l^{N+i-j} \lambda_{l'}^{j-i}}{\lambda_1^N + \lambda_2^N} \xrightarrow[\lambda_1 > \lambda_2]{N \rightarrow \infty} \sum_{l'=1}^2 |\langle 1 | \sigma_z | l' \rangle|^2 \left(\frac{\lambda_{l'}}{\lambda_1} \right)^{j-i} \quad \text{mit } \hat{T} |l\rangle = \lambda_l |l\rangle, \quad l = 1, 2$$

Speziell für $B = 0$ gilt:

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} e^g & e^{-g} \\ e^{-g} & e^g \end{pmatrix}; \quad |1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad |2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}; \quad \lambda_1 = 2 \cosh g, \quad \lambda_2 = 2 \sinh g$$

und damit:

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)^{j-i} = (\tanh g)^{j-1} = e^{-|j-i|/\xi} \cdot (\text{sign } \tilde{J})^{j-i} \quad \text{mit Korrelationslänge } \xi = \left[\ln \coth \left(\frac{\tilde{J}}{kT} \right) \right]^{-1}$$

Die Korrelationen nehmen also exponentiell mit dem Abstand ab. Für tiefe Temperaturen werden sie allerdings immer langreichweitiger. Im Antiferromagnetischen Ising-Modell ($\tilde{J} < 0$) sieht man zudem, dass die Korrelation zwischen benachbarten Spins immer unterschiedliches Vorzeichen hat, da sie sich in diesem Fall tendenziell antiparallel ausrichten möchten, was zu einem alternierenden Vorzeichen bei Variation des Abstands $|j - i|$ führt.

Freie Energie ($B = 0$)

$$F(T, N) = -kTN \ln(e^g + e^{-g}) = -kT \ln \left(2 \cosh \left(\frac{\tilde{J}}{kT} \right) \right)$$

Entropie ($B = 0$)

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = kN \left[\ln \left(2 \cosh \left(\frac{\tilde{J}}{kT} \right) \right) - \frac{\tilde{J}}{kT} \tanh \left(\frac{\tilde{J}}{kT} \right) \right]$$

Wärmekapazität ($B = 0$)

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = Nk \left(\frac{\tilde{J}}{kT} \frac{1}{\cosh(\tilde{J}/kT)} \right)^2 \approx Nk \left(\frac{\tilde{J}}{kT} \right)^2 \begin{cases} 4e^{-2\tilde{J}/kT} & \text{falls } kT \ll \tilde{J} \\ 1 & \text{falls } kT \gg \tilde{J} \end{cases}$$

Das Ergebnis verhält sich bis auf Faktoren wie ein nicht-wechselwirkendes Spin-System für $B = \text{const.}$

4.4 Thermodynamische Potentiale

Thermodyn. Potential	Mechanisch	Magnetisch
Innere Energie	$U = U(S, V)$ $dU = TdS - PdV$	$U = U(S, \vec{M})$ $dU = TdS + \vec{H}d\vec{M}$
(Helmholtzsche) Freie Energie	$F(T, V) = U - TS$ $dF = -SdT - PdV$	$F(T, \vec{M}) = U - TS$ $dF = -SdT + \vec{H}d\vec{M}$
Enthalpie	$H(S, P) = U + PV$ $dH = TdS + VdP$	$H(S, \vec{H}) = U - \vec{H}\vec{M}$ $dH = TdS - \vec{M}d\vec{H}$
Gibbsche Freie Energie = Freie Enthalpie	$G(T, P) = U + PV - TS$ $dG = -SdT + VdP$	$G(T, \vec{H}) = U - \vec{H}\vec{M} - TS$ $dG = -SdT - \vec{M}d\vec{H}$

Hierbei ist \vec{H} das extern anliegende Magnetfeld (intensiv), $\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}$ das gemittelte mikroskopische Feld und die Magnetisierung \vec{M} die zu \vec{H} konjugierte extensive Größe.

4.5 Molekularfeld-Näherung, Phasenübergang

„mean field“ bezeichnet ein gemittelttes Feld, man nimmt an, Fluktuationen sind klein:

$$\sigma_i \sigma_j = \sigma_i \langle \sigma_j \rangle + \sigma_j \langle \sigma_i \rangle - \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle + \underbrace{(\sigma_i - \langle \sigma_i \rangle)(\sigma_j - \langle \sigma_j \rangle)}_{\text{wird vernachlässigt}}$$

$$H_{\text{MF}} = - \sum_i (Jz \langle \sigma \rangle + \gamma H) \sigma_i \quad \text{mit Anzahl nächster Nachbarn der Spins } z$$

Spins sehen effektives Feld: Ein äußeres Feld und ein Feld von anderen Spins:

$$\gamma H_{\text{eff}} = \gamma H + Jz \langle \sigma \rangle$$

Für freie Spins ist bereits $M = N\gamma \tanh(\beta\gamma H_{\text{eff}})$ bekannt und damit erhält man für $\langle \sigma \rangle$:

Selbstkonsistenzgleichung (keine Wechselwirkung)

$$\langle \sigma \rangle = \frac{M}{N\gamma} = \tanh(\beta\gamma H + \beta Jz \langle \sigma \rangle)$$

Kritische Temperatur ($H = 0$)

$$T_C = \frac{Jz}{k}$$

Grafische Lösung der Selbstkonsistenzgleichung ergibt:

$$\begin{cases} \langle \sigma \rangle = 0 \text{ ist einzige Lösung} & \text{falls } T \geq T_C \text{ (paramagnetische, ungeordnete Phase)} \\ \langle \sigma \rangle = \pm \sigma_0 \neq 0 \text{ sind stabile Lösungen} & \text{falls } T < T_C \text{ (spontane Magnetisierung, geordnete Phase)} \end{cases}$$

Man erkennt für $T < T_C$ die **spontane Symmetriebrechung**, da die Magnetisierung nun zwei stabile Lösungen (spontane Magnetisierung) annehmen kann, statt wie für größere Temperaturen nur eine, und dies obwohl die Hamilton-Funktion die Symmetrie $\sigma \rightarrow -\sigma$ für $H = 0$ besitzt. $\langle \sigma \rangle$ ist der Ordnungsparameter dieses Phasenübergangs zweiter Ordnung.

Kritisches Verhalten

Verhalten eines Systems bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung: Erhalten Größen mit nicht analytischem Verhalten und sogenannten kritischen Exponenten in der Nähe des Übergangs ($|T_C - T|/T_C \ll 1$):

$$\langle \sigma \rangle \approx \begin{cases} \left(3 \frac{T_C - T}{T_C}\right)^{1/2} \propto (T_C - T)^{1/2} & \text{falls } T < T_C, \quad H = 0 \\ \left(\frac{3\gamma H}{kT_C}\right)^{1/3} \propto H^{1/3} & \text{falls } T = T_C, \quad H \neq 0 \\ \frac{\gamma H}{k(T - T_C)} \propto (T - T_C)^{-1/2} & \text{falls } T > T_C, \quad T \rightarrow T_C + 0, \quad H \rightarrow 0 \end{cases}$$

Magnetische Suszeptibilität für $T > T_C$:

$$\chi = \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_{H=0} = \frac{N\gamma^2}{k(T - T_C)} \propto (T - T_C)^{-1}$$

Gibbsche Freie Energie

$$G(T, H) = -NkT \ln \{2 \cosh [\beta(\gamma H + zJ \langle \sigma \rangle)]\} + \frac{z}{2} NJ \langle \sigma \rangle^2$$

Freie Energie

$$F(T, M) = NkT \left[-\ln 2 + \frac{1}{2} \ln(1 - \langle \sigma \rangle^2) + \frac{1}{2} \langle \sigma \rangle \ln \left(\frac{1 + \langle \sigma \rangle}{1 - \langle \sigma \rangle} \right) \right] - \frac{1}{2} NkT_C \langle \sigma \rangle^2$$

Wärmekapazität

$$C_H = T \left(\frac{\partial^2 G(T, H)}{\partial T^2} \right)_H = \begin{cases} 0 & \text{falls } T > T_C \\ \approx \frac{3}{2} Nk & \text{falls } T < T_C, \quad T \rightarrow T_C \end{cases}$$

