

Theoretische Physik

Fortgeschrittene Statistische Physik

PHY-BTP3

Nach der Vorlesung von Prof. Dr. Kroy (Universität Leipzig)

Katharina Tholen

2016

Dies ist eine private Zusammenfassung der Vorlesungsmitschrift. Jegliche Form der Veröffentlichung ist ausdrücklich untersagt!

Inhaltsverzeichnis

1	Mathematik	2
1.1	Zentraler Grenzwertsatz	3
1.2	Wahrscheinlichkeit eines Subsystems	3
1.3	Deltafunktion	3
1.4	e-funktion	3
1.5	Laplacetransformation	3
1.6	Funktional-Ableitung	3
1.7	Volumen n-dim Kugel	4
1.8	Satz von Cavaleri	4
1.9	Faltungs-Theorem	4
1.10	Fouriertransformation	4
2	WH:letztes Semester	5
2.1	Statistik	6
2.2	Ideales Gas	7
3	Quantengase	8
3.1	Kinematik	8
3.2	Statistik	9
3.3	Bose-Einstein-Kondensation	10
3.4	Entartetes Fermigas	11
3.5	Sommerfeldentwicklung für Fermigas	11
3.6	3.Hauptsatz für Quantengase	12
3.7	Klassischer Limes und Austauschwechselwirkung	12
4	Wechselwirkende Vielteilchen-Systeme	14
4.1	Definitionen	14
4.2	Paarkorrelation und konstitutive Relationen	15
4.3	Gase und Virial-Entwicklung	15
4.3.1	Virial-Entwicklung	16
4.3.2	Potential der mittleren Kraft	17
4.3.3	Ornstein-Zernike Integral-Gleichung	17
4.4	Thermodynamische Störungstheorie und Fluktuations-Dissipations-Theorem	18
4.4.1	Thermodynamik	18
4.4.2	Dichte-Funktional-Theorie	18
4.4.3	Fluktuations-Response-Theorem	20
4.4.4	Störungstheorie	21
4.5	Dichte-Funktional-Theorie	22
4.5.1	Geringfügig inhomogenes Flüssigkeiten	22

5	Kritische Phänomene	24
5.1	Landau Theorie	25
5.1.1	Skalenhypothese	26
5.2	Landau-Ginsburg Theorie	26
5.2.1	Phasengrenzflächen:	27
5.2.2	Korrelationsfunktion	28
5.2.3	Ginsburg Kriterium	29
5.3	Ising-Modell	29
5.3.1	Dimension $d = 2$	30
5.3.2	Dimension $d = 1$	32
5.4	Renormalisierungsgruppe	33
5.4.1	Ising ($d=1$)	33
6	Stochastische Thermodynamik	35
6.1	Einstein	35
6.1.1	Schritt 1: Statische Kraft-Balance	35
6.1.2	Schritt2: Thermodynamik von Flüssen	35
6.1.3	Schritt 3: Stochastische Thermodynamik	35
6.2	Langevin Gleichung	36
6.2.1	Fluktuation-Dissipation & Green-Kubo Relationen	36

1. Mathematik

- $\frac{d}{dx} \tanh x = \cosh^{-2} x$

- **Integrale:**

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp[\beta \vec{p}^2] d^N \vec{p} = \sqrt{\frac{\pi^N}{\beta^N}}$$

- Integral über Relativkoordinaten: $\vec{R} = \frac{\vec{r}_1 + \vec{r}_2}{2}$ mit $d\vec{R} d(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) = d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$

$$\int \frac{d^N \vec{r}}{V^N} \delta(\vec{r} - (\vec{r}_2 - \vec{r}_1)) = \int \frac{d\vec{R} d\vec{r}_{12} d^{N-2} \vec{r}}{V^N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{12}) = \frac{1}{V}$$

- **Stirlingformel:**

$$\ln(n!) \approx n \cdot \ln(n) - n \approx \ln(n)$$

- **geometrische Reihe:**

$$\sum_{i=1}^{N-1} x^i = \frac{1 - x^N}{1 - x}$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{1}{1 - x}$$

für $|x| < 1$

- **Gamma-Funktion:**

$$\Gamma(a) = \int_0^{\infty} x^{a-1} e^{-x} dx$$

- **Zeta-Funktion:**

$$\zeta(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s}$$

- **Integralapproximation:**

$$g \sum_{\vec{n}} = g \int d^d n = g \frac{V}{(2\pi)^d} \int d^d k = g \frac{V}{(2\pi)^d} \cdot \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)} \int dk k^{d-1} = \int_{\epsilon_0}^{\infty} g(\epsilon) d\epsilon$$

1.1 Zentraler Grenzwertsatz

- $X_1, X_2, \dots, X_N$ unabhängige Zufallsgrößen
- $w(X_1), w(X_2), \dots, w(X_N)$ Wahrscheinlichkeitsverteilungen
- $Y = \sum_i X_i$
- $w(Y) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi N(\Delta X)^2}} e^{-\frac{(Y - \langle X \rangle N)^2}{2N(\Delta X)^2}}$
 $\implies$ Wahrscheinlichkeitsdichte geht für $N \rightarrow \infty$ gegen Gaussverteilung
- $\langle Y \rangle = N \langle X \rangle$
- $\frac{\Delta Y}{\langle Y \rangle} = \frac{\Delta X}{\langle X \rangle \sqrt{N}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \implies$ Für große N wird Y sehr scharf

1.2 Wahrscheinlichkeit eines Subsystems

$$P(B) = \sum_A P(A; B)$$

1.3 Deltafunktion

$$\int dx g(x) \delta(f(x) - a) = \sum_{\text{nullstellen}} \frac{1}{|\partial_x f(x_i)|} \int dx \delta(x - x_i - a) g(x) = \sum_{\text{nullstellen}} \frac{g(x_i + a)}{|\partial_x f(x_i)|}$$

$$1 = \int d\vec{r}' \int d\vec{r}'' \delta(\vec{r}' - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}'' - \vec{r}_j)$$

1.4 e-funktion

$$\left(1 + \frac{x}{N}\right)^N \xrightarrow{N \rightarrow \infty} e^x$$

1.5 Laplacetransformation

$$\mathcal{L}[g](s) = G(s) = \int_0^\infty g(t) e^{-st} dt$$

1.6 Funktional-Ableitung

$$\int \frac{\delta F[\rho(x)]}{\delta \rho(x)} \psi(x) dx = \left. \frac{d}{d\epsilon} [\rho + \epsilon \psi] \right|_{\epsilon=0} \quad (1.1)$$

- Funktional: $F[\psi] = \psi(\vec{r}')$

$$\frac{\delta F[\psi(\vec{r}')]]}{\delta \psi(\vec{r})} = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (1.2)$$

- Kettenregel: $F[\psi] = \int d\vec{r}' V(\vec{x} \psi(\vec{r}'))$

$$\frac{\delta F[\psi(\vec{r}')]]}{\delta \psi(\vec{r})} = \frac{\partial V(\vec{x}, \psi(\vec{r}))}{\partial \psi(\vec{r})} \quad (1.3)$$

- Produktregel: $F[\psi] = G[\psi]H[\psi]$

$$\frac{\delta F[\psi(\vec{r}')]}{\delta \psi(\vec{r})} = G[\psi] \frac{\delta H[\psi(\vec{r}')] }{\delta \psi(\vec{r})} + \frac{\delta G[\psi(\vec{r}')] }{\delta \psi(\vec{r})} H[\psi] \quad (1.4)$$

- Funktional: $F[\psi] = \int d\vec{r}' V(\vec{x}, \vec{r}') \psi(\vec{r}')$

$$\frac{\delta F[\psi(\vec{r}')] }{\delta \psi(\vec{r})} = V(\vec{x}, \vec{r}') \quad (1.5)$$

- Funktional: $F[\psi] = \int d\vec{r}' (\nabla \psi(\vec{r}'))^2$

$$\frac{\delta F[\psi(\vec{r}')] }{\delta \psi(\vec{r})} = -2\nabla^2 \psi(\vec{r}') \quad (1.6)$$

- Freie Energie:

$$\frac{\delta F[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = J[\mu(\vec{r})] + \int d\vec{r}' \mu(\vec{r}') \frac{\delta n(\vec{r}')}{\delta n(\vec{r})} = \mu(\vec{r}) \quad (1.7)$$

1.7 Volumen n-dim Kugel

$$V_N = \frac{\pi^{N/2}}{\Gamma(\frac{N}{2} + 1)} R^N \quad (1.8)$$

1.8 Satz von Cavalieri

$$V_n = \int_{-R}^R V_{n+1} \left((R^2 - x_n^2)^{1/2} \right) dx_n \quad (1.9)$$

1.9 Faltungs-Theorem

$$\mathcal{F}(f * g) = (2\pi)^{\frac{n}{2}} \mathcal{F}(f) \mathcal{F}(g) \quad (1.10)$$

$$\mathcal{F}(f) * \mathcal{F}(g) = (2\pi)^{\frac{n}{2}} \mathcal{F}(fg) \quad (1.11)$$

1.10 Fouriertransformation

$$f_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \int d^d \vec{r} f(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} \quad (1.12)$$

$$f(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (1.13)$$

$$\delta_{\vec{k}, \vec{k}'} = \frac{1}{V} \int d^d \vec{r} e^{-i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{r}} \rightarrow \frac{(2\pi)^d}{V} \delta(\vec{k} - \vec{k}') \quad (1.14)$$

$$\delta(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} e^{+i(\vec{r} - \vec{r}')\vec{k}} \quad (1.15)$$

2. WH:letztes Semester

Response-Koeffizienten

$$\chi_{i,j}^{-1} = x_i \partial_{x_i} \xi_j = x_i \partial_{x_i} \partial_{x_j} y, \quad m^2 \text{ Stück}$$

Wärmekapazität

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_x, \quad x \in \{p, V\} \text{ rein thermisch}$$

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,N}$$

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

Kompressibilität

$$\kappa_x = V^{-1} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_x^{-1}, \quad x \in \{S, T\} \text{ rein mech.}$$

Thm. Ausdehnungs-Koeff.

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

Isobarer Ausdehnungs-Koeff.

