

23.1.2006

13.2 Quantengase

Vorteil Statistische Mechanik gegenüber TD:

Ausrechnen der Schwankungen makroskopischer Observablen

sowie von Mittelwerten und Schwankungen mikroskopischer Observablen.

Erwartung: relative Schwankung von mikroskopischen Observablen verschwinden nicht im TD Limes (im Ggs zu makrosk. Obs.)

Hilfsrechnung: (da alle \hat{n}_i kommutieren)

$$\begin{aligned}\langle \hat{n}_i \hat{n}_l \rangle &= \frac{1}{Z_\mu} \text{Sp} \left(\hat{n}_i \hat{n}_l e^{-\beta \sum_j (\epsilon_j - \mu) \hat{n}_j} \right) \\ &= \frac{1}{Z_\mu} \text{Sp} \left(\frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_l} e^{-\beta \sum_j (\epsilon_j - \mu) \hat{n}_j} \right) = \frac{1}{Z_\mu \beta^2} \frac{\partial^2 Z_\mu}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_l}\end{aligned}\quad (13.5)$$

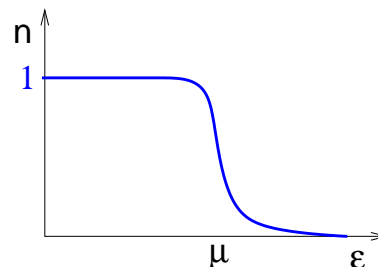
Hinweis: Für $i \neq l$ sind die Besetzungszahlen unkorreliert, also $\langle n_i n_l \rangle = \langle n_i \rangle \langle n_l \rangle$

Rechnung für Fermionen:

$$\text{Mit } \frac{\partial x_j}{\partial \epsilon_i} = -\beta \delta_{ji} x_j \quad (13.6)$$

und $Z_\mu = \prod_j (1 + x_j)$ (siehe (12.1)) \Rightarrow

$$\begin{aligned}\langle n_i n_l \rangle &= \frac{x_i x_l \prod_{j \neq i, l} (1 + x_j)}{\prod_j (1 + x_j)} = \frac{x_i}{1 + x_i} \frac{x_l}{1 + x_l} \\ &= \frac{1}{x_i^{-1} + 1} \frac{1}{x_l^{-1} + 1} \stackrel{(12.5)}{=} \langle n_i \rangle \langle n_l \rangle\end{aligned}$$



[AKTIVATOR]

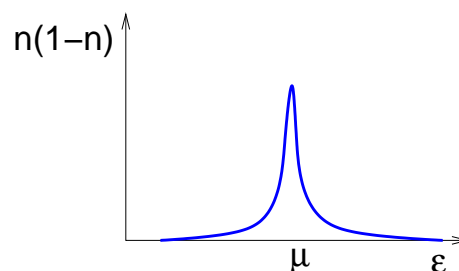
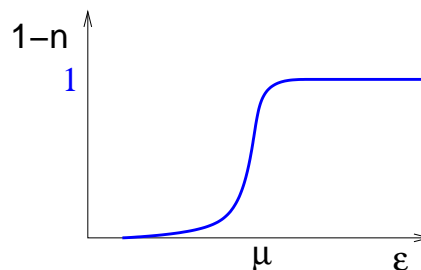
Zeigen sie die nicht-Korrelation für Bosonen.

Schwankungen Fermionen

$$\Delta^2(\hat{n}_i) = \langle \hat{n}_i^2 \rangle - \langle \hat{n}_i \rangle^2 \stackrel{\hat{n}_i^2 = \hat{n}_i}{=} \langle \hat{n}_i \rangle - \langle \hat{n}_i \rangle^2 = \langle \hat{n}_i \rangle (1 - \langle \hat{n}_i \rangle)$$

Nur Schwankungen in der Nähe der Fermi-Kante μ

(unabhängig von N)