Bragg-Williams-Näherung

In dieser Näherung geht man davon aus, dass die Spins untereinander unkorreliert sind, sodass man nähern kann:

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle \approx \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle$$

Wenn jetzt im Gleichgewicht alle Erwartungswerte $\langle \sigma_i \rangle = \langle \sigma \rangle$ gleich sind, erhält man:

$$E_{\text{BW}} = \langle H \rangle = -\frac{1}{2} N z J \langle \sigma \rangle^2 - \gamma N H \langle \sigma \rangle$$

Können $\langle \sigma \rangle$ ausdrücken durch Anzahl Up-Spins N_+ und Anzahl Down-Spins N_- :

$$\langle \sigma \rangle = \frac{N_+ - N_-}{N}$$

Für die Zustandssumme des Systems bedeutet dies:

$$Z_{\text{BW}}(T, H) = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta E_{\text{BW}}} = \sum_{\langle \sigma \rangle} Z(\langle \sigma \rangle) = \sum_{\langle \sigma \rangle} e^{-\beta E_{\text{BW}}(\langle \sigma \rangle)} \cdot A_{\langle \sigma \rangle}$$

$$\text{mit } A_{\langle \sigma \rangle} = \sum_{\{\sigma_i\} \text{ mit } \langle \sigma \rangle} 1 = \frac{N!}{(N_+)!(N_-)!} = \frac{N!}{(N(1 + \langle \sigma \rangle)/2)!(N(1 - \langle \sigma \rangle)/2)!}$$

Das Freie-Energie-Funktional mit Ordnungsparameter $\langle \sigma \rangle$ lautet dann:

$$\mathcal{F}(T, H, \langle \sigma \rangle) = -kT \ln Z(\langle \sigma \rangle) = E_{\text{BW}}(\langle \sigma \rangle) - kT \ln A_{\langle \sigma \rangle}$$

Wegen $Z = \sum_{\langle \sigma \rangle} e^{-\beta \mathcal{F}(T, H, \langle \sigma \rangle)}$ erhält man den führenden Beitrag durch Bestimmen des Minimums von \mathcal{F} bzgl. $\langle \sigma \rangle$. Dies führt wieder zur gleichen Selbstkonsistenzgleichung:

$$\langle \sigma \rangle = \tanh \beta(\gamma H + zJ \langle \sigma \rangle)$$

Durch Einsetzen der Stelle des Minimums $\langle \sigma \rangle_0$ erhält man die thermodynamischen Potentiale:

$$G(T, H) = \mathcal{F}(T, H, \langle \sigma \rangle_0(T, H)) \quad ; \quad F(T, M) = \mathcal{F}(T, H, \langle \sigma \rangle_0) + MH$$

4.6 (Ginzburg-)Landau-Theorie der Phasenübergänge

Ebenfalls eine „mean field“ Theorie, d.h. mit gemittelten Wechselwirkungen. Sie ist lokal, da nur in der Umgebung des Phasenübergangs. Sie ist phänomenologisch, da sie nicht Ursachen untersucht, sondern nur aufgrund allgemeiner Überlegungen den Phasenübergang modelliert.

Ordnungsparameter

(Abstrakte) Größe (im Allgemeinen ein Tensor), der den Phasenübergang beschreibt. Für die höhersymmetrische Phase (z.B. $T > T_C$ bei Spins) ist der Ordnungsparameter $\phi(\vec{r}) = 0$. Für die tiefersymmetrische Phase hingegen ungleich null. Da aber nur die Nähe des Übergangs betrachtet wird, ist ϕ klein.

Zustandssumme

Betrachten meist externes Feld $h(\vec{r})$ konjugiert zu ϕ :

$$Z = \int D\phi(\vec{r}) e^{-\beta\mathcal{F}(\phi(\vec{r}), h(\vec{r}))} \stackrel{h=\text{const.}}{=} e^{-\beta G(T, h)}$$

Freie Energie-Funktional

wird konstruiert über allgemeine Überlegungen:

- Translations- und Rotationssymmetrie
- Interne Symmetrien (z.B. Rotationsinvarianz von ϕ oder Invarianz unter $\phi \rightarrow -\phi$)
- Lokalität: $\mathcal{F}(\phi(\vec{r}), h(\vec{r})) = \int d^d r f(\phi(\vec{r}), \nabla\phi(\vec{r}), \dots, h(\vec{r}))$ mit Freie Energie-Funktionaldichte f .
- Konstante Beiträge zu \mathcal{F} bzw. f können vernachlässigt werden, da für Phasenübergang nicht relevant.

Da ϕ in der Nähe des Übergangs sehr klein ist, kann man \mathcal{F} (unter Berücksichtigung von Symmetrien) entwickeln:

$$\mathcal{F} \approx \int d^d r \left[\frac{t}{2} \phi^2(\vec{r}) + b\phi^4(\vec{r}) + \frac{1}{2} K (\nabla\phi(\vec{r}))^2 - h(\vec{r})\phi(\vec{r}) \right] \quad \text{mit } t = a(T - T_C) ; \quad a, b, K = \text{const.}$$

Betrachten jetzt $h(\vec{r}) = h = \text{const.}$.

Spontane Symmetriebrechung

Um hiermit die Zustandssumme näherungsweise zu bestimmen, benutzen wir die Sattelpunktmethode, sodass wir das globale Minimum von \mathcal{F} bzgl. ϕ brauchen.

$$\left. \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \phi} \right|_{\phi=\phi_0} = 0, \quad \mathcal{F} \text{ minimal} \Rightarrow Z(T, h) \approx e^{-\beta \mathcal{F}(\phi_0, T, h)}$$

Für das Minimum gilt außerdem $\phi(\vec{r}) = \phi_0 = \text{const.}$, da räumliche Fluktuationen zu einer Erhöhung von \mathcal{F} führen würden. Für die höhersymmetrische Phase (meistens $T > T_C$) ergibt sich das Minimum (nach Definition) bei $\phi = 0$. Für die tiefersymmetrische Phase hingegen für $\phi \neq 0$. Hier kam es also zu einer Aufhebung der Symmetrie, welche aus der Hamilton-Funktion nicht ersichtlich ist. Dies nennt man spontane Symmetriebrechung.

Für $h = 0$ erhält man:

$$\phi_0 = \begin{cases} 0 & \text{falls } T > T_C \\ \pm \sqrt{\frac{a(T_C - T)}{4b}} \propto (T_C - T)^\beta & \text{falls } T < T_C \quad \text{mit } \beta = 1/2 \text{ in der MF-Theorie} \end{cases}$$

Für $h \neq 0$ erhält man bei $T = T_C$:

$$\phi_0 = \left(\frac{h}{4b} \right)^{1/3} \propto h^{1/\delta} \quad \text{mit } \delta = 3 \text{ in der MF-Theorie}$$

Suszeptibilität

$$\chi = \left. \frac{\partial \phi_0}{\partial h} \right|_{h=0} = \begin{cases} \frac{1}{a(T - T_C)} & \text{falls } T > T_C \\ \frac{1}{2a(T_C - T)} & \text{falls } T < T_C \end{cases} \propto |T_C - T|^{-\gamma} \quad \text{mit } \gamma = 1 \text{ in der MF-Theorie}$$

Wärmekapazität

Für $h = 0$ gilt (mit Beitrag C_N , der nichts mit Phasenübergang zu tun hat):

$$C_h = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \approx -T \frac{\partial^2 \mathcal{F}(\phi_0, T, h = 0)}{\partial T^2} = \begin{cases} C_N & \text{falls } T > T_C \\ C_N + \frac{Va^2}{8b} T & \text{falls } T < T_C \end{cases}$$

$$\propto |T - T_C|^{-\alpha} \quad \text{mit } \alpha = 0 \text{ in der MF-Theorie}$$

C_h ist unstetig bei $T = T_C$, was typisch für einen Phasenübergang 2. Ordnung ist (zweite Ableitung von G unstetig).

Ordnung des Phasenübergangs

Phasenübergang hat Ordnung n , wenn alle Ableitung der Ordnung höchstens $n - 1$ der freien Enthalpie $G = \mathcal{F}_{\min}$ nach seinen natürlichen Variablen (hier T, h , könnte aber auch T, P sein) stetig sind, jedoch mindestens eine n -te Ableitung von G am Phasenübergang eine Unstetigkeit aufweist.