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

• Thermodynamische Potentiale

$$- Y(X) \rightarrow Z(A) = Y - AX$$

$$- dZ = dY - AdX - XdA = -XdA$$

- Freie Energie

$$F(T, V, N) = U - TS = \mu N - pV$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

- Enthalpie

$$H(S, p, N) = U + pV$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN$$

- Gibbsche Freie Enthalpie

$$G(T, p, N) = H - TS = U + pV - TS = \mu N$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

- Großkanonisches Potential

$$J = U - Ts - \mu N = -pV$$

2.1 Statistik

- Phasenraum:

$$d\Gamma = \frac{\prod_{i=1}^N d\vec{q}_i d\vec{p}_i}{N! h^d}$$

- **kanonisches Ensemble**

- Zustandssumme

$$Z_{kan}(\beta, V, N) = \int d\Gamma e^{-\beta \mathcal{H}} = \int_E dE \cdot g(E) \cdot e^{-\beta \mathcal{H}} = \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} \int d^N \vec{r} e^{-\beta V(\vec{r}_i)}$$

- Erwartungswert

$$\langle A \rangle = \int d\Gamma A \cdot \varrho$$

- Phasenraumvolumen

$$\Gamma(E, V, N) = \int d\Gamma \Theta(E - \mathcal{H})$$

- Zustandsdichte

$$g(E) = \int d\Gamma \delta(E - \mathcal{H}) = \frac{d\Gamma}{dE}$$

- Energieverteilung

$$w(E) = \langle \delta(E - \mathcal{H}) \rangle = \frac{g(E)}{Z} \cdot e^{-\beta \mathcal{H}}$$

- Freie Energie $F = -\frac{1}{\beta} \ln(Z)$

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

- Entropie $S(T, V, N) = \frac{\langle \mathcal{H} \rangle}{T} + k_B \ln Z(T, V, N) = -\partial_T F = k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z)$

- Druck $p = -\partial_V F = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z$

- **großkanonisches Ensemble**

- Fugazität:

$$z = e^{\beta \mu} \tag{2.1}$$

- Zustandssumme

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\Gamma e^{-\beta(H - \mu N)} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_{kan}(\beta, V, N)$$

- Erwartungswert

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \int d\Gamma N e^{-\beta(H - \mu N)}}{Z_G}$$

- Teilchenzahl:

$$\langle N \rangle = \partial_{\beta \mu} \ln(Z_G) = z \partial_z \ln(Z_G)$$

– Fundamentalrelation

$$pV = -J(T, V, \mu) = k_B T \ln(Z_G(T, V, \mu))$$

- isotropes System:

$$Z(dim = 3) = (Z(dim = 1))^3$$

- Energie:

$$\frac{\langle E \rangle}{N} = \int_0^\infty g(\epsilon) n(\epsilon) \epsilon d\epsilon \quad (2.2)$$

- Teilchendichte:

$$\langle n \rangle = \frac{\langle N \rangle}{V} = \int_0^\infty g(\epsilon) n(\epsilon) d\epsilon \quad (2.3)$$

2.2 Ideales Gas

- thermische Wellenlänge: $\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$
- Zustandssumme: $Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{v}{\lambda_T^3} \right)^N$
- Freie Energie: $N k_B T (\ln(\lambda_T^3 n) - 1)$
 $Z(N) = \frac{Z(1)^N}{N!}$
- Entropie: $s = \frac{u}{T} + \frac{p}{T} v - \frac{\mu}{T} n = k_B \ln(u^{3/2} v)$
- Innere Energie: $U = \frac{3}{2} N k_B T$
- Druck: $p = n k_B T$
- Wärmekapazität: $C_V = \frac{3}{2} k_B$
- Fugazität: $z = Z(1)^{-1} = n \lambda_T^3 \ll 1$
- Teilchenzahl: $\langle N \rangle = \frac{zV}{\lambda_T^3}$

3. Quantengase

nichtrelativistische Fermionen und Bosonen, deren Wechselwirkungen vernachlässigt werden, Quasiteilchen in kondensierter Materie und relativistische Quanten, insbesondere Photonen

Bedingung: $n\lambda_T^3 \geq 1$ mit $\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$

- Schrödingergleichung: $i\hbar \frac{d}{dt}|\Psi\rangle = \hat{H}|\Psi\rangle$
- Erwartungswert: $\langle \hat{O} \rangle(t) = \langle \Psi(t) | \hat{O} | \Psi(t) \rangle$
- Darstellung über Orthonormalsystem: $|\Psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$ mit $c_n = \langle n | \Psi \rangle$
- Komplette Basis: $\langle n | m \rangle = \delta$ und $\mathbb{1} = \sum_n |n\rangle \langle n|$
- Kommutator: $[\hat{x}\hat{p}, \hat{H}] = \hat{x}[\hat{p}, \hat{H}] + [\hat{x}, \hat{H}]\hat{p}$
- Ehrenfestgleichung: $\frac{d}{dt}\langle \hat{O} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{O}] \rangle + \frac{\partial \hat{O}}{\partial t}$

3.1 Kinematik

- Hamiltonoperator: $\hat{\mathcal{H}} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m}$
- Einteilchenfunktionen im Ortsraum (in Volumen V, periodische Randbedingungen): $\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle = e^{\frac{i\vec{p}\vec{r}}{\hbar}}$
- Impulsquantenzahlen: $\vec{p} = \hbar\pi V^{-\frac{1}{d}}(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_d)$
- Einteilchenenergie: $E_k = \frac{\vec{p}^2}{2m}$
- Einteilchenzustandsdichte: $g(E) = gg_0 E^{\frac{d}{\tau}-1}$
- Integral-Approximation: $\sum_k n_k \rightarrow \int d\epsilon g(\epsilon) n(\epsilon)$

$$\mathfrak{g} = \begin{cases} -2 & \text{Photonen} \\ d & \text{Phononen} \\ 2 & \text{Elektronen} \end{cases} \quad (3.1)$$

$$\tau = \begin{cases} -2 & \text{massiv} \\ 1 & \text{masselos} \end{cases} \quad (3.2)$$

3.2 Statistik

$$\delta = \begin{cases} -1 & \text{Bosonen} \\ 1 & \text{Fermionen} \\ 0 & \text{klassischer Limes} \end{cases}$$

- von Neumann-Gleichung: $i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\rho}(t) = [\hat{H}, \hat{\rho}(t)]$
- Phasenraumdichte: $\hat{\rho} = \sum_n p_n |n\rangle \langle n|$
- kanonisches Ensemble: $\hat{\rho} = \frac{1}{Z} \exp^{-\beta \hat{H}}$ und $p_n = \langle n | \hat{\rho} | n \rangle = \frac{1}{Z} \exp^{-\beta E_n}$
- kanonische Zustandssumme: $Z = \text{tr}(\exp^{-\beta \hat{H}}) = \sum_n \exp^{-\beta E_n}$
- Ununterscheidbarkeit der Teilchen
Basissystem der N-Teilchenzustände:

$$|p_1, p_2, \dots, p_N\rangle = \mathcal{N} \sum_{\mathbb{P}} (-\delta)^P \mathcal{P} |\vec{p}_{\mathcal{P}_1}\rangle |\vec{p}_{\mathcal{P}_2}\rangle \dots |\vec{p}_{\mathcal{P}_N}\rangle$$

Fermionen: Slaterdeterminante, Pauliprinzip

- Besetzungszahlenbasis: $|p_i\rangle \rightarrow |n_{\vec{k}}\rangle$
- Bedingung: $N = \sum_k n_k$
- Energie: $E(n_k) = \sum_k n_k \epsilon_k$
- **Großkanonische Zustandssumme:**

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n_k} e^{-\beta(E(n_k) - \mu N)} = \sum_{n_k} e^{-\beta \sum_k n_k (\epsilon_k - \mu)} \\ &= \prod_k \sum_{n_k} e^{-\beta n_k (\epsilon_k - \mu)} = \prod_k (1 + \delta e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)})^{\frac{1}{\delta}} \end{aligned}$$

Achte auf die Konvergenz! ($\mu \rightarrow 0$)

- Bosonen: $\mu < \epsilon_k$ (sonst konvergiert die Summe nicht)
- klassischer Limes: $\delta \rightarrow 0 : (1 + \delta e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)})^{\frac{1}{\delta}} \rightarrow e^{e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}}$
- **Fundamentalrelation:**

$$pV = -J = \beta^{-1} \ln(Z_G) = \frac{k_B T}{\delta} \sum_k \ln(1 + \delta e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}) = \frac{\tau}{d} \int d\epsilon g(\epsilon) n(\epsilon) \epsilon$$

Durch Integral-Approximation: $p = \frac{\tau}{d} u$ (auch für Kondensation gültig: ϵ in Integral killt $\frac{n(\epsilon_0)}{V}$)

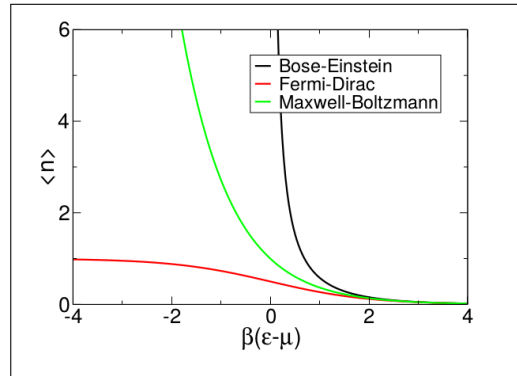
- **mittlere Teilchenanzahl**

$$n \cdot V = \langle N \rangle = \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta \mu} = \sum_k \langle n_k \rangle$$

Man kann daraus $\mu(\langle N \rangle)$ entwickeln (Sommerfeld-Entwicklung)

- Verteilung:

$$n(\epsilon_k) = \langle n_k \rangle = \frac{\partial J}{\partial \epsilon_k} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + \delta}$$



- Innere Energie

$$U = \sum_k \epsilon_k \langle n_k \rangle = \frac{d}{\tau} PV$$

- Observablen:

$$\langle \hat{A} \rangle = V \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) n(\epsilon) \hat{A}$$

- Integrale: Fermi-Dirac-Funktion, Bose-Einstein-Funktion (siehe Bild)
Bose-Integral: $\mu = 0 \rightarrow$ Funktion geht in Zeta-Funktion über.