Schwankungen Bosonen

$$\begin{aligned}
\langle \hat{n}_i^2 \rangle &\stackrel{(13.5)(12.1)}{=} \frac{1}{Z_\mu \beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \epsilon_i^2} \prod_j \frac{1}{1-x_j} \\
&\stackrel{(13.6)}{=} -\frac{1}{\beta^2} \prod_j (1-x_j) \prod_{j \neq i} \frac{1}{1-x_j} \frac{\partial}{\partial \epsilon_i} \frac{\beta x_i}{(1-x_i)^2} \\
&= -\frac{1}{\beta} (1-x_i) \left[-\frac{\beta x_i}{(1-x_i)^2} - 2 \frac{\beta x_i^2}{(1-x_i)^3} \right] \\
&= \frac{x_i(1-x_i) + 2x_i^2}{(1-x_i)^2} = \frac{x_i + x_i^2}{(1-x_i)^2} \\
\Rightarrow \Delta^2(\hat{n}_i) &= \langle \hat{n}_i^2 \rangle - \langle \hat{n}_i \rangle^2 \stackrel{(12.5)}{=} \frac{x_i + x_i^2}{(1-x_i)^2} - \frac{x_i^2}{(1-x_i)^2} = \frac{x_i}{(1-x_i)^2} \\
&= \frac{x_i}{1-x_i} \frac{1}{1-x_i} = \frac{x_i}{1-x_i} \left(\frac{x_i}{1-x_i} + 1 \right) = \langle \hat{n}_i \rangle (\langle \hat{n}_i \rangle + 1)
\end{aligned}$$

\Rightarrow Schwankung $\Delta(\hat{n}_j)$ immer größer als Mittelwert!

Hinweis: gilt auch für Bose-Einstein Kondensation ($\mu = \mu(T)$ geeignet, $T \rightarrow 0$), wenn $\langle \hat{n}_0 \rangle = N$, obwohl Grundzustand makroskopisch besetzt ist.

Man kann für zeigen (z.B. Jelitto Band 6, S. 290f, Bosonen: bestimmt Spektren, $\mu = \text{const}$, $T > 0$): $\Gamma(\hat{N}) \sim 1/\sqrt{\hat{N}} \rightarrow 0$ für $N \rightarrow \infty$

Kapitel 14

Phasenübergänge

In Kap. 8 wurde gezeigt: $c_V > 0$ und $\kappa_T > 0$ (und c_V, κ_T endlich) \Leftrightarrow TD Stabilität

Bei Phasenübergängen (PÜs): Singularitäten TD Koeffizienten, z.B. $c_V \rightarrow \infty$ oder $\kappa_T \rightarrow \infty$

Bsp:

- Verdampfen und Erstarren von Flüssigkeiten
- Verschwinden der spontanen Magnetisierung von Ferromagneten
- Auftreten von Supraleitung
- Wechsel der Symmetrie von Festkörperkristallen

PÜs durch Variation von Parametern wie Temperatur T , Druck p , Teilchenkonzentration x .

Bsp.: Betrachte freie Energie $F = U - TS \rightarrow \min$ im Gleichgewicht

$U \rightarrow \min \Rightarrow$ (üblicherweise) hohe Ordnung im System (z.B. regelmäßige Anordnung von Atomen in Potentialminima)

\Rightarrow Entropie ist klein

\Rightarrow für kleine T spielt $-TS$ Term keine Rolle \rightarrow Ordnung (z.B. Kristall)

\Rightarrow für hohe T "gewinnt" der $-TS$ Term \rightarrow Unordnung (z.B. Flüssigkeit)

$\Rightarrow \exists$ Übergangstemperatur T_0

14.1 Einkomponentige Systeme

Einkomponentiges System (z.B. Wasser) an Volumenreservoir und Wärmebad gekoppelt.

\Rightarrow Beschreibung durch freie Enthalpie

Annahme System homogen \Rightarrow (s. Kap 6.)

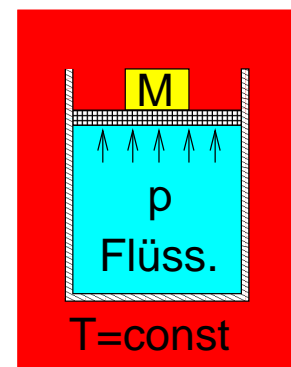
$$G(T, p, N) = \mu(T, p)N \quad (14.1)$$

Wasser kommt in verschiedenen Aggregatzuständen (oder Phasen) vor

\Rightarrow unterschiedliche $\mu(T, p)$

Annahme: zwei Phasen mit μ_1, μ_2 und Teilchenzahlen $N_1, N_2 = N - N_1$ im Gleichgewicht