Da G über den Ordnungsparameter ϕ_0 am Phasenübergang beschrieben werden kann, kann auch folgendes untersucht werden:

- 1. Ordnung: Ordnungsparameter unstetig bei der kritischen Temperatur
- 2. Ordnung: Ordnungsparameter stetig bei der kritischen Temperatur

4.7 Korrelationen und Fluktuationen

Werden sehen, dass Korrelationsfunktion G und Suszeptibilität χ eng zusammenhängen.

Betrachten nun ein schwaches, inhomogenes Feld $h(\vec{r})$, sodass $\phi(\vec{r})$ nun ebenfalls nicht mehr konstant sein kann. Da h schwach können wir ϕ jedoch linearisieren, und somit Korrekturen erster Ordnung bestimmen (mit Euler-Lagrange-Gleichung(EL) für f):

$$\phi(\vec{r}) = \phi_0 + \delta\phi(\vec{r}) \stackrel{\text{EL}}{=} K \nabla^2 \delta\phi(\vec{r}) + h(\vec{r})$$

Um dies zu lösen, wird die Fourier-Transformierte im \vec{q} -Raum gebildet.

Suszeptibilität

(χ_0 bezeichnet die oben berechnete Suszeptibilität bei $h = \text{const.}$)

$$\chi_q = \frac{\partial \phi_q}{\partial h_q} = \frac{\chi_0}{1 + \xi^2 q^2} \quad \text{mit Korrelationslänge } \xi = \begin{cases} \sqrt{\frac{K}{a(T - T_C)}} & \text{falls } T > T_C \\ \sqrt{\frac{K}{2a(T_C - T)}} & \text{falls } T < T_C \end{cases}$$

Im Allgemeinen gilt $\xi \propto |T - T_C|^{-\nu}$ mit $\nu = 1/2$ in der MF-Theorie.

Im Ortsraum erhält man bei Rücktransformation (d ist Anzahl Dimensionen):

$$\chi(\vec{r}) = \frac{1}{K} r^{2-d} \cdot Y\left(\frac{r}{\xi}\right) \quad \text{mit } Y(x) \propto \begin{cases} 1 & \text{falls } x \ll 1 \\ x^{(d-3)/2} e^{-x} & \text{falls } x \gg 1 \end{cases}$$

Allgemein: $\chi_q \propto q^{-(2-\eta)}$ und $\chi(r) \propto r^{-(d-2+\eta)}$ mit $\eta = 0$ in der MF-Theorie.

Korrelationsfunktion

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \delta\phi(\vec{r}) \delta\phi(\vec{r}') \rangle = kT \cdot \chi(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{\beta} \frac{\delta \langle \phi(\vec{r}) \rangle}{\delta h(\vec{r}')}$$

Da dieser einfache Zusammenhang besteht, kann nun die Korrelation näher untersucht werden:

Gültigkeitsbereich der MF-Näherung: Ginzburg-Kriterium

Betrachten $T < T_C$ und untersuchen die Stärke der Fluktuationen von ϕ in einem Volumen $V_\xi \propto \xi^d$:

$$\delta\phi_\xi = \frac{1}{V_\xi} \int_{V_\xi} \delta\phi(r) d^d r \Rightarrow \langle \delta\phi_\xi^2 \rangle \propto \frac{1}{V_\xi} \int_{V_\xi} d^d r G(r) \propto \frac{\xi^{2-d}}{\beta K}$$

Damit ergibt sich für die relativen Fluktuationen:

$$\frac{\langle \delta\phi_\xi^2 \rangle}{\langle \phi \rangle^2} \propto \left| \frac{T - T_C}{T_C} \right|^{d/2-2} \xrightarrow{T \rightarrow T_C} \begin{cases} 0 & \text{falls } d > 4 \\ \infty & \text{falls } d < 4 \end{cases}$$

In $d > 4$ Dimensionen beschreibt die Molekularfeld-Theorie den Übergang richtig. Für $d < 4$ Dimensionen werden allerdings Fluktuationen in der Nähe des Übergangs wichtig, die von der MF-Theorie nicht erfasst werden. Dies ist nach dem **Ginzburg-Kriterium** der Fall für:

$$\left| \frac{T - T_C}{T_C} \right| < \left[\left(\frac{aT_C}{K} \right)^{d/2} \frac{kb}{a^2 T_C} \right]^{2/(4-d)} =: \tau_G$$

4.8 Skalenverhalten: Scaling

MF-Theorie:

$$\frac{G}{V} = \begin{cases} -\frac{t^2}{b} & \text{falls } h = 0, \quad t = T - T_C < 0 \\ -\frac{h^{4/3}}{b^{1/3}} & \text{falls } h \neq 0, \quad t = 0 \end{cases}$$

Skalenhypothese

Definiere universelle Exponenten α, Δ :

$$\frac{1}{V} G(t, h) = t^{2-\alpha} g\left(\frac{h}{t^\Delta}\right) \quad \text{mit } g(x) \approx \begin{cases} -\frac{1}{b} & \text{falls } x \rightarrow 0 \\ -\frac{1}{b^{1/3}} x^{4/3} & \text{falls } x \rightarrow \infty \end{cases}$$

In der MF-Theorie: $\alpha = 0$ und $\Delta = 3/2$.

Hatten bereits kritische Exponenten gesehen, Vergleich liefert:

$$\langle \phi \rangle = -\frac{1}{V} \frac{\partial G}{\partial h} = t^{2-\alpha-\Delta} g'(h/t^\Delta) \Rightarrow \langle \phi \rangle_{h=0} \propto t^{2-\alpha-\Delta} \stackrel{!}{=} t^\beta \Rightarrow \beta = 2 - \alpha - \Delta$$

Und analog (sowie für ν, η usw.):

$$\delta = \frac{\Delta}{2 - \alpha - \Delta} \quad ; \quad \gamma = 2\Delta + \alpha - 2$$

Alle kritischen lassen sich auf die universellen Exponenten α und Δ zurückführen.

5 Vielteilchensysteme und zweite Quantisierung

5.1 Identische Teilchen in der Quantenmechanik

N Teilchen mit Koordinaten r_1, \dots, r_N , Wellenfunktion $\psi(r_1, \dots, r_N)$

Hamilton-Funktion

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2}_{\text{kin. Energie}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N V(r_i)}_{\text{Ein-Körper-Potential}} + \underbrace{\sum_{i < j} U(r_i - r_j)}_{\text{Zwei-Teilchen-Potential}}$$

Austausch-Operator bzw. Paritäts-Operator

$$P_{ij}\psi(\dots, r_i, \dots, r_j, \dots) = \psi(\dots, r_j, \dots, r_i, \dots)$$

$$\text{Eigenwert } P_{ij} = \begin{cases} +1 & \text{falls } \psi \text{ Wellenfunktion eines Bosons} \\ -1 & \text{falls } \psi \text{ Wellenfunktion eines Fermions} \end{cases}$$

Betrachten im Folgenden eine vollständige orthonormale Basis von Ein-Teilchen-Zuständen ϕ_1, ϕ_2, \dots

5.2 Wellenfunktion eines N -Teilchen-Systems**Bosonen**

$$\psi(r_1, \dots, r_N) = \mathcal{N}^2 \sum_{\{\text{Perm. } k\}} \phi_{k_1}(r_1) \dots \phi_{k_n}$$

Normierung ergibt mit n_i Teilchen in Zustand k_i :

$$\mathcal{N} = \sqrt{\frac{n_1! n_2! \dots}{N!}}$$

Fermionen

$$\psi(r_1, \dots, r_N) = \mathcal{N} \sum_{\{\text{Perm. } k\}} (-1)^{|k|} \phi_{k_1}(r_1) \dots \phi_{k_n} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \phi_{l_1}(r_1) & \dots & \phi_{l_1}(r_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_{l_N}(r_1) & \dots & \phi_{l_N}(r_N) \end{pmatrix}$$

wobei $|k|$ die Fehlstandsanzahl der Permutation bezeichnet (Anzahl elementarer Vertauschungen).