- Lösungen:

$$\delta = \begin{cases} \mathfrak{g} f_{5/2}(z) / \beta \lambda_T^3 & \text{massive Fermionen} \\ \mathfrak{g} g_{5/2}(z) / \beta \lambda_T^3 & \text{massive Bosonen} \\ \mathfrak{g} \frac{\pi^2 (k_B T)^4}{45 (\hbar c)^3} & \text{masselose Bosonen (Welle)} \end{cases}$$

3.3 Bose-Einstein-Kondensation

- $\delta = -1$, $\tau = 2$, $\mathfrak{g} = 3$
- Teilchendichte/Temperatur ist begrenzt (Bild):

$$n = \frac{\langle N \rangle}{V} = \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) n(\epsilon) = \frac{g_{3/2}(z)}{\lambda_T^3} \quad (3.3)$$

$$\Rightarrow n \lambda_T^3 \leq g_{3/2}(1) = \zeta(3/2) \text{ (Zetafunktion) für } \mu = 0$$

$\Rightarrow$ Man kann T nicht zu klein und n nicht zu groß in dieser Approximation wählen, danach gibt es Konvergenzprobleme $\Rightarrow$ Definition von T_c und n_c

- Grundzustand:

$$n(\epsilon \rightarrow \epsilon_0) \approx \frac{k_B T}{\epsilon_0 - \mu} \approx O(V), O(N)$$

$\Rightarrow$ extensive Besetzung eines Summengliedes $\Rightarrow$ Konvergenz: $n(\epsilon_0)$ muss aus $\sum \dots$ genommen werden, bevor es in ein Integral übergeht

- Korrektur für $\mu = 0$ ($T \leq T_c \approx \mu K$, $n \geq n_c = \frac{\zeta(3/2)}{\lambda_{T_c}^3}$):

$$n = \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) n(\epsilon) + \frac{n(\epsilon_0)}{V} = \frac{\zeta(3/2)}{\lambda_T^3} + \frac{n(\epsilon_0)}{V} \quad (3.4)$$

- Ordnungsparameter (Bild):

$$\Psi = \frac{n(\epsilon_o)}{nV} = \begin{cases} 0 & \text{für } T \geq T_c, n \leq n_c \\ 1 - (\frac{T}{T_c})^{3/2} = 1 - \frac{n_c}{n} & \text{für } T \leq T_c, n \geq n_c \end{cases}$$

⇒ Kondensation im Impulsraum

- **Thermodynamik:** Für $T < T_c$ ist die Thermodynamik ist alles proportional zum idealen Gas mal der „normal fraction“.
 - „normal fraction“: $n_n = n(1 - \Psi)$
 - Impuls: $p = \frac{2}{3}u = 0.51n_n k_B T = 0.51k_B T = 0.51n k_B T (\frac{T}{T_c})^{3/2}$
 → horizontale isotherme mit wert p_c im p-v-Diagramm für $T \leq T_c$ (Bild)
 $p_c = p(T, n = n_c) \propto (k_B T)^{5/2}$ Bild
 $p_c = p(T = T_c, n) \propto n^{5/3}$
 → Druck ist abhängig von T, n an ein Maximum p_c gebunden
 - Wärmekapazität (Bild): $nC_v = 1.9n_n k_B$
- **Experiment:** „time-of-flight“ Messung

3.4 Entartetes Fermigas

- $\delta = 1$, $\tau = 2$, $d = 3$
- Fermi-Verteilung Bild: $n(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1}$
- Teilchendichte: $n = \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) n(\epsilon) = \mathfrak{g} \frac{f_{3/2}(z)}{\lambda_T^3}$
- Teilchenerhaltung (??) Bild: $\mu \leq \epsilon_F$
- „Tieftemperaturen“ ($T < 10^5 K$): $T \rightarrow 0$, $\mu = \epsilon_F$
 - $n(\epsilon) \rightarrow \Theta(\epsilon_F - \epsilon)$
 - $n = \Gamma(\epsilon_F) = \int_0^{\epsilon_F} g(\epsilon) d\epsilon \propto \epsilon_F^{d/\tau}$
 → $\Gamma(\epsilon) V = N$
 → Impulsraumvolumen $\approx$ Phasenraumvolumen $\approx$ Teilchenzahl $N \approx$ Zustandzahl
 - Druck: $p_0 = \frac{\tau}{d} u_0 = \frac{\tau}{d} \int_0^{\epsilon_F} g(\epsilon) \epsilon d\epsilon \propto n^{5/3}$
 → Ist von unten beschränkt (Beim Bosegas von oben beschränkt)
 - Entropie (3. Gesetz der Thermodynamik): $Ts_0 = u_0 + p_0 - n\epsilon_0 = 0$
 → Kondensat enthält keine Entropie (für $T \rightarrow 0$ wie beim Bosegas)
 → für finite T: $Ts = u + p - n\mu = O(T^2)$ (aus Sommerfeldentwicklung)

3.5 Sommerfeldentwicklung für Fermigas

- Berechnung von $\mu(T), p(T), u(T)$
- partielle Integration:

$$n = \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) n_\mu(\epsilon) = \Gamma(\epsilon) n_\mu(\epsilon) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty d\epsilon \Gamma(\epsilon) \delta_\epsilon n_\mu(\epsilon) \quad (3.5)$$

- Ableitung von $n_\mu(\epsilon)$: $\delta_\epsilon n_\mu(\epsilon) = -\beta \frac{e^{\beta(\epsilon - \mu)}}{(e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1)^2}$ nahe an Deltafunktion

- Taylerentwicklung von Γ in der Nähe von $\mu \neq \epsilon_F$ mit $x = \beta(\epsilon - \mu)$

$$\Gamma(\epsilon) = \Gamma(\mu) + [linear] + \frac{1}{2!} \delta_\epsilon g(\epsilon) \Big|_{\epsilon=\mu} (\epsilon - \mu)^2 + O(\epsilon^3) \quad (3.6)$$

$$\Rightarrow n = \int_0^\infty \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} \Gamma(\mu + x k_B T) dx = \Gamma(\mu) n(0) - \frac{1}{2!} \delta_\epsilon g(\epsilon) \Big|_{\epsilon=\mu} \int_0^\infty d\epsilon (\epsilon - \mu)^2 \delta_\epsilon n_\mu(\epsilon) \quad (3.7)$$

- ungerade Potenzen verschwinden wegen der Symmetrie von $\delta_\epsilon n_\mu(\epsilon)$

$$\epsilon_F^{d/\tau} \propto n = \Gamma(\mu) - \frac{1}{2!} \delta_\epsilon g(\epsilon) \Big|_{\epsilon=\mu} \frac{\pi^2}{3\beta^2} \quad (3.8)$$

- chemisches Potential:

$$\mu = \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 \right] \quad (3.9)$$

$$\mu - \mu_0 = \frac{-\pi^2}{12} \frac{T}{T_F} k_B T \quad (3.10)$$

- Druck:

$$p - p_0 = \frac{\pi^2}{6} n_n k_B T \quad (3.11)$$

- „normal fraction“: $n_n = n(1 - \Psi) = n(\frac{T}{T_F})$

- Entropie:

$$Ts = u + p + n\mu = O(T^2) \Rightarrow s = O(T) \quad (3.12)$$

3.6 3.Hauptsatz für Quantengase

- Bosonen:

$$c_v \propto \begin{cases} T^{d/2} & \text{für „massiv“ } \tau = 2 \\ T^d & \text{für „masselos“ } \tau = 1 \end{cases} \quad (3.13)$$

- Fermionen:

$$c_v = k_B \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F} \quad (3.14)$$

3.7 Klassischer Limes und Austauschwechselwirkung

- Bedingung: $n\lambda_T^3 \rightarrow 0$
- Phasenraumvolumen: $\Gamma \gg N \Rightarrow$ Kontinuum-Approximation
- Zustandssumme über die Summe über (anti-)symmetrischen Produkt-Eigenzuständen:

$$Z = \text{tr} \left[e^{-\beta \hat{H}} \right] = \sum_{\vec{p}_i} \langle \vec{p}_i | e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} | \vec{p}_i \rangle \quad (3.15)$$

mit den (anti-)symmetrischen Produkt-Eigenzuständen

- Zu beachten Anti-/ Symmetrie der Eigenfunktionen (siehe Permutationsfunktion)
- Approximation durch Integral

$$Z = \int \frac{d^N \vec{p}}{h^{3N} N!} \sum_P (-\delta)^P \exp[-\beta \frac{p_1^2}{2m} - i\vec{p}_1(\vec{r}_1 - r_{P_1})/\hbar] \exp[\dots] \exp[-\beta \frac{p_N^2}{2m} - i\vec{p}_N(\vec{r}_N - r_{P_N})/\hbar] \quad (3.16)$$

- Heranziehen der ersten Permutationsterme (nur für hohe T) bis quadratische Ordnung (siehe Virial-Entwicklung im kanonischen Ensemble)
 → nur zwei Partikel können getauscht werden.
 → ist möglich da die Wahrscheinlichkeit bei hohem T sehr niedrig ist, dass zwei (zu tauschende) Partikel in selben Volumen λ_T^3 sind

$$Z = Z_{ig} \int \frac{d^N \vec{r}_N}{V^N} \exp[-\beta \sum_{i < j} V_{eff}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)] \quad (3.17)$$

$$(3.18)$$

- Virial-Entwicklung:

$$Z \approx Z_{ig} (1 - \delta \frac{N(N-1)}{2} \int d^3 \vec{r} \frac{\vec{r}}{V} e^{-\frac{2\pi \vec{r}^2}{\lambda_T^2}}) \quad (3.19)$$

mit dem Statistischen Potential **Bild**:

$$V_{eff} = -k_B T \ln[1 - \delta e^{-\frac{2\pi \vec{r}^2}{\lambda_T^2}}] \quad (3.20)$$

für Bosonen attraktiv und Fermionen repulsiv

- Quintessenz: Auf Semiklassischen Level (nur bei hohen T und niedrigen n!) verhalten sich Fermionen und Bosonen wie klassische Teilchen mit statistischen Potential
- Freie Energie:

$$\beta F = \beta F_{ig} + N B n \quad (3.21)$$

- Zweiter Virial Koeffizient: $B = \frac{\delta \lambda_T^3}{2^{5/2}}$

4. Wechselwirkende Vielteilchen-Systeme

4.1 Definitionen

- Paarwechselwirkungen: Einfaches Bild von realer Komplexität von Vielteilchensystemen

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \mathcal{V}(\{\vec{r}_i\}) \quad (4.1)$$

mit $\mathcal{V}(\{\vec{r}_i\}) = \sum_{i < j} \nu(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$

- **Paarkorrelation („pair correlation“):** (zweite Gleichung für ununterscheidbare Teilchen)

- mikroskopische Dichte: $\hat{n}(\vec{r}) = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$
- „one point“ Funktion: $n(\vec{r}) = \langle \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \rangle = \langle N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \rangle$
→ homogenes System: $n(\vec{r}) = \frac{\langle N \rangle}{V} = \text{const}$
- „two point“ Funktion: $n(\vec{r}', \vec{r}'') = \langle \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r}' - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}'' - \vec{r}_j) \rangle = \langle N(N-1) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}'' - \vec{r}_j) \rangle$
→ homogenes System: $n(\vec{r}', \vec{r}'') = n(\vec{r}'') = n(\vec{r}')$