$\Rightarrow T_1 = T_2 = T$ und $p_1 = p_2 = p$



freie Enthalpie:

$$G(T, p, N) = \mu_1(T, p)N_1 + \mu_2(T, p)N_2 \tag{14.2}$$

Im Gleichgewicht $G \rightarrow \min!$ mit NB $N_1 + N_2 = N$

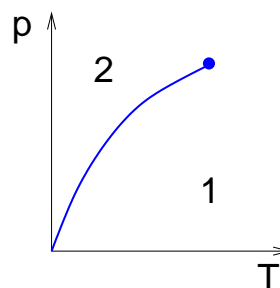
$$\Rightarrow G = N_1(\mu_1 - \mu_2) + N\mu_2 \rightarrow \min! \Rightarrow$$

- $\mu_1(T, p) > \mu_2(T, p) \Rightarrow N_1 = 0, N_2 = N \Rightarrow$ Phase 2
- $\mu_1(T, p) < \mu_2(T, p) \Rightarrow N_1 = N, N_2 = 0 \Rightarrow$ Phase 1
- $\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) \Rightarrow$ Phasen können in jedem Verhältnis koexistieren

graph. Darstellung (Phasendiagramm):

\Rightarrow durch Koexistenzkurve $p(T)$, festgelegt durch $\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$, in zwei Bereiche zerlegt.

(für große p, T : oft nur eine Phase, siehe unten)



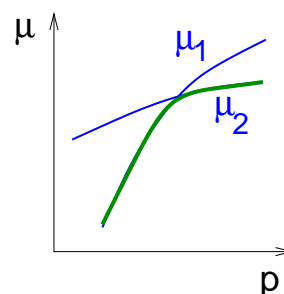
Ableitung von G , z.B.

$$S(T) = -\frac{\partial G}{\partial T} = \begin{cases} -N \frac{\partial \mu_1}{\partial T} & \text{in 1} \\ -N \frac{\partial \mu_2}{\partial T} & \text{in 2} \end{cases}$$

Entsprechend $V = \frac{\partial G}{\partial p}$. \Rightarrow Am PÜ Differenzen

$$\Delta S = S_2 - S_1 = N \left(\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_p \right)$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 = N \left(\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T \right)$$



Falls $\Delta S, \Delta V \neq 0 \rightarrow$

\Rightarrow Entropie und Volumen unstetig bei vielen PÜs

(Def.): PÜ erster Ordnung (oder diskontinuierlicher PÜ): erste Ableitung eines TD Potentials (hier G) unstetig

Falls erste Ableitung eines TD Potentials stetig, aber zweite Ableitung unstetig oder gar divergent: PÜ zweiter Ordnung

Ehrenfest-Klassifikation (alt): höhere Ordnungen: $(n - 1)$ Ableitungen stetig, n -te unstetig/divergent. Kritik: Kein Sinn für $n > 2$ von verschiedenen Phasen zu sprechen, wo doch alle $n - 1$ -ten Ableitungen (=Messgrößen) gleich

\Rightarrow alle kontinuierlichen PÜ zusammengefasst.

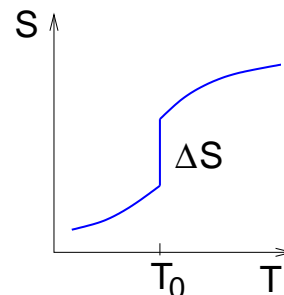
Bsp.: PÜ 1. Ordnung: isobarer ($p = \text{const}$) Prozess mit Sprungstelle für $S(T)$ bei PÜ- T T_0

\Rightarrow spezifische Wärme $c_p = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$ wird singular

Erklärung: Für Entropieerhöhung ΔS :

\Rightarrow latente Wärme $Q_l = T_0 \Delta S$ mit $\Delta T = 0$

$\Rightarrow \frac{\partial T}{\partial Q} = 0 \Rightarrow c_p = \infty$



Anwendung: latente Wärme bei Eis \leftrightarrow Wasser

\Rightarrow Wärmebad bei $T = 0^\circ\text{C}$: Eis+Wasser Gemisch kann in bestimmten Umfang Wärme aufnehmen/abgeben mit $T = \text{const}$ (real $T \approx \text{const}$).