Besetzungszahldarstellung

Haben n_i Teilchen in Zustand ϕ_i , benennen Zustände entsprechend: $|n_1, n_2, \dots\rangle$, Grundzustand: $|0\rangle$

- Erzeugungs-Operator/Aufsteige-Operator: C_i^\dagger erzeugt ein Teilchen in Zustand i
- Vernichtungs-Operator/Absteige-Operator: C_i entfernt ein Teilchen aus Zustand i

$$C_i |\dots, n_i, \dots\rangle := \sqrt{n_i} |\dots, n_i - 1, \dots\rangle \quad ; \quad C_i^\dagger |\dots, n_i, \dots\rangle := \sqrt{n_i + 1} |\dots, n_i + 1, \dots\rangle$$

Erhalten Besetzungszahl-Operator $C_i^\dagger C_i$: Gibt Anzahl Teilchen im Zustand i an:

$$C_i^\dagger C_i |\dots, n_i, \dots\rangle = n_i |\dots, n_i, \dots\rangle$$

Bosonische Kommutator-Relationen

$$[C_i, C_j^\dagger] = \delta_{ij} \quad ; \quad [C_i, C_j] = [C_i^\dagger, C_j^\dagger] = 0$$

Erinnerung: $[A, B] = AB - BA$

Fermionische Antikommutator-Relationen

Für Fermionen gilt wegen des Pauli-Prinzips: $C_i^2 = 0$ und weiter die Relationen:

$$\{C_i, C_j^\dagger\} = \delta_{ij} \quad ; \quad \{C_i, C_j\} = \{C_i^\dagger, C_j^\dagger\} = 0$$

Erinnerung: $\{A, B\} = AB + BA$

5.3 Ein-Teilchen-Operatoren

$$\hat{A} = \sum_{i=1}^N A(r_i) \quad ; \quad \text{Matrix-Element } A_{lm} = \langle \phi_l | A | \phi_m \rangle \quad ; \quad \hat{A} | \phi_m \rangle = \sum_l | \phi_l \rangle A_{lm}$$

Können \hat{A} über Erzeugungs- und Vernichtungs-Operator darstellen:

$$\hat{A} = \sum_{pq} A_{pq} C_p^\dagger C_q$$

5.4 Zwei-Teilchen-Operatoren

$$\hat{A}(r_1, r_2) = U(|r_1 - r_2|) \quad ; \quad A_{lmpq} := \int d^d r_1 d^d r_2 \phi_l^*(r_1) \phi_m^*(r_2) A(r_1, r_2) \phi_p(r_2) \phi_q(r_1)$$

Wieder kann \hat{A} durch Auf- und Absteige-Operatoren ausgedrückt werden:

$$\hat{A} = \frac{1}{2} \sum_{lmpq} A_{lmpq} C_l^\dagger C_m^\dagger C_p C_q$$

5.5 Basis-Transformationen

$$|\rho_\alpha\rangle = \sum_l U_{l\alpha} |\phi_l\rangle \quad \text{mit unitärer Matrix } U \quad (U^\dagger U = U U^\dagger = \mathbb{1}) \quad ; \quad U_{m\alpha} = \langle \phi_m | \rho_\alpha \rangle$$

Unitäre Transformationen von C^\dagger, C erhalten die Kommutator-Relationen.

5.6 Anzahlerhaltende quadratische Hamilton-Funktionen

$$H = \sum_{ij} H_{ij} a_i^\dagger a_j$$

Wollen H diagonalisieren, also $(U^\dagger H U)_{ij} = \epsilon_i \delta_{ij}$ und führen daher neue Operatoren ein:

$$\alpha_l^\dagger = \sum_i U_{il} a_i^\dagger \quad \Rightarrow \quad a_j = \sum_l U_{jl} \alpha_l \quad ; \quad a_j^\dagger = \sum_l U_{lj}^\dagger \alpha_l^\dagger$$

Damit folgt:

$$H = \sum_l \epsilon_l \alpha_l^\dagger \alpha_l$$

Der Hamiltonian summiert nun also über alle Zustände l und multipliziert die Energie eines Zustands ϵ_l jeweils mit der Anzahl Teilchen in diesem Zustand.

5.7 Bogoliubov Transformation (hier für Bosonen)

$$H = \epsilon(C_1^\dagger C_1 + C_2^\dagger C_2) + \Lambda(C_1^\dagger C_2^\dagger + C_2 C_1) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} C_1^\dagger & C_2 & C_2^\dagger & C_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon & \Lambda & 0 & 0 \\ \Lambda & \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon & \Lambda \\ 0 & 0 & \Lambda & \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2^\dagger \\ C_2 \\ C_1^\dagger \end{pmatrix}$$

Wollen wieder H in diagonalisierte Form bringen und führen die Bogoliubov Transformation durch:

$$C_1^\dagger = u d_1^\dagger + v d_2 \quad ; \quad C_2^\dagger = u d_2^\dagger + v d_1$$

Damit d_1 und d_2 ebenfalls die Bosonischen Kommutator-Relationen erfüllen, muss gelten:

$$|u|^2 - |v|^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad u = \cosh \theta \quad , \quad v = \sinh \theta$$

Damit H tatsächlich Diagonalgestalt bekommt, muss folgende Bedingung erfüllt sein:

$$\tanh 2\theta = -\frac{\Lambda}{\epsilon}$$

Man sieht, dass $\epsilon > \Lambda$ gelten muss, um ein stabiles Gleichgewicht zu erhalten. Es folgt:

$$H = \tilde{\epsilon}(d_1^\dagger d_1 + d_2^\dagger d_2) + \text{const.} \quad \text{mit Eigenwert } \tilde{\epsilon} = \sqrt{\epsilon^2 - \Lambda^2}$$

5.8 Suprafluidität

Ein Suprafluid ist ein Stoff, bei dem sich alle Teilchen im Grundzustand befinden. Reibung kann nur entstehen, wenn ein Teilchen aus dem Grundzustand angeregt wird. Sei M die Masse, \vec{v} die Geschwindigkeit eines Suprafluid-Teilchens. Bei Anregung muss die Energie $\epsilon(\vec{k})$ aufgebracht werden, der Impuls $\hbar\vec{k}$ wird (bspw. als Phonon) zusätzlich frei. Hierbei verringert sich die Geschwindigkeit des Suprafluid-Teilchens auf $\vec{v} - \Delta\vec{v}$ nach der Anregung.

Landau Argument

- Impulserhaltung: $M\vec{v} = M(\vec{v} - \Delta\vec{v}) + \hbar\vec{k} \Leftrightarrow M\delta\vec{v} = \hbar\vec{k}$
- Energieerhaltung: $\frac{1}{2}M\vec{v}^2 = \frac{1}{2}M(\vec{v} - \Delta\vec{v})^2 + \epsilon(\vec{k})$

Hiermit folgt für das Anregungsspektrum:

$$\epsilon(\vec{k}) = \hbar\vec{k}\vec{v}$$

Ist nun allerdings die vorhandene Energie $\hbar\vec{k}\vec{v}$ kleiner als die benötigte Energie $\epsilon(\vec{k})$ zur Anregung, ist diese nicht möglich und die Teilchen verbleiben im Grundzustand: Somit gibt es auch keine Reibung! Es macht daher Sinn, eine kritische Geschwindigkeit v_c für die Teilchen einzuführen, unter der Suprafluidität beobachtet werden kann:

$$v_c = \frac{1}{\hbar} \min_k \frac{\epsilon(k)}{k}$$

Man erkennt, dass bei $\epsilon \propto k^2$ folgt, dass $v_c = 0$, in solchen Fällen also keine Suprafluidität auftritt. Betrachtet man jedoch nur freie Teilchen ohne Wechselwirkung, so gilt gerade $\epsilon(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$ und damit ist nach diesem Modell keine Suprafluidität möglich.

Modell für schwach wechselwirkende Bosonen

$$H = H_{\text{kin}} + H_{\text{int}} \quad ; \quad H_{\text{kin}} = \sum_k \frac{\hbar^2 k^2}{2m} C_k^\dagger C_k \quad ; \quad H_{\text{int}} = \frac{U}{2} \sum_{ij} \delta(r_i - r_j)$$

Wir können den Wechselwirkungs-Teil (interaction) auch durch Summierung über Impulse schreiben:

$$H_{\text{int}} = \sum_{k_1+k_2=k_3+k_4} C_{k_1}^\dagger C_{k_2}^\dagger C_{k_3} C_{k_4}$$

Da Teilchen mit Impulsen k_3 und k_4 vernichtet werden, und mit k_1 und k_2 erzeugt, drückt die Bedingung der Summe gerade die Einschränkung der Impulserhaltung aus.