- **Paar-Korrelationsfunktion**

$$g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{n(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2)} \quad (4.2)$$

- **Radiale Verteilungsfunktion** (siehe Bild):

$$g(\vec{r}) = \frac{V}{\langle N \rangle^2} \int d\vec{r}' n(\vec{r}' + \vec{r}, \vec{r}') = \frac{V}{\langle N \rangle^2} \langle \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i + \vec{r}_j) \rangle = \frac{V}{\langle N \rangle^2} \langle N(N-1) \delta(\vec{r} - \vec{r}_2 + \vec{r}_1) \rangle \quad (4.3)$$

- homogenes System ($\langle N \rangle = \text{const}$): $g(\vec{r}) = V \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_2 + \vec{r}_1) \rangle$
- isotropisches System: $g(\vec{r}) = g(|\vec{r}|)$
($\sim$ Wahrscheinlichkeit, ein Partikel im Abstand r zu finden)
- Limes $n \rightarrow 0$: $g(r) \sim e^{-\beta V(r)}$

- **Paar-Fluktuation („pair fluctuation“)** (siehe Bild) für homogene Systeme:

$$h(\vec{r}) = g(\vec{r}) - 1 = \frac{1}{n^2} (\langle \hat{n}(\vec{r}) \hat{n}(0) \rangle - \langle \hat{n}(0) \rangle^2) \quad (4.4)$$

$\Rightarrow h(\vec{r}), g(\vec{r})$ beinhalten die Information zur Pack-Struktur von Atomen/Molekülen

- **Strukturfaktor („structure factor“)** (Youngs Prinzip)(siehe Bild) für homogene Systeme:

$$S_{\vec{q}} = \frac{1}{N} \langle \sum_{i,j} e^{i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle = \frac{1}{\langle N \rangle} \int d\vec{r}' d\vec{r}'' e^{-i\vec{q}(\vec{r}' - \vec{r}'')} \langle \sum_{i,j} \delta(\vec{r}' - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}'' - \vec{r}_j) \rangle \quad (4.5)$$

$$= 1 + \frac{1}{\langle N \rangle} \int d\vec{r}' d\vec{r}'' e^{-i\vec{q}(\vec{r}' - \vec{r}'')} n(\vec{r}', \vec{r}'') = 1 + n \int d\vec{r} e^{-i\vec{q}(\vec{r})} g(\vec{r}) \quad (4.6)$$

$$= 1 + (2\pi)^d n \delta(\vec{q}) + n \int d\vec{r} e^{i\vec{q}\vec{r}} h(\vec{r}) \quad (4.7)$$

- **Fluktuations-Dissipations-Theorem:**

$$S_{\vec{q} \rightarrow 0} = 1 + n \int d\vec{r} h(\vec{r}) \quad (4.8)$$

$$= \frac{1}{\langle N \rangle} \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = nk_B T \kappa_T \quad (4.9)$$

$\Rightarrow$ Phasenübergänge (siehe Bild):

Langreichweitige Korrelation $\Leftrightarrow$ Große Fluktuationen $\Leftrightarrow \int d\vec{r} h(\vec{r})$ divergiert

4.2 Paarkorrelation und konstitutive Relationen

- **Energie:**

$$U = \langle H \rangle = \frac{3}{2} k_B T \langle N \rangle + \langle \mathcal{V}(\{\vec{r}_i\}) \rangle \quad (4.10)$$

$$= \frac{3}{2} k_B T \langle N \rangle + \frac{1}{2} \langle N(N-1) \nu(\{\vec{r}_{12}\}) \rangle \quad (4.11)$$

$$= \frac{3}{2} k_B T \langle N \rangle + \int d\vec{r} \nu(\{\vec{r}\}) \frac{1}{2} \langle N(N-1) \delta(\vec{r} - \vec{r}_{12}) \rangle \quad (4.12)$$

$$= \frac{3}{2} k_B T \langle N \rangle \left[1 + \frac{n}{3k_B T} \int d\vec{r} \nu(\{\vec{r}\}) g(\vec{r}) \right] \quad (4.13)$$

- **Druck:**

$$p = -\partial_V F = \frac{1}{\beta} \partial_V \ln(Z_{ig} Q) = nk_B T \left[1 - \frac{n}{6k_B T} \int d\vec{r} \vec{r} \nabla \nu(\{\vec{r}\}) g(\vec{r}) \right] \quad (4.14)$$

mit $Q(N) = \int \frac{d^N \vec{r}}{V^N} e^{-\beta \mathcal{V}(\{\vec{r}_i\})}$

4.3 Gase und Virial-Entwicklung

- **Radiale Verteilungsfunktion (für $n \rightarrow 0$)**

$$g(\vec{r}) \propto e^{-\beta \nu(\vec{r})} \quad (4.15)$$

- **2. Virial-Koeffizient:**

$$B(T) = -\frac{1}{2} \int d\vec{r} e^{-\beta \nu(\vec{r})} - 1 \quad (4.16)$$

- **Energie (für $n \rightarrow 0$)**

$$\frac{U}{3/2 N k_B T} = 1 - \frac{2nT}{3} \partial_T B(T) \quad (4.17)$$

- **Druck (für $n \rightarrow 0$)**

$$\frac{p}{nk_B T} = 1 + \frac{n}{6} \int d\vec{r} \vec{r} \nabla f(\vec{r}) = 1 + nB(T) \quad (4.18)$$

- **Freie Energie:**

$$\beta F = \beta F_{ig} + NBn \quad (4.19)$$

4.3.1 Virial-Entwicklung

4.3.1.1 Großkanonisches Ensemble:

$$\frac{pV}{k_B T} = \ln Z_G = \ln \left(\sum_N Z(T, V, N) z^N \right) \quad (4.20)$$

mit Fugaztität: $z = e^{\beta\mu}$

- Gase: $z \ll 1 \rightarrow$ Entwicklung nach z

$$\Rightarrow \ln Z_G \approx \ln(1 + Z(1)z + Z(2)z^2) \quad (4.21)$$

$$\approx Z(1)z + (2Z(2) - Z^2(1))\frac{z^2}{2} \quad (4.22)$$

mit $\ln(1+x) \approx x - \frac{x^2}{2}$

- Teilchendichte:

$$\langle N \rangle = z \partial_z \ln Z_G \approx Z(1)z + (2Z(2) - Z^2(1))z^2 \quad (4.23)$$

- Kombination von N-Approximation mit z-Approximation (in zweiter Ordnung zu z):

$$\frac{pV}{k_B T} = N - (2Z(2) - Z^2(1))\frac{z^2}{2} \quad (4.24)$$

$$= N - nVN \frac{(2Z(2) - Z^2(1))}{(Z(1)z + \dots)^2} \frac{z^2}{2} \quad (4.25)$$

$$\frac{p}{nk_B T} = 1 + B(T)n + O(n^2) \quad (4.26)$$

mit $B(T) = -\frac{V}{2} \left[\frac{2Z(2)}{Z^2(1)} - 1 \right] = -\frac{V}{2} [Q(2) - 1] = -\frac{1}{2} \int d\vec{r} f(\vec{r})$

mit Konfigurationsintegral: $Q(2) = \int \frac{d^2 \vec{r}}{V^2} e^{-\beta \mathcal{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} = \int \frac{d\vec{r}}{V} e^{-\beta \nu(\vec{r})}$

mit Mayer-Funktion: $f(\vec{r}) = e^{-\beta \nu(\vec{r})} - 1$

4.3.1.2 Kanonisches Ensemble:

$$Z = Z_{ig} \cdot Q = Z_{ig} \int \frac{d^N \vec{r}}{V^N} \exp[-\beta \sum_{i < j} \nu(r_{ij})] \quad (4.27)$$

$$(4.28)$$

mit $Q = \int \frac{d^N \vec{r}}{V^N} e^{-\beta \mathcal{V}(\{\vec{r}_i\})} = \int \frac{d^N \vec{r}}{V^N} e^{-\beta \sum_{i < j} \nu(r_{ij})}$

- Definition:

$$f_{ij} = e^{-\beta \nu(r_{ij})} - 1 \quad (4.29)$$

- Konfigurations-Integral:

$$Q = \int \prod_{1 < i < j < N} (1 + f_{ij}) \frac{d^{3N} r_i}{V^N} \quad (4.30)$$

- Cluster-Entwicklung:

$$\prod_{1 < i < j < N} (1 + f_{ij}) = 1 + \sum_{1 < i < j < N} f_{ij} + \sum_{i < j} \sum_{k < l} f_{ij} f_{kl} + \dots \quad (4.31)$$

- Approximation für kleine Dichten: Betrachte nur paarweise Wechselwirkung. $\rightarrow$ Wahrscheinlichkeit, dass zwei Partikel nahe beieinander sind, ist gering, für 3 Partikel ist sie verschwindend gering $\rightarrow \prod_{1 < i < j < N} (1 + f_{ij}) \approx 1 + \sum_{1 < i < j < N} f_{ij}$

$$Q = 1 + \int \sum_{1 < i < j < N} f_{ij} \frac{d^{3N} r_i}{V^N} \quad (4.32)$$

- ununterschiedbare Teilchen:

$$Q = 1 + \frac{N(N-1)}{2} \int f_{12} \frac{d\vec{r}_{12}}{V} \quad (4.33)$$

- kanonische Zustandssumme:

$$Z = Z_{ig} \cdot Q = Z_{ig} \left[1 + \frac{N(N-1)}{2V} \int e^{-\beta \nu(\vec{r})} - 1 d\vec{r} \right] \quad (4.34)$$

$$(4.35)$$

4.3.2 Potential der mittleren Kraft

- für beliebige n:

$$g(\vec{r}) = e^{-\beta w(\vec{r})} \quad (4.36)$$

mit $w(\vec{r}) = \nu(\vec{r}) + \Delta w(\vec{r})$

$$\nabla w(\vec{r}) = -\frac{k_B T}{g(\vec{r})} \nabla g(\vec{r}) = \frac{k_B T V}{g(\vec{r})} \langle \nabla_{12} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{12}) \rangle = \langle \nabla_{12} \nu(r_{12}) \rangle \Big|_{\vec{r}_{12}=\vec{r}} \quad (4.37)$$

- $w(\vec{r})$ ist die Gleichgewichts-Kraft die aufgebracht werden muss, um zwei Partikel vom ∞ zu $\vec{r}$ (relative Position) zu bringen $\approx$ Freie Energie