Betrachten jetzt Teilchen im Grundzustand $N_0 = \langle C_0^\dagger C_0 \rangle \approx N$ für tiefe Temperaturen. Da N groß und die Fluktuationen klein sind, gilt ungefähr $C_0^\dagger C_0 |\phi\rangle = N_0 |\phi\rangle$ und $C_0^\dagger \approx \sqrt{N_0}$, $C_0 \approx \sqrt{N_0}$.

Wir können daher H_{int} in Exponenten von N_0 entwickeln:

$$H_{\text{int}} = \underbrace{\frac{U}{2V} N_0^2}_{k_1=k_2=k_3=k_4=0} + \frac{UN_0}{2V} \sum_{k \neq 0} \left[\underbrace{C_k C_{-k}}_{k_1=k_2=0} + \underbrace{C_k^\dagger C_{-k}^\dagger}_{k_3=k_4=0} + 4C_k^\dagger C_k \right] + \underbrace{\dots}_{\text{kleinere Ordnungen in } N_0}$$

und in diese Entwicklung die Gesamtanzahl Teilchen N substituieren:

$$N = N_0 + \sum_{k \neq 0} C_k^\dagger C_k$$

Hierbei werden Terme in quadratischer Ordnung von $C_k^\dagger C_k$ für $k \neq 0$ vernachlässigt, da diese klein sind:

$$H_{\text{int}} = \frac{UN^2}{2V} + \frac{UN}{2V} \sum_{k \neq 0} \left[C_k C_{-k} + C_k^\dagger C_{-k}^\dagger + C_k^\dagger C_k + C_{-k}^\dagger C_{-k} \right]$$

Dies hat die passende Form, um die Bogoliubov-Transformation durchzuführen. Man erhält:

$$\tilde{\epsilon}(k) = \sqrt{\epsilon^2 - \Lambda^2} \quad \text{mit } \epsilon = \frac{1}{2} \left(\frac{UN}{V} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) \quad , \quad \Lambda = \frac{UN}{2V}$$

Mit Teilchenzahldichte $\rho = N/V$ erhält man somit das Anregungsspektrum:

$$\tilde{\epsilon}(k) = \frac{1}{2} \sqrt{\left(U\rho - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right)^2 - (U\rho)^2}$$

Für kleine k kann man das Spektrum nähern und erhält für die kritische Geschwindigkeit:

$$\tilde{\epsilon}(k) = \frac{1}{2} \hbar k \sqrt{\frac{U\rho}{m}} \quad \Rightarrow \quad v_c = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{U\rho}{m}}$$

Hier ist nun also Suprafluidität für Partikelgeschwindigkeiten $v < v_c$ möglich. Da dies für wechselwirkungsfreie Teilchen nicht der Fall war, müssen Wechselwirkungen entscheidend sein für Suprafluidität.

6 Stochastische Prozesse und Transporttheorie

6.1 Stochastische Prozesse

Definitionen

- stochastische, zeitabhängige Variable $X(t)$ mit kontinuierlichen Werten $\{x\}$ oder diskreten $\{x_1, x_2, \dots\}$
- Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(x_1, t_1) = \rho_1(x_1, t_1) = \langle \delta(X(t_1) - x_1) \rangle$ bzw. $\delta_{X(t_1), x_1}$ (diskrete Werte)
- gemeinsame Wahrscheinlichkeitsdichte: Wahrscheinlichkeit, dass mehrere Ereignisse eintreten

$$\rho_n(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) = \langle \delta(X(t_1) - x_1) \cdot \dots \cdot \delta(X(t_n) - x_n) \rangle$$

- Bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte: Wahrscheinlichkeit, dass Ereignisse unter einer gegebenen Voraussetzung (bzw. „Bedingung“) eintreten

$$\rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_2, t_2) = \langle \delta(X(t_2) - x_2) \rangle |_{X(t_1)=x_1} = \frac{\rho_2(x_1, t_1; x_2, t_2)}{\rho_1(x_1, t_1)}$$

$$\begin{aligned} \rho_{k|n}(\underbrace{x_1, t_1; \dots; x_k, t_k}_{\text{Voraussetzung}} | \underbrace{x_{k+1}, t_{k+1}; \dots; x_{k+n}, t_{k+n}}_{\text{Ereignisse}}) &= \frac{\rho_{k+n}(x_1, t_1; \dots; x_{k+n}, t_{k+n})}{\rho_k(x_1, t_1; \dots; x_k, t_k)} \\ &= \langle \delta(X(t_{k+1}) - x_{k+1}) \dots \delta(X(t_{k+n}) - x_{k+n}) \rangle |_{X(t_1)=x_1, \dots, X(t_k)=x_k} \end{aligned}$$

- Für mehrere stochastische Variablen $X^{(1)}, X^{(2)}, \dots, X^{(n)}$ definiert man analog:

$$\rho_1(x_1^{(1)}, x_1^{(2)}, \dots, x_1^{(n)}, t_1) = \langle \delta(X^{(1)}(t_1) - x_1^{(1)}) \dots \delta(X^{(n)}(t_1) - x_1^{(n)}) \rangle \quad \text{usw.}$$

- Zeitabhängige Momente:

$$\langle X(t_1)X(t_2) \dots X(t_n) \rangle = \int dx_1 \dots dx_n x_1 \dots x_n \rho_n(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n)$$

- Stationäre Prozesse („Zeittranslationsinvarianz“):

$$\begin{aligned} \rho_n(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) &= \rho_n(x_1, t_1 + \tau; \dots; x_n, t_n + \tau) \quad \text{für } \tau \text{ beliebig} \\ \Rightarrow \rho_1(x_1, t_1) &= \rho_1(x_1) \quad ; \quad \rho_2(x_1, t_1; x_2, t_2) = \rho_2(x_1, t_1 - t_2; x_2, 0) \quad \text{usw.} \end{aligned}$$

Eigenschaften

- Positivität: $\rho_n(\dots) \geq 0$
- Normierung: $\int dx_1 \rho_1(x_1, t_1) = 1$ usw.
- Reduktion: $\int dx_n \rho_n(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) = \rho_{n-1}(x_1, t_1; \dots; x_{n-1}, t_{n-1})$
- Bei gleichen Zeiten: $\rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_2, t_1) = \delta(x_1 - x_2)$
- Weitere Folgerungen: $\int dx_2 \rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_2, t_2) = 1$ und $\int dx_1 \rho_1(x_1, t_1) \rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_2, t_2) = \rho_1(x_2, t_2)$

6.2 Klassifizierung von stochastischen Prozessen

Im Folgenden sei $t_1 < t_2 < \dots < t_n$, die Ereignisse also zeitlich geordnet.

Rein zufälliger Prozess

Wahrscheinlichkeit unabhängig von früheren Ereignissen: kein Gedächtnis.

$$\rho_{n-1|1}(\underbrace{x_1, t_1; \dots; x_{n-1}, t_{n-1}}_{\text{Frühere Ereignisse}} | x_n, t_n) = \rho_1(x_n, t_n)$$

Markov-Prozess

Wahrscheinlichkeit nur von letztem vergangenen Ereignis abhängig, was davor war ist egal: kurzes Gedächtnis, nur über die unmittelbare Vergangenheit

$$\rho_{n-1|1}(x_1, t_1; \dots; x_{n-1}, t_{n-1} | x_n, t_n) = \rho_{1|1}(\underbrace{x_{n-1}, t_{n-1}}_{\text{letztes Ereignis}} | x_n, t_n)$$

Bei diskreten Zeitschritten Δt (Markov-Kette) ist das Gedächtnis ein Schritt lang, d.h. zum Zeitpunkt t_n spielt nur das Ereignis zum Zeitpunkt $t_{n-1} = t_n - \Delta t$ eine Rolle.

Allgemeine Prozesse

können auch längeres Gedächtnis haben

6.3 Master-Gleichung, Markov-Prozesse

Im Folgenden werden nur Markov-Prozesse betrachtet.