4.3.3 Ornstein-Zernike Integral-Gleichung

- Direkte Korrelationsfunktion $c(\vec{r})$ (für homogene Systeme):

$$h(\vec{r}) = c(\vec{r}) + n \int d\vec{r}' c(\vec{r} - \vec{r}') h(\vec{r}') \quad (4.38)$$

$$h_q = c_q + n c_q h_q \quad (4.39)$$

$$S_q = 1 + n h_q = \frac{1}{1 - n c_q} \quad (4.40)$$

- Interpretation

1. Exakte selbstkonsistente Relation, die nebeneinander für h und c gelöst werden muss. Benutze „closure relations“ (hypernetted chains, Born-Green, Percus-Yevick random phase approximation, Mean Spherical Approximation, etc.), um h und c zu beschränken (Nebenbedingungen) $\Rightarrow$ nicht-pertubativ, unkontrollierbare Approximationen
 - Mean Spherical Approximation: $c(r) \approx -\beta \nu(r)$

- random phase approximation: $c(r) \approx -\beta\nu(r)$

$$h = c + nc * c + n^2 c * c * c \quad (4.41)$$

$\Rightarrow g(r)$ wird aus einer Kette von „short-range“ (direkte) Korrelationen in $c(r)$ gebildet

- Percus-Yevick closure for hard spheres:

$$c(r) = g(r)(1 - e^{-\beta\nu(r)}) \quad (4.42)$$

$$h(r < \sigma) = -1 \quad c(r > \sigma) = 0 \quad (4.43)$$

2. Eine Art von Störungs-Serien

- Asakura-Oosawa approximation: Störungsentwicklung, „low-density limit“ (akkuratere Darstellung durch Gleichung 4.37 und Percus-Yevick) :

$$h(r) \sim c(r) \sim f(r) = e^{-\beta\nu(r)} - 1 \quad (4.44)$$

$$\rightarrow h(\vec{r}) \sim f(\vec{r}) + n \int d\vec{r}' f(\vec{r} - \vec{r}') f(\vec{r}') \quad (4.45)$$

$\rightarrow$ hardspheres:

$$f(r > \sigma) = 0 \quad h(r > \sigma) = e^{-\beta\Delta w(r)} - 1 \sim -\beta\Delta w(r) \quad (4.46)$$

$$\Rightarrow \beta\Delta w(r_{12}) = -n \int d\vec{r}_3 f(r_{13}) f(r_{23}) + O(n^2) \quad (4.47)$$

4.4 Thermodynamische Störungstheorie und Fluktuations-Dissipations-Theorem

- Doppel-Hierarchie der isothermen Ableitungen von $F(T, V, N)$ und $J(T, V, \mu)$

4.4.1 Thermodynamik

- Freie Energie $f = \frac{F}{V}$:

$$\partial_n^2 \beta f = \frac{1}{n^2 k_B T \kappa_T} \quad (4.48)$$

- Großkanonisches Potential $j = \frac{J}{V}$:

$$-\partial_{\beta\mu}^2 j = n S_{q \rightarrow 0} = n^2 k_B T \kappa_T \quad (4.49)$$

- Doppel-Hierarchie:

$$(\partial_n^2 \beta f)(-\partial_{\beta\mu}^2 j) = 1 \quad (4.50)$$

4.4.2 Dichte-Funktional-Theorie

- lasse räumliche Variationen zu: $n(\vec{r}), \mu(\vec{r}) \rightarrow$ bedingt durch externe Felder
- Hamiltonian:

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \mathcal{V}(\{\vec{r}_i\}) + \mathcal{U}(\{\vec{r}_i\}) = \quad (4.51)$$

$$= \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \hat{n}(\vec{r}) \nu(\vec{r} - \vec{r}') \hat{n}(\vec{r}') + \int d\vec{r} u(\vec{r}) \hat{n}(\vec{r}) \quad (4.52)$$

mit $\hat{n} = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$ und $\langle \hat{n}(\vec{r}) \rangle = n(\vec{r})$

- Funktional-Ableitung von $\mathcal{H}$:

$$\frac{\delta^2 \mathcal{H}}{\delta n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}')} = \nu(\vec{r} - \vec{r}') \quad (4.53)$$

- Positions-abhängiges chemisches Potential:

$$\mu(\vec{r}) = \mu - u(\vec{r}) \quad (4.54)$$

- Großkanonische Zustandssumme:

$$Z_G = \sum_N \frac{1}{N! \lambda_T^3} \int d^N \vec{r} \exp\{-\beta (\mathcal{V}(\{\vec{r}_i\}) - \mu(\vec{r}))\} = e^{-\beta J} \quad (4.55)$$

- Funktional-Pfad-Integral:

$$\langle \dots \rangle = \int \mathcal{D}[\hat{n}(\vec{r})] \dots \quad (4.56)$$

→ Integration über alle möglichen Realisationen von $\hat{n}(\vec{r})$

- Minimierung von J :

$$\frac{-\delta J}{\delta n(\vec{r})} = 0 \quad (4.57)$$

- Funktional-Ableitung von J :

$$\frac{-\delta J}{\delta \mu(\vec{r})} = n(\vec{r}) \quad (4.58)$$

$$\frac{-\delta^2 \beta J[\mu(\vec{r})]}{\delta \beta \mu(\vec{r}) \delta \beta \mu(\vec{r}')} = \langle \delta \hat{n}(\vec{r}) \delta \hat{n}(\vec{r}') \rangle = \langle \hat{n}(\vec{r}) \hat{n}(\vec{r}') \rangle - \langle \hat{n}(\vec{r}) \rangle \langle \hat{n}(\vec{r}') \rangle = G(\vec{r}, \vec{r}') \quad (4.59)$$

- Funktional-Ableitung von $F[n(\vec{r})] = J + \int d\vec{r} n(\vec{r}) \mu(\vec{r})$:

$$\frac{\delta F}{\delta n(\vec{r})} = \mu(\vec{r}) \quad (4.60)$$

$$\frac{\delta^2 \beta F}{\delta n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}')} = G^{-1}(\vec{r}, \vec{r}') \quad (4.61)$$

- Paar-Korrelations-Funktion:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \langle (\hat{n}(\vec{r}) - n(\vec{r})) (\hat{n}(\vec{r}') - n(\vec{r}')) \rangle = \langle \sum_{i,j} \delta(\vec{r}' - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}'' - \vec{r}_j) \rangle - n(\vec{r}) n(\vec{r}') \quad (4.62)$$

$$= n(\vec{r}', \vec{r}) + n(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') - n(\vec{r}) n(\vec{r}') = n(\vec{r}) n(\vec{r}') h(\vec{r}, \vec{r}') + n(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (4.63)$$

→ $G(\vec{r}, \vec{r}')$ ist symmetrisch in Argumenten

→ Zusammenhang zwischen Korrelationsfunktion und Response-Funktion

homogenes System: $G(\vec{r}) = n^2 h(\vec{r}) + n \delta(\vec{r})$

$S_q = \frac{1}{n} \int d\vec{r} G(\vec{r}) e^{iq\vec{r}}$

- Doppel-Hierarchie:

$$\int d\vec{r}'' \frac{-\delta^2 J}{\delta \mu(\vec{r}) \delta \mu(\vec{r}'')} \frac{\delta^2 \beta F}{\delta n(\vec{r}'') \delta n(\vec{r}')} = \int d\vec{r}'' G(\vec{r}, \vec{r}'') G^{-1}(\vec{r}'', \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (4.64)$$

Fourier-Raum: $G_q^{-1} = \frac{1}{G_q}$

- Ideales Gas Freie Energie:

$$\beta F_{ig} = \int d\vec{r} n(\vec{r}) [\ln(n(\vec{r})\lambda_T^3) - 1] \quad (4.65)$$

$$\frac{\delta F_{ig}}{\delta n(\vec{r})} = \mu_{ig}(\vec{r}) \quad (4.66)$$

$$\frac{\delta^2 \beta F_{ig}}{\delta n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}')} = \frac{\delta(\vec{r} - \vec{r}')}{n(\vec{r})} \quad (4.67)$$

- externe Freie Energie und direkte Korrelationsfunktion:

$$\frac{\delta F_{ex}}{\delta n(\vec{r})} = \mu(\vec{r}) - \mu_{ig}(\vec{r}) = \mu_{ex}(\vec{r}) \quad (4.68)$$

$$\frac{\delta^2 \beta F_{ex}}{\delta n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}')} = -c(\vec{r}, \vec{r}') \quad (4.69)$$

$$\frac{\delta^2 \beta F}{\delta n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}')} = \frac{\delta(\vec{r} - \vec{r}')}{n(\vec{r})} - c(\vec{r}, \vec{r}') \quad (4.70)$$

- Ornstein-Zerneck-Gleichung:

$$h(\vec{r}, \vec{r}') = c(\vec{r}, \vec{r}') + \int d\vec{r}'' h(\vec{r}, \vec{r}'') n(\vec{r}'') c(\vec{r}'', \vec{r}') \quad (4.71)$$

- Für homogene Flüssigkeiten:

$$h(r) = c(r) + n \int d\vec{r}_3 h(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|) c(|\vec{r}_2 - \vec{r}_3|) \quad (4.72)$$

- Fourierraum:

$$h_q = c_q + n h_q c_q \quad \rightarrow S_q = 1 + n h_q = \frac{1}{1 - n c_q} \quad (4.73)$$

4.4.3 Fluktuations-Response-Theorem

- für homogene Flüssigkeiten: abgeleitet durch Störungstheorie 1. Ordnung
- externe Störung:

$$u(\vec{r}) = \frac{u_q}{V} e^{i\vec{q}\vec{r}} \quad (4.74)$$

- Störungs-Hamiltonian:

$$\mathcal{U} = \int d\vec{r} \hat{n}(\vec{r}) u(\vec{r}) = \frac{u_q \hat{n}_{-q}}{V} \quad (4.75)$$

mit $\hat{n}_q = \sum_i e^{-i\vec{q}\vec{r}}$

- Resultierendes Dichtefeld (in Anwesenheit der Störung $\mathcal{U}$)

$$\langle \hat{n}_q \rangle_{\mathcal{U}} = \frac{\langle \hat{n}_q e^{-\beta \mathcal{U}} \rangle}{\langle e^{-\beta \mathcal{U}} \rangle} \sim n_q + \frac{\beta u_q}{V} (\langle \hat{n}_q \rangle \langle \hat{n}_{-q} \rangle - \langle \hat{n}_q \hat{n}_{-q} \rangle) \quad (4.76)$$

- Abweichung vom homogenen System:

$$\nabla n_q^{(U)} = \langle \hat{n}_q \rangle_U - \langle \hat{n}_q \rangle = -\frac{\beta u_q}{V} \langle \delta \hat{n}_q \delta \hat{n}_{-q} \rangle = -\beta u_q n_q \quad (4.77)$$

- Suszeptibilität:

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\delta n(\vec{r})}{\delta u(\vec{r}')} \quad (4.78)$$

Homogenes System: $\chi(\vec{r}, \vec{r}') \rightarrow \chi(\vec{r} - \vec{r}') \rightarrow \chi_q$

- **Fluktuations-Response-Theorem**

$$\chi_q = \frac{\delta n_q}{\delta u_q} = -\beta n_q S_q \quad (4.79)$$

Der Strukturfaktor (Suszeptibilität) kontrolliert die Dichteänderung als Antwort zu einem externen Störungs-Potential.