Chapman-Kolmogorov-Gleichung

$$\rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_3, t_3) = \int dx_2 \rho_{1|1}(x_1, t_1 | x_2, t_2) \rho_{1|1}(x_2, t_2 | x_3, t_3)$$

Master-Gleichung

Übergangsrate $W_t(x_1, x_2)$ von $x_1 \rightarrow x_2$ zum Zeitpunkt t : Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeitintervall.

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) = \int dx' \underbrace{[\rho(x', t) W_t(x', x)]}_{(1)} - \underbrace{[\rho(x, t) W_t(x, x')]}_{(2)}$$

- (1) Zunahme der (Aufenthalts-)Wahrscheinlichkeit durch Übergänge von $x' \rightarrow x$
- (2) Abnahme selbiger durch Übergänge $x \rightarrow x'$

Beispiel: Hüpfen auf einem Gitter (1D)

Übergangsrate $W_t(j, j') = \Gamma_l \delta_{j', j-1} + \Gamma_r \delta_{j', j+1}$ und Anfangszustand $t = 0$: $\rho(j, 0) = \delta_{j,0}$
Mit der Master-Gleichung (und durch Fourier-Transformation) erhält man:

$$\rho(j, t) = \int \frac{dk}{2\pi} e^{-ikj} \exp [(\Gamma_r(e^{ik} - 1) + \Gamma_l(e^{-ik} - 1)) t]$$

Für lange Zeiten ($\Gamma_r t, \Gamma_l t \gg 1$) ergibt dies näherungsweise eine Gaußverteilung:

$$\rho(j, t) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi(\Gamma_r + \Gamma_l)t}} \exp \left[-\frac{(j - (\Gamma_r - \Gamma_l)t)^2}{2(\Gamma_r + \Gamma_l)t} \right]$$

mit Mittelwert $\langle j(t) \rangle = (\Gamma_r - \Gamma_l)t$ und Varianz $\langle j^2(t) \rangle - \langle j(t) \rangle^2 = (\Gamma_r + \Gamma_l)t$.
Für kurze Zeiten erhält man hingegen ($\Gamma_r t, \Gamma_l t \ll 1$) ein lineares Verhalten:

$$\rho(j, t) \approx [1 - (\Gamma_r + \Gamma_l)t] \delta_{j,0} + \Gamma_r t \delta_{j,1} + \Gamma_l t \delta_{j,-1}$$

Beispiel: Atome im Strahlungsfeld

Betrachten wechselwirkungsfreie Atome mit Wellenfunktionen $H_0 |n\rangle = E |n\rangle$, die durch Strahlung angeregt werden können (Absorption $\omega > 0$ und Emission $\omega < 0$).

Übergänge zwischen Zuständen werden beschrieben durch ($H = H_0 + H_1$):

$$H_1 = \int d\omega V(\omega) e^{-i\omega t}$$

Fermis Goldene Regel besagt:

$$W_{n \rightarrow n'} = \frac{2\pi}{\hbar} \int d\omega |\langle n' | V(\omega) | n \rangle|^2 \delta(E_{n'} - E_n - \hbar\omega)$$

Wenn jeder Übergang mit jedem Übergang im Gleichgewicht ist, d.h. gleich viele Zustände von $n \rightarrow n'$ übergehen, wie von $n' \rightarrow n$, spricht man von einem detaillierten Gleichgewicht. Dies tritt ein für:

$$\frac{W_{n' \rightarrow n}}{W_{n \rightarrow n'}} = \exp \left[-\frac{E(n) - E(n')}{kT} \right]$$

da die Besetzung im thermodynamischen Gleichgewicht einer Boltzmann-Verteilung folgt: $\rho(n, t) = \rho_{\text{eq}}(n) \propto e^{-E(n)/kT}$.

6.4 Fokker-Planck-Gleichung, Diffusion

Betrachten kontinuierliche stochastische Variable X , die sich nur in kleinen Schritten ändert und definieren dafür $W_t(x, \xi)$ als die Übergangsrate zum Zeitpunkt t von $x \rightarrow x + \xi$.

Momente der Übergangsrate

$$\alpha^{(n)}(x, t) = \int d\xi \xi^n W_t(x, \xi) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \langle [X(t + \Delta t) - X(t)]^n \rangle \Big|_{X(t)=x}$$

Fokker-Planck-Gleichung (Smoluchowski-Gleichung)

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} \left[\alpha^{(1)}(x, t) \rho(x, t) \right] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[\alpha^{(2)}(x, t) \rho(x, t) \right]$$

Verallgemeinerung auf mehrere Variablen:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\{x\}, t) = -\sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\alpha_i^{(1)}(\{x\}, t) \rho(\{x\}, t) \right] + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \left[\alpha_{ij}^{(2)}(\{x\}, t) \rho(\{x\}, t) \right]$$

Driftvektor

$$\alpha_i^{(1)}(\{x\}, t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \langle [X_i(t + \Delta t) - X_i(t)] \rangle \Big|_{\{X_k(t)=x_k\}}$$

Diffusionsmatrix

$$\alpha_{ij}^{(2)}(\{x\}, t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \langle [X_i(t + \Delta t) - X_i(t)] [X_j(t + \Delta t) - X_j(t)] \rangle \Big|_{\{X_k(t)=x_k\}}$$

Kontinuitätsgleichung

Fokker-Planck-Gleichung ist eine **Drift-Diffusionsgleichung** im Raum der Variablen $\{X\}$ und kann als Kontinuitätsgleichung dargestellt werden:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} J_i = 0$$

mit Wahrsch.dichte ρ und **Wahrscheinlichkeitsflussdichte**:

$$J_i = \alpha_i^{(1)} \rho - \frac{1}{2} \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} (\alpha_{ij}^{(2)} \rho)$$

Beispiel: Random Walk in 1D in externem Feld

Schrittgröße a , d.h. $x = ma$, $m \in \mathbb{Z}$. Da große Zeiten betrachtet werden, sind die diskreten Schritte für das Ergebnis nicht mehr relevant.

Pro Zeiteinheit Δt : Wahrscheinlichkeit, dass Schritt nach rechts q , nach links $1 - q$:

- Driftgeschwindigkeit: $\bar{v} = a^{(1)} = \frac{a}{\Delta t}(2q - 1)$
- Diffusionskonstante: $D = \frac{1}{2}a^{(2)} = \frac{a^2}{2\Delta t}$

Hiermit lautet die Fokker-Planck-Gleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(x, t) = -\bar{v}\frac{\partial}{\partial x}\rho(x, t) + D\frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x, t)$$

Als Lösung erhält man (via FT) mit Anfangsbedingungen ($\rho(x, 0) = \delta(x)$):

$$\rho(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp -\frac{(x - \bar{v}t)^2}{4Dt}$$

Eine Gaußverteilung, die sich mit der Driftgeschwindigkeit \bar{v} verschiebt, und deren Breite mit der Zeit über die Diffusionskonstante als Proportionalitätskonstante zusammenhängt. Die Diffusion bewirkt daher eine Verbreiterung, und der Drift führt zu einer gleichförmigen Bewegung des Erwartungswertes.

6.5 Langevin-Gleichung, Brownsche Bewegung

Brownsche Bewegung

Bewegung eines Teilchens in einem Medium mit vielen kleinen Teilchen, die verantwortlich sind für:

- Dämpfung γ des Teilchens
- Rauschen durch zeitlich unkorrelierte, stochastische Kraft $\xi(t)$, d.h.:

$$\langle \xi(t) \rangle = 0 \quad ; \quad \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = q\delta(t - t')$$

Damit ist die **Spektraldichte** unabhängig von der Frequenz:

$$S(\omega) = 2 \int d(t - t') e^{i\omega(t-t')} \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2q$$

was als **weißes Rauschen** bezeichnet wird.

Üblicherweise nimmt man an, dass die Kraft ξ gaußverteilt ist:

$$\rho(\{\xi(t)\}) \propto \exp \left[-\frac{1}{2q} \int dt \xi^2(t) \right]$$

Langevin-Gleichung

ist die Bewegungsgleichung des brownischen Teilchens:

$$m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} = \xi(t)$$

Als Lösung ergibt sich:

$$v(t) := \dot{x}(t) = v_0 e^{-\gamma t} + \frac{1}{m} \int_0^t dt' e^{-\gamma(t-t')} \xi(t') \quad \text{mit } v_0 = v(t=0)$$

Für die Korrelationsfunktion der Geschwindigkeiten erhält man hiermit:

$$\langle v(t_1)v(t_2) \rangle = v_0^2 e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \frac{q}{2\gamma m^2} \left(e^{-\gamma|t_1-t_2|} + e^{-\gamma|t_1+t_2|} \right)$$

Für große Zeiten $t_1, t_2 \gg \gamma^{-1}$ ist die Korrelation nur noch von der Zeitdifferenz und nicht mehr von den Anfangsbedingungen abhängig:

$$\langle v(t_1)v(t_2) \rangle = \frac{q}{2\gamma m^2} e^{-\gamma|t_1-t_2|} \Rightarrow \langle v^2(t) \rangle = \frac{q}{2\gamma m^2}$$

Da nach dem Gleichverteilungsgesetz $\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{m}{2} \langle v^2(t) \rangle \stackrel{!}{=} \frac{1}{2} kT$ gelten muss, folgt:

Fluktuations-Dissipationstheorem (klassische Version)

$$q = 2m\gamma kT$$

mit Fluktuationen q und Dissipation γ .

Einstein-Relation

Über $x(t) = x_0 + \int_0^t dt' v(t')$ lässt sich der Ort berechnen, und somit auch die Diffusionskonstante D , für die wir am Diffusionsproblem bereits $2Dt = \langle [X(t) - x_0]^2 \rangle$ gesehen haben:

$$\langle [X(t) - x_0]^2 \rangle \approx \frac{q}{\gamma^2 m^2} t \Rightarrow D = \frac{q}{2\gamma^2 m^2} = \frac{kT}{m\gamma}$$

Zusammenhang mit der Fokker-Planck-Gleichung

Aus der Langevin-Gleichung erhält man:

$$v(t + \Delta t) - v(t) \approx -\gamma v(t)\Delta t + \frac{1}{m} \int_t^{t+\Delta t} dt' \xi(t')$$

Für die Driftgeschwindigkeit in der Fokker-Planck-Gleichung gilt damit:

$$\alpha^{(1)}(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle v(t + \Delta t) - v(t) \rangle}{\Delta t} \Big|_{v(t)=v} = -\gamma v$$

und für die Diffusionskonstante:

$$\frac{1}{2}\alpha^{(2)} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{2\Delta t} \langle [v(t + \Delta t) - v(t)]^2 \rangle = \frac{q}{2m^2} = D\gamma^2 = \frac{\gamma}{m} kT$$

Damit folgt die Fokker-Planck-Gleichung für einen Langevin-Prozess:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(v, t) = \gamma \frac{\partial}{\partial v} [v\rho(v, t)] + \frac{\gamma}{m} kT \frac{\partial^2}{\partial v^2} \rho(v, t)$$

Stationäre Lösungen folgen wieder der Maxwell-Boltzmann-Verteilung:

$$\rho^{\text{eq}}(v) \propto \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$

6.6 Boltzmann-Gleichung

Verdünntes Gas (Auch für Elektronengas in Festkörpern). Äußere Felder variieren zeit- und räumlich nur langsam. Die (reduzierte) Ein-Teilchen-Verteilungsfunktion $f(\vec{k}, \vec{r}, t)$ gibt die Wahrscheinlichkeitsdichte eines Teilchens (betrachten hier Elektronen) an, sich im Zustand \vec{k} im Punkt \vec{r} zur Zeit t zu befinden. Mit dieser Funktion lässt sich die Elektronen- und Stromdichte berechnen [*Wieso Faktor 2?*]:

$$n(\vec{r}, t) = 2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} f(\vec{k}, \vec{r}, t) \quad ; \quad \vec{j}(\vec{r}, t) = -2e \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} v(\vec{k}) f(\vec{k}, \vec{r}, t)$$

Für freie Elektronen ist hier $v(\vec{k}) = \vec{p}/m = \hbar\vec{k}/m$. Allgemein gilt

$$v(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon(\vec{k})}{\partial \vec{k}}$$

Nach dem Liouvillschen Satz gilt $\frac{df}{dt} = 0$ und damit:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\vec{r}} \nabla_{\vec{r}} f + \dot{\vec{k}} \nabla_{\vec{k}} f = 0$$

Mit der Bewegungsgleichung für Elektronen in einem elektromagnetischen Feld $\vec{F} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e\vec{E} - \frac{e}{c} \vec{v}(\vec{k}) \times \vec{B}$ und mit einer quantenmechanischen Störung folgt:

Boltzmann-Gleichung (für Elektronen im EM-Feld)

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \nabla_{\vec{r}} f - \frac{e}{\hbar} \left[\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v}(\vec{k}) \times \vec{B} \right] \nabla_{\vec{k}} f = I[f] = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$$

wobei $I[f]$ das Stoß-Integral bzw. den Stoßterm bezeichnet. Dieser berücksichtigt Stoßprozesse wie Elektron-Elektron-, Elektron-Phonon- oder Störstellenstreuung.

6.7 Stoßintegral für (elastische) Streuung an Störstellen

$W_{\vec{k}, \vec{k}'}$ ist Wahrscheinlichkeitsrate der Elektronenstreuung $\vec{k} \rightarrow \vec{k}'$. Für schwache Störstellen gilt mit Fermis Goldener Regel ($w_{\vec{k}, \vec{k}'}$ nur bei Energieerhaltung definiert):

$$W_{\vec{k}, \vec{k}'} = \frac{2\pi}{\hbar} n_i \delta(E(\vec{k}) - E(\vec{k}')) \left| \langle \vec{k} | U | \vec{k}' \rangle \right|^2 = \delta(E(\vec{k}) - E(\vec{k}')) w_{\vec{k}, \vec{k}'}$$

Für das Störstellen-Integral gilt:

$$I[f](\vec{k}) = - \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \underbrace{W_{\vec{k}, \vec{k}'} f(\vec{k}) [1 - f(\vec{k}')] }_{(1)} \underbrace{- W_{\vec{k}', \vec{k}} f(\vec{k}') [1 - f(\vec{k})]}_{(1)}$$

Outscattering term Inscattering term

(1) kommt durch das Pauli-Prinzip (wir betrachten Elektronen) zustande, denn falls bereits ein Teilchen in dem Zielzustand ist, ist kein Platz mehr, und der Term verschwindet.

Im detaillierten Gleichgewicht ($W_{\vec{k}, \vec{k}'} = W_{\vec{k}', \vec{k}}$) vereinfacht sich dies zu:

$$I[f](\vec{k}) = - \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} W_{\vec{k}, \vec{k}'} (f(\vec{k}) - f(\vec{k}'))$$

6.8 Leitfähigkeit

Betrachten $\vec{B} = 0$ und ein schwaches el. Feld $\vec{E}(t) = \vec{E}_\omega e^{-i\omega t}$, d.h. rechnen mit linearer Antwort: $f = f_0 + \delta f$ mit Fermi-Funktion f_0 und $\delta f = 0$ für $E = 0$. Erwarten selbe Zeitabhängigkeit für δf wie für \vec{E} :

$$\delta f(\vec{k}, t) = \delta f_\omega(\vec{k}) e^{-i\omega t}$$

Da \vec{E} ortsunabhängig ist, wird auch f ortsunabhängig sein, und die Boltzmann-Gleichung lautet:

$$\frac{\partial f}{\partial t} - e\vec{E}(t) \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} f = - \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} W_{\vec{k}, \vec{k}'} (f(\vec{k}) - f(\vec{k}'))$$

Durch Einsetzen von $f = f_0 + \delta f$ und vernachlässigen von Ordnungen \vec{E}^2 , wobei $\delta f \propto \vec{E}$, erhält man:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial \delta f}{\partial t} = (-i\omega) \delta f_\omega e^{-i\omega t} \quad ; \quad \frac{1}{\hbar} \vec{E} \nabla_{\vec{k}} f \approx \frac{1}{\hbar} \vec{E} \nabla_{\vec{k}} f_0 \approx \vec{E} \vec{v}_{\vec{k}} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon_{\vec{k}}}$$

Relaxationszeit-Näherung

Nun kann man das Stoßintegral noch geeignet nähern (i.A. eine Näherung, in diesem Fall jedoch exakt):

$$I[f](\vec{k}) = - \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} W_{\vec{k}, \vec{k}'} (f(\vec{k}) - f(\vec{k}')) = - \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} W_{\vec{k}, \vec{k}'} (\delta f(\vec{k}) - \delta f(\vec{k}')) = I[\delta f](\vec{k}) \approx - \frac{1}{\tau_{\vec{k}}} \delta f(\vec{k})$$

Hierbei ist die Relaxationszeit $\tau_{\vec{k}}$ die charakteristische Zeit, in welcher Stöße zum Gleichgewicht führen. Setzt man alle Näherungen in die Boltzmann-Gleichung ein. und formt diese um, so erhält man:

$$\delta f_\omega(\vec{k}) = \frac{\tau_{\vec{k}}}{1 - i\omega\tau_{\vec{k}}} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} e\vec{v}_{\vec{k}} \vec{E}_\omega$$

Ab hier gekürzt - bei Bedarf bitte Skript/Mitschrieb/Internet befragen.