4.4.4 Störungstheorie

1.

$$\beta F_{ex}[n(\vec{r})] = - \int_0^1 d\alpha \int d\vec{r} n(\vec{r}) \int_0^\alpha d\alpha' \int d\vec{r}' n(\vec{r}') c_{\alpha'}(\vec{r}, \vec{r}') \quad (4.80)$$

für homogene Systeme: $\beta f_{ex}(\vec{r}) = -n^2 \int_0^1 \alpha (1 - \alpha) c_\alpha(\vec{r})$

2.

$$F_{ex}[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int_0^1 d\alpha \int d\vec{r} \int d\vec{r}' n_\alpha(\vec{r}, \vec{r}') \nu_\alpha(\vec{r} - \vec{r}') \quad (4.81)$$

4.4.4.1 Random-Phase-Approximation

$$F_{ex}[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' n(\vec{r}) \nu(\vec{r} - \vec{r}') n(\vec{r}') \quad (4.82)$$

- **Interpretation**

1. Vernachlässigung der Korrelationen

$$n(\vec{r}, \vec{r}') \rightarrow n(\vec{r}) n(\vec{r}') \quad (4.83)$$

→ auch gut für dichte Flüssigkeiten für große Trennung von $\vec{r}$ und $\vec{r}'$

2. Näherung für kleine Dichten

$$c(\vec{r}, \vec{r}') \rightarrow -\beta \nu(\vec{r} - \vec{r}') \quad (4.84)$$

→ gut für kleine Dichten und schwache WW ($c(\vec{r}) \sim f(\vec{r}) = e^{-\beta \nu(\vec{r})} \sim -\beta \nu(\vec{r})$)

4.5 Dichte-Funktional-Theorie

4.5.0.1 Inhomogenes Ideales Gas

$$\beta F_{ig} = \int d\vec{r} n(\vec{r}) [\ln(n(\vec{r})\lambda_T^3) - 1] \quad (4.85)$$

$$\frac{\delta F_{ig}}{\delta n(\vec{r})} = \mu_{ig}(\vec{r}) \quad (4.86)$$

$$\frac{\delta^2 \beta F_{ig}}{\delta n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}')} = \frac{\delta(\vec{r} - \vec{r}')}{n(\vec{r})} \quad (4.87)$$

- homogener Fall:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = n\delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (4.88)$$

$$g(\vec{r}) = 1 \quad (4.89)$$

$$h(\vec{r}) = c(\vec{r}) = 0 \quad (4.90)$$

$$S_q = 1 \quad (4.91)$$

4.5.1 Geringfügig inhomogenes Flüssigkeiten

- kleine Abweichungen von dem bekannten homogenen System

- $\delta n(\vec{r}) = n(\vec{r}) - n$

- $F_{in} = F - F_{hom}$

$$\Rightarrow \beta F_{in} = \int d\vec{r} \left[n(\vec{r}) \ln \left(\frac{n(\vec{r})}{n} \right) - \delta n(\vec{r}) \right] - \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \delta n(\vec{r}) c(\vec{r}, \vec{r}') \delta n(\vec{r}') \quad (4.92)$$

mit $\int d\vec{r} \delta n(\vec{r}) = 0$ und $\int d\vec{r} n(\vec{r}) = N$

- Minimum-Kondition:

$$\frac{\delta F_{in}}{\delta n(\vec{r})} = \mu_{in}(\vec{r}) = \ln \left(\frac{n(\vec{r})}{n} \right) - \int d\vec{r}' c(\vec{r}, \vec{r}') \delta n(\vec{r}') = -u(\vec{r}) \quad (4.93)$$

$$\rightarrow n(\vec{r}) = n e^{-\beta u_{eff}} \quad (4.94)$$

mit $u_{eff} = \beta u(\vec{r}) - \int d\vec{r}' c(\vec{r}, \vec{r}') \delta n(\vec{r}')$

4.5.1.1 Possion-Boltzmann-Theorie

- Beispiel für RPA in Dichtefunktionaltheorie

$$\beta \Theta(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{z^2 l_B}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n_C(\vec{r}') \quad (4.95)$$

$$n_C(\vec{r}) = n_+(\vec{r}) - n_-(\vec{r}) \quad (4.96)$$

- Barometer-Gleichung:

$$n_{\pm}(\vec{r}) = \frac{n}{2} e^{\mp \beta \Theta(\vec{r})} \quad (4.97)$$

$$n_+ - n_- = n \sinh(\beta \Theta) \quad (4.98)$$

$$(4.99)$$

- Poisson-Gleichung:

$$\Rightarrow \beta \nabla^2 \Theta(\vec{r}) = -4\pi z^2 l_B n_C = \kappa^2 \sinh(\beta \Theta(\vec{r})) \quad (4.100)$$

mit Debye-Länge (Länge beider Störungstheorie verfällt): $\kappa^2 = 4\pi z^2 l_B n$
mit Bjerrum Länge: $l_B = \beta e^2$

5. Kritische Phänomene

- extreme Form von Universalität, kollektives Phänomen
- z.B. Magneten oder Gas-Flüssigkeits-Übergang können in der selben Universalitätsklasse sein, also Systeme, die mikroskopisch und phänomenologisch völlig Verschieden sind.
- äußert sich in nicht-analytischem Verhalten verschiedener thermodynamischer Größen am kritischen Punkt → definiert kritische Exponenten, die nicht-Analytizität charakterisieren.
- Betrachten Umgebung um den kritischen Punkt: kleine Parameter
- dimensionslose Größe:

– Temperatur:

$$t = \frac{T - T_C}{T_C}$$

– äußeres Feld h zum Beispiel magnetisches Feld, $\mu, \dots$

Beobachtung

- Spezifische Wärme: divergiert schwach

$$C_V \propto |t|^{-\alpha}$$

- Ordnungsparameter:

– neu entstehende „Qualität“ am Phasenübergang

– $\psi(T) \propto |t|^\beta$ für $t < 0$

– Beispiele: latente Wärme (vdW), spontane Magnetisierung, Kondensatanteil (Bose-Einstein-Kondensation), Volumendifferenz zwischen Gas/Flüssigkeit $\Rightarrow$ häufig spontane Symmetriebrechung

- Suszeptibilität:

$$\chi_T(T) \propto |t|^{-\gamma}$$

z.B. Maxwellgerade hat Anstieg 0 in $p(V)$ und „unendlichen Anstieg“ in $V(p)$

- kritische Isotherme ($t = 0$):

$$h \propto |\psi|^\delta$$

- Korrelationslänge:

$$\xi(T) \propto |t|^{-\nu}$$

- Theorie zur Beschreibung von Phasenübergängen
- Form des Landaupotentials ist durch die Symmetrie der Phasen festgelegt
- trifft keine Aussagen über mikroskopische Ursachen des Phasenübergangs (mean-field-Theorie)
- Fluktuationen des Ordnungsparameters durch $(\nabla\psi)^2$

5.1 Landau Theorie

Entwicklung der Freien Energie nach der vierten Potenz:

$$\mathcal{F}(T, h, \psi) = \frac{J(T, \mu)}{n_C k_B T_C v} = F_0(T) + V[a(T)\psi^2 + u(T)\psi^4 - h\psi]$$

mit ψ als Ordnungsparameter (Dichte, Magnetisierung,...)

- nur für Phasenübergänge 2. Ordnung zuständig
- Translationsinvarianz: keine ψ^3 - Terme
- $a(T) = a_0(T - T_0)$, $u(T) = u_0$
- Extremalbedingung: $\frac{d\mathcal{F}}{d\psi} = 2a(T)V\psi_0 + 4u(T)V\psi_0^3 = 0 \quad \Rightarrow \psi_0 = \pm \sqrt{-\frac{a(T)}{2u(T)}}$
- **Ordnungsparameter:**

$$\psi_0 = \begin{cases} 0 & T \geq T_c \\ \sqrt{\frac{a_0}{2u_0}(T - T_c)} & T < T_c \end{cases}$$

mit dem kritischen Exponenten: $\beta = \frac{1}{2}$

- **Spezifische Wärme:**

$$C_h = -T \partial_{T^2} F(T, h)$$

$$C_h = C_0 + \begin{cases} 0 & T \geq T_c \\ \sqrt{\frac{a_0^2}{2u_0}} T & T < T_c \end{cases}$$

mit dem kritischen Exponenten: $\alpha = 0$

C_h hat nach der Landau-Theorie einen Sprung beim Phasenübergang.

- **Suszeptibilität:** mit $\chi = \partial_h \psi$ wird die Störung von $\psi = \psi_0 + \delta\psi$ berechnet

$$\frac{1}{V} \frac{\partial \mathcal{F}(T, h, \psi)}{\partial \psi} = 0$$

$$\chi = \frac{\partial \psi}{\partial h} = \frac{\delta \psi}{h} = \begin{cases} \frac{1}{2a_0|T - T_c|} & T \geq T_c \\ \frac{1}{4a_0|T - T_c|} & T < T_c \end{cases}$$

mit dem kritischen Exponenten: $\gamma = 1$

- **kritische Isotherme:** $T = T_c, t = 0, \psi_0 = 0$

$$\frac{1}{V} \frac{\partial \mathcal{F}(T, h, \psi)}{\partial \psi} = 4u_0(\psi)^3 - h = 0$$

$$h = 4u_0\psi^3$$

mit dem kritischen Exponenten: $\delta = 3$

- Theorie ist ganz allgemein: unabhängig von Dimension, Landau-Parameter, Charakter des Ordnungsparameters
- Berechnung der Korrelationslänge ist nur über den Ginsburg-Landau-Ansatz möglich mit $\nu = \frac{1}{2}$

5.1.1 Skalenhypothese

Verallgemeinerte Homogenitätsrelation in den intensiven Kontrollparametern für die Landau-freie Energie $\mathcal{L}$, genauer für deren singulären Anteil $\mathcal{L}_S$

$$\lambda \mathcal{L}_S(t, h) = \mathcal{L}_S(\lambda^{a_t} t, \lambda^{a_h} h)$$

Im Unterschied zur bisher verwendeten Homogenität ist a_t, a_h nicht 1 und t, h sind intensive Variablen.