Drude-Formel

Dies kann man weiter umformen, bis man für den Leitfähigkeitstensor erhält:

$$\sigma_{\alpha,\beta} = \frac{2e^2\nu\tau}{1-i\omega\tau} \frac{v_F^2}{3} \delta_{\alpha,\beta}$$

Berechnung der Relaxationszeit

Für die Transport-Streureate $1/\tau_{tr}$ gilt:

$$\frac{1}{\tau} = \nu \int d\Omega w(\theta)(1 - \cos \theta)$$

6.9 Thermoelektrische Transporteigenschaften

Jetzt kleine Gradienten $\nabla\mu$, ∇T und kleines Feld $\vec{E} = \text{const.}$ d.h. $\omega = 0$.

$$\delta f(\vec{k}) \approx \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon_k} \vec{v}_k \frac{\tau}{1-i\omega\tau} \underbrace{[\nabla_r \mu - e\vec{E}]}_{(1)} + \frac{\epsilon_k - \mu}{T} \nabla_r T$$

(1) ist das **elektrochemische Feld** $E_{ec} = -\nabla\varphi_{ec}$ mit Potential $\varphi_{ec} = \varphi_{el} - \frac{1}{e}\mu$.

Für el. Stromdichte \vec{j} und Wärmestromdichte \vec{j}_Q gilt (mit jeweils Matrizen/Tensoren K_{ij}):

$$\begin{pmatrix} \vec{j} \\ \vec{j}_Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_{11} & K_{12} \\ K_{21} & K_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{E}_{ec} \\ -\frac{1}{T}\nabla T \end{pmatrix}$$

- K_{11} ist die elektrische Leitfähigkeit. Siehe Drude-Formel.
- $K_{12} = K_{21}$ Onsager-Symmetrie-Relation
- K_{12} ist Thermokraft, ein Temperaturgradient ∇T induziert ein el. Feld \vec{E} .
- $K_{22;\alpha,\beta} \approx \frac{2\pi^2}{9} (kT)^2 \nu v_F^2 \tau \delta_{\alpha,\beta}$ thermische Leitfähigkeit

Thermische Leitfähigkeit

$$\kappa \approx \frac{K_{22}}{T} = \frac{2\pi^2}{9} k^2 T \nu v_F^2 \tau$$

Mit der el. Leitfähigkeit:

$$\sigma = \frac{2}{3} e^2 \nu v_F^2 \tau$$

erhält man:

Wiedemann-Franz-Gesetz

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2} T$$

6.10 Elektron-Elektron-Stöße

$$I_{ee}[f](\vec{k}) = \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \frac{d^3 k''}{(2\pi)^3} \frac{d^3 k'''}{(2\pi)^3} W_{kk' \rightarrow k'' k'''} [f_k f_{k'} (1 - f_{k''}) (1 - f_{k'''}) - f_{k''} f_{k'''} (1 - f_k) (1 - f_{k'})]$$

Für die Fermi-Funktion gilt $I_{ee}[f_0] = 0$ da sich die Therme gerade wegheben.

H-Theorem

Für die Entropie gilt (bereits gezeigt):

$$S(t) = -k \int \frac{d^3k d^3r}{(2\pi)^3} [f(k, r, t) \ln f(k, r, t) - (1 - f(k, r, t)) \ln(1 - f(k, r, t))]$$

Mit der Boltzmann-Gleichung:

$$\frac{dS}{dt} \geq 0 \quad \text{und insbesondere} \quad I[f] = 0 \Rightarrow \frac{dS}{dt} = 0$$

Ein Elektronen-Gas wird also zum Gleichgewicht hin relaxieren, da in diesem Fall maximale Entropie erreicht wurde und sich diese wegen $I[f_0] = 0$ nicht mehr ändert.

7 Nützliches**7.1 Mathematisches Rüstzeug****vollständiges Differential**

Ein Differential $dF = c_1(x_1, x_2, \dots)dx_1 + c_2(x_1, x_2, \dots)dx_2 + \dots$ ist vollständig, falls gilt:

$$\left(\frac{\partial c_2}{\partial x_1} \right)_{x_2, x_3, \dots} = \left(\frac{\partial c_1}{\partial x_2} \right)_{x_1, x_3, \dots}$$

Dann:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x_1} \right)_{x_2, x_3, \dots} dx_1 + \left(\frac{\partial F}{\partial x_2} \right)_{x_1, x_3, \dots} dx_2 + \dots$$

Das Integral $\int dF$ ist dann wegunabhängig. Insbesondere gilt daher $\oint dF = 0$.

Ableitungsregeln

Es sei $F(x, y, z) = 0$. Dann kann z ausgedrückt werden als $z(x, y)$. Es gilt dann $w(x, y, z) = w(x, y)$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z &= \left(\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \right)^{-1} \\ \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y &= 1 \\ \left(\frac{\partial x}{\partial w} \right)_z &= \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial w} \right)_z \\ \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z &= \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_w + \left(\frac{\partial x}{\partial w} \right)_y \cdot \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_z \end{aligned}$$

Stirling-Formel

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e} \right)^N \Rightarrow \ln N! \approx N(\ln N - 1)$$

Identitäten

$$\ln \left(\frac{1+x}{1-x} \right) = 2 \operatorname{arctanh} x$$

7.2 Wahrscheinlichkeitstheorie

Zufallsvariable X mit kontinuierlichen Werten (\int) oder diskreten Werten ($\int \rightarrow \sum$), zugehöriger Verteilung ρ

- Positivität: $\rho(X) \geq 0$
- Normierung: $\int dX \rho(X) = 1$
- Mittelwert: $\langle X \rangle = \bar{X} = \int dX \cdot X \cdot \rho(X)$
- n -tes Moment: $\langle X^n \rangle = \int dX \cdot X^n \cdot \rho(X)$
- Standardabweichung: $\sigma = \sqrt{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2}$
- Varianz: σ^2
- charakteristische Funktion: $\phi(k) = \langle e^{ikX} \rangle = \int dX \cdot e^{ikX} \cdot \rho(X) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} \langle X^n \rangle$
- mit Momenten: $\langle X^n \rangle = \frac{1}{i^n} \left. \frac{d^n \phi(k)}{dk^n} \right|_{k=0}$
- Transformierte der char. Fkt.: $\rho(X) = \int \frac{dk}{2\pi} e^{-ikX} \phi(k)$
- Kumulanten: $C_n[X] = \frac{1}{i^n} \left. \frac{d^n S(k)}{dk^n} \right|_{k=0}$ in $\phi(k) = e^{S(k)}$ mit $S(k) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} C_n[X]$
- Kumulanten: $C_1[X] = \langle X \rangle$; $C_2[X] = \sigma^2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2$; $C_3[X] = \langle X^3 \rangle - 3\langle X^2 \rangle \langle X \rangle + 2\langle X \rangle^3$

Gauß-Verteilung

$$\rho(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left[-\frac{(X - \langle X \rangle)^2}{2\sigma^2} \right]$$

$$C_n[X] = 0 \quad \forall n > 2$$

7.3 Baustellenbereich

Wird eventuell noch eingefügt/ergänzt.

Mehrere stochastische Variablen

Binomial-Verteilung

Zentraler Grenzwertsatz

Gauß-Verteilung für mehrere Variablen