Insbesondere gilt das für die Wahl

$$\lambda = |t|^{-\frac{1}{a_t}}$$

also

$$\mathcal{L}_S(t, h) = |t|^{\frac{1}{a_t}} \mathcal{L}_S\left(\pm 1, \frac{h}{|t|^{\frac{a_h}{a_t}}}\right) \equiv |t|^{\frac{1}{a_t}} \mathcal{L}_\pm\left(\frac{h}{|t|^{\frac{a_h}{a_t}}}\right)$$

Neue Analytizitätsannahme (für Entwicklung am kritischen Punkt) betreffen Existenz von Limites $\mathcal{L}(0), \mathcal{L}'(0), \mathcal{L}''(0)$ und $\mathcal{L}'(x \rightarrow \infty) \sim -x^{\frac{1}{\delta}}$.

Durch Differentiation bekommen wir die kritischen Exponenten

$$\begin{aligned} C_V &\propto -T \partial_t^2 \mathcal{L}_S(t, h=0) = -T \partial_t^2 |t|^{\frac{1}{a_t}} \mathcal{L}_\pm(0) \propto |t|^{\frac{1}{a_t}-2} = |t|^{-\alpha} \\ \psi &\propto -\partial_h \mathcal{L}_S(h \rightarrow 0) \propto |t|^{\frac{1-a_h}{a_t}} \mathcal{L}'_\pm(0) \propto |t|^\beta \\ \chi_T &\propto -\partial_h^2 \mathcal{L}(h \rightarrow 0) \propto |t|^{\frac{1-2a_h}{a_t}} \mathcal{L}''_\pm(0) \propto |t|^{-\gamma} \\ \psi(h) &\propto -\partial_h \mathcal{L}_S(t \rightarrow 0) \propto -|t|^{\frac{1-a_h}{a_t}} \mathcal{L}'_\pm\left(\lim_{t \rightarrow 0} \frac{h}{|t|^{\frac{a_h}{a_t}}}\right) \propto |t|^{\frac{1}{a_t} - \frac{a_h}{a_t}(1+\frac{1}{\delta})} h^{\frac{1}{\delta}} = t^0 h^{\frac{1}{\delta}} \end{aligned}$$

Daraus lesen wir die kritischen Exponenten ab:

$$\alpha = 2 - \frac{1}{a_t} \text{ und } \beta = \frac{1-a_h}{a_t} \text{ und } \gamma = \frac{2a_h-1}{a_t} \text{ und } \delta = \frac{a_h}{1-a_h}$$

Zudem finden wir damit Exponentenrelationen wie man sie auch aus der Thermodynamik bekommt

$$2 - \alpha = 2\beta + \gamma$$

5.2 Landau-Ginsburg Theorie

Landau-freie Energie (großkanonisches Potential) nahe des kritischen Punktes (Taylorentwicklung der Freien Energie als Funktion des Ordnungsparameters):

$$\mathcal{L} \equiv \frac{t}{2} \psi^2 + \frac{g}{4} \psi^4 - h\psi$$

Allgemeine Methode: Hydrodynamisch: Annahme langwelliger Fluktuationen
 → energetische Bestrafung von Fluktuationen auf Gradienten.

Landau-Ginsburg-freie-Energie mit Faktor zur Dimensionslosigkeit $n_c k_B T_c$:

$$L_G = n_c k_B T_c \int_V d\vec{r} \mathcal{L}_G$$

mit der Landau-Ginsburg-Dichte

$$\mathcal{L}_G \equiv \frac{l^2}{2} (\nabla \psi(\vec{r}))^2 + \frac{t}{2} \psi(\vec{r})^2 + \frac{g}{4} \psi(\vec{r})^4 - h \psi(\vec{r})$$

mit $t = (T - T_c)/T_c$, Ordnungsparameter ψ (z.B. σ) und mikroskopischer Längeneinheit l (Steifigkeit des Systems gegen Fluktuationen). Hier hänge der Ordnungsparameter ψ vom Ort ab und der Term $l^2/2(\nabla\psi)^2$ betrifft die Fluktuationen.

- nur für schwache inhomogene Systeme definiert → wenig Fluktuation
- Qualitative gute Vorhersage → aber nur rationale exponenten
- Minimalisierung:

$$\frac{\delta L_G[\psi]}{\delta \psi} = 0 \quad (5.1)$$

- Zustandssumme:

$$Z = \text{tr}_{\psi(\vec{r})} e^{-\beta L_G} = \int \mathcal{D}\psi(\vec{r}) e^{-\beta L_G} = \int \Pi_i^{N(\Omega)} d\psi_i e^{-\beta L_G} \quad (5.2)$$

→ Normalerweise Integration im Fourierraum: Beachte doppelte zählung im $\vec{q}$ -Raum, da $\psi_q^{Re} = \psi_{-q}^{Re}$ und $\psi_q^{Im} = -\psi_{-q}^{Im}$

$$Z = \int \Pi_{|\vec{q}| < \Gamma, q_z > 0} d\psi_q^{Re} d\psi_q^{Im} e^{-\beta L_G} \quad (5.3)$$

5.2.1 Phasengrenzflächen:

Unterhalb von T_c kann das System in zwei Phasen vorliegen (siehe Bild)

Modellierung der Grenzfläche durch Minimierung: Euler-Langrange-Gleichung

$$\frac{\delta L_G}{\delta \psi} = 0$$

$$\frac{\delta L_G}{\delta \psi} = \nabla \frac{\partial \mathcal{L}_G}{\partial (\nabla \psi)} - \frac{\partial \mathcal{L}_G}{\partial \psi} = 0$$

Diese ergibt

$$\nabla(l^2 \nabla \psi) - t\psi - g\psi^3 = l^2 \nabla^2 \psi - t\psi - g\psi^3 = 0$$

Wir betrachten den eindimensionalen Fall $\psi = \psi(z)$ mit antiperiodischer Nebenbedingung $\psi(z \rightarrow \pm\infty) = \pm\sqrt{-t/g} = \pm\sqrt{|t|/g}$.

Lösung: Kink-Profil

$$\psi(z) = \psi_1 \cdot \tanh(z/\xi)$$

mit $\psi_1 = \pm\sqrt{|t|/g}$: Gleichgewichtswerte (Minima der Freien Energie)
 und $\xi = \sqrt{\frac{2l^2}{-t}}$: Breite der Grenzfläche entspricht Korrelationslänge mit kritischen Exponenten:
 $\nu = -\frac{1}{2}$

5.2.2 Korrelationsfunktion

- mit $\psi(\vec{r}) = \psi_0 + \phi(\vec{r})$:

$$\frac{\delta \mathcal{L}_G}{\delta \psi(\vec{r})} = 0 \quad (5.4)$$

$$-l^2 \nabla^2 \psi(\vec{r}) + t \psi(\vec{r}) + g \psi(\vec{r})^3 - h(\vec{r}) = 0 \quad (5.5)$$

$$(-l^2 \nabla^2 + t + 3g\psi_0^2) \frac{\phi(\vec{r})}{h_0} = \delta(\vec{r}) \quad (5.6)$$

- aus Landau-Theorie folgt:

$$\psi_0 = \begin{cases} \pm \sqrt{\frac{-t}{g}} & \text{für } t < 0 \\ 0 & \text{für } t > 0 \end{cases} \quad (5.7)$$

- Korrelation:

$$\frac{\langle \psi(\vec{r}) \rangle}{\delta h(\vec{r})} = \frac{\phi(\vec{r})}{h_0} = \beta \langle \phi(\vec{r}) \phi(0) \rangle - \langle \phi(\vec{r}) \rangle \langle \phi(0) \rangle \quad (5.8)$$

- mit $\langle \phi(\vec{r}) \rangle = 0$ gilt:

$$\Rightarrow (\Delta - \xi^{-2}) \langle \phi(\vec{r}) \phi(0) \rangle = -C \delta(\vec{r}) \quad (5.9)$$

$$\Rightarrow (\Delta + \xi^{-2}) \langle |\phi_q|^2 \rangle = C \quad (5.10)$$

$$\text{mit } \xi = \begin{cases} l|t|^{-1/2} & \text{für } t > 0 \\ \frac{l}{2}|t|^{-1/2} & \text{für } t < 0 \end{cases} \quad \text{und } C = \frac{T}{T_c n_c l^2}$$

- Lösung mit $h(\vec{r}) = \langle \phi(\vec{r}) \phi(0) \rangle = h(r)$ und $r > 0$:

$$h(r) \propto \begin{cases} r^{-(d-1)/2} e^{-\frac{r}{\xi}} & \text{für } r \rightarrow \infty \\ r^{-(d-2)} & \text{für } \xi \rightarrow \infty \end{cases} \quad (5.11)$$

- Reales Verhalten für $\xi \rightarrow \infty$ und $d < 4$:

$$h(r) \propto r^{-(d-2+\eta)} \quad \langle |\phi_q|^2 \rangle \propto q^{\eta-2} \quad (5.12)$$

→ Kopplung von Fluktuationen an Skalen in der kritischen Region

- Universale Exponenten-Reaktion: $\gamma = \nu(2 - \eta)$

5.2.3 Ginsburg Kriterium

- Landau-Theorie liefert nicht die richtige kritische Temperatur: betrachtet nur kurzreichweitige Wechselwirkungen Zusammenbruch der Landau-Ginsburg-Theorie: obere/untere kritische Dimension

Idee: bei $T = T_c$ werden Fluktuationen nicht mehr von dem ψ^2 -Term in Schach gehalten. $(\Delta\psi)^2$ muss nun die Fluktuation beschränken.

Im Gleichgewicht gilt: $\mathcal{L}_G - \mathcal{L} \approx k_B T \Rightarrow n_c k_B T_c \int_V d\vec{r} l^2 (\Delta\psi)^2 \approx k_B T$

$$n_c k_B T_c \int_V d\vec{r} l^2 (\Delta\psi)^2 = n_c k_B T_c \xi^{d-2} l^2 \delta\psi^2 \approx k_B T$$

$$\Rightarrow \delta\psi^2 \approx (l^d n_c)^{-1} |t|^{\frac{d-2}{2}}$$

- Zusammenbruch der Theorie, wenn $\frac{\delta\psi}{\psi_1} > 1$

$$\frac{\delta\psi^2}{\psi_1^2} \approx (l^d n_c)^{-1} g |t|^{\frac{d-4}{2}}$$

→ obere kritische Dimension $d = 4$: Fluktuationen dominieren Thermodynamik; Vorhersage von Landautheorie ist nicht mehr gültig

→ für $d_u < 4$ Theorie bricht zusammen in der Region: $|t| < \left(\frac{g}{e^d n_c}\right)^{\frac{2}{d_u - d}}$

- untere kritische Dimension: Fluktuationen werden absolut groß
 - Für $d \leq 2$ Hydrodynamik-Tod: Zusammenbruch der Hydrodynamik durch hydrodynamische Fluktuationen
 - Kein Artefakt der Theorie, realer physikalischer Effekt
- **Golstone-Moden**: Hydrodynamische Moden/Anregungen, die gebrochene Symmetrien wiederherstellen
 - sind Langreichweitige Fluktuationen vom zugehörigen Ordnungsparameter
 - verbreiten sich für $d \leq 2$ und $T > 0$
 - haben dann eine unendliche Korrelationsfunktion

5.2.3.1 Mermin-Wagner-Theorem

→ Keine spontanen Symmetriebrechungen bei Systemen mit kurzreichweitigen Wechselwirkungen möglich für kontinuierliche Ordnungs-Parameter (weil Fluktuationen so groß sind dass sie die spontane Symmetriebrechung zerstören, Goldstone-Moden divergieren)

→ Moden verhindern Phasenordnungs-Phänomen für alle kontinuierlichen Ordnungsparameter, wenn Wechselwirkung nicht langreichweitig sind

→ Es liegt kein Phasenübergang 2. Ordnung vor

→ keine 1 und 2 dim Kristalle möglich (thermische Fluktuation zerstört Struktur)

Ausnahme: Ising-Modell (diskontinuierliche Variable, Anregung durch Defekte)

Physik von Membranen und Polymeren werden von Fluktuationen dominiert

5.3 Ising-Modell

Beschreibung:

- N binäre, klassische Spinvariablen $s_i = \pm 1$, $i = 1, \dots, N$
- diskrete Freiheitsgrade auf regulärem Gitter
- praktische Idealisierung für viele Anwendungen

Paradigmatische Extremfälle:

- keine Wechselwirkung der Spins: Paramagnet
- nur nächste-Nachbar-Wechselwirkung:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j$$

- jeder-mit-jedem-Wechselwirkung: mean-field

$$H = -J \sum_{i < j} s_i s_j$$

- Zufallswechselwirkung: Spinglas-Modell

$$H = - \sum_{i < j} J_{i,j} s_i s_j$$

Für $J > 0$ ist es ein Ferromagnet und für $J < 0$ ein Anti-Ferromagnet.

Hamiltonian bei äußerem Feld und *interacting points* ip:

$$H(\{s_i\}) = -J \sum_{\text{ip}} s_i s_j - h \sum_i s_i$$

5.3.1 Dimension $d = 2$

Mean-field-Theorie

Theorie für „extensiv viele Nachbarn“ zum Beispiel für unendliche Raumdimensionen oder unendlich-langreichweitigen Wechselwirkungen.

Die Nachbarn erzeugen ein effektives mittleres Feld für jeden Spin.

Homogene Theorie ohne Fluktuation: $s_i = \sigma + \Delta s_i \rightarrow s_i s_j \approx \sigma \sigma + \sigma \Delta s_i$

Wir nehmen hier an, dass jeder Spin mit jedem wechselwirkt, also die Wechselwirkungen unendlich-reichweitig sind.

$$H = -\frac{J}{2} \sum_{i \neq j} s_i s_j - h \sum_i s_i$$

Wir bezeichnen $J \equiv I/N$ um eine extensive Energie zu erreichen. Die Wechselwirkung wird für unendlich viele Partner auch unendlich schwach, wie bei dem van-der-Waals-Gas.

Es ist der Boltzmann-Faktor

$$e^{-\beta H} = \exp \left[\frac{\beta I}{2N} \sum_{i \neq j} s_i s_j + \beta h \sum_i s_i \right]$$

Die Zustandssumme ist

$$Z = \sum_{\{s_i\}=\pm 1} e^{-\beta H}$$

Zustandssumme eines Paramagneten:

$$\begin{aligned} Z_{\text{ParaMag}} &= \sum_{\{s_i\}} \exp \left[-\beta(-I\zeta - h) \sum_i s_i \right] = \prod_i \sum_{s_i=\pm 1} e^{\beta(I\zeta + h)s_i} \\ &= \left[\sum_{s=\pm 1} e^{\beta(I\zeta + h)s} \right]^N = 2^N \cosh^N(\beta(I\zeta + h)) \end{aligned}$$

Somit gilt für die allgemeine Zustandssumme (mit der Näherung $\zeta = \langle s \rangle$):

$$Z = \left(\frac{\beta IN}{2\pi} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} d\zeta e^{-\beta N a(\zeta, h)}$$

mit der Landau-freien Energie:

$$a(\zeta, h) \equiv \frac{I}{2} \zeta^2 - \frac{1}{\beta} \ln[2 \cosh(\beta I \zeta + \beta h)]$$

Sattelpunktsnäherung für $N \rightarrow \infty$:

$$\begin{aligned} \partial_\zeta a(\zeta) = 0 &\Rightarrow \zeta_0 \Leftrightarrow \partial_\zeta a = I\zeta - I \tanh(\beta(I\zeta + h)) = 0 \\ \zeta_0 &= \tanh(\beta I \zeta_0 + \beta h) \end{aligned}$$

$$Z = \left(\frac{\beta IN}{2\pi} \right)^{1/2} \cdot e^{-\beta N a(\zeta_0, h)} = e^{-\beta F}$$

Die Magnetisierung ist dann:

$$\begin{aligned} \sigma &\equiv \frac{1}{N} \sum_i \langle s_i \rangle = - \lim_{N \rightarrow \infty} \partial_h \frac{F}{N} = -\partial_h a(\zeta_0, h)|_{\zeta_0} - \underbrace{\partial_{\zeta_0} a(\zeta_0, h)}_{=0} |_{\zeta_0} \partial_h \zeta_0 \\ &= -\partial_h a(\zeta_0, h)|_{\zeta_0} \\ &= \tanh(\beta I \zeta_0 + \beta h) \\ &= \zeta_0 = \langle s \rangle \end{aligned}$$

andere Methode: long-range

$$Z = \sum_{s_1=\pm 1} \dots \sum_{s_N=\pm 1} \exp \beta \left[\frac{1}{2} \sum_{\langle i, j \rangle} I_{ij} s_i s_j + h \sum_i s_i \right] \quad (5.13)$$

Magnetisierung: $m = \frac{1}{N} \langle \sum_i s_i \rangle$

$$s_i s_j = m^2 + m(s_i - m) + m(s_j - m) + (s_i - m)(s_j - m) \quad (5.14)$$

$$\Rightarrow Z = \sum_{s_1=\pm 1} \dots \sum_{s_N=\pm 1} \exp \beta \left[\frac{1}{2} \sum_{\langle i, j \rangle} I_{ij} (-m^2 + m(s_i + s_j)) + h \sum_i s_i \right] \quad (5.15)$$

$$= \sum_{s_1=\pm 1} \dots \sum_{s_N=\pm 1} \exp \beta \left[-\frac{1}{2} N I m^2 + (m I + h) \sum_i s_i \right] \quad (5.16)$$

$$= e^{-\beta N I m^2} [2 \cosh \beta (I m + h)]^N \quad (5.17)$$

Magnetisierung:

$$m = \partial_h \frac{F}{N} = \tanh \beta (Im + h) \quad (5.18)$$

Für kurzreichweitig wechselwirkende Systeme ist diese Mean-field-Theorie im Allgemeinen eine Näherung für $d < d_u$ (upper-critical-dimension).

short-range

$$Z = \sum_{s_1=\pm 1} \dots \sum_{s_N=\pm 1} \exp \beta \left[I \sum_{\langle i,j \rangle, nn} s_i s_j + h \sum_i s_i \right] \quad (5.19)$$

Magnetisierung: $m = \langle s_i \rangle$

$$s_i = m + (s_i - m) \approx m \quad (5.20)$$

$$\Rightarrow Z = \sum_{s_1=\pm 1} \dots \sum_{s_N=\pm 1} \exp \beta (mzI + h) \sum_i s_i \quad (5.21)$$

$$\Rightarrow m = \tanh [\beta (zIm + h)] \quad (5.22)$$

Die MF-Theorie liefert grundsätzlich die klassischen kritischen Exponenten der Landau-Theorie. Aus ihr kann die Landau-freie Energie hergeleitet werden.

5.3.2 Dimension $d = 1$

periodische Randbedingungen: Transfermatrixmethode

$$Z = \sum_{\{s_i=\pm 1\}} \prod_i e^{\beta J s_i s_{i+1} + \beta h/2 (s_i + s_{i+1})} = \sum_{\{s_i=\pm 1\}} \langle s_1 | \hat{T} | s_2 \rangle \dots \langle s_N | \hat{T} | s_1 \rangle \quad (5.23)$$

mit $s_{N+1} = s_1$

mit Transfermatrix:

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} e^{\beta J + \beta h} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta J + \beta h} \end{pmatrix} \quad (5.24)$$

$$\rightarrow Z = \sum_{s_1=\pm 1} \langle s_1 | \hat{T}^N | s_1 \rangle = \text{tr}(\hat{T}^N) = \lambda_+^N + \lambda_-^N \quad (5.25)$$

mit $\sum_{s_i=\pm 1} |s_i\rangle \langle s_i| = 1$

$$\lambda_{\pm} = e^{\beta J} \left[\cosh \beta h \pm (e^{-4\beta J} + \sinh^2(\beta h))^{1/2} \right] \quad (5.26)$$

- Kritische Temperatur: $T_c = 0$, Singularitäten für $\beta J \rightarrow \infty$ und $N \rightarrow \infty$
→ achte auf die Reihenfolge der Limites

- Kritische Parameter: $t = e^{-\beta J}$
 $\rightarrow$ Exponent: $\gamma = 2$

gebundene Randbedingungen:

$$Z_N = \sum_{\{s_i = \pm 1\}} \Pi_i^{N-1} e^{\beta J s_i s_{i+1}} \quad (5.27)$$

$$Z_{N+1} = \sum_{s_1 = \pm 1} \dots \sum_{s_{N+1} = \pm 1} \Pi_i^N e^{\beta J s_i s_{i+1}} \quad (5.28)$$

$$= \sum_{s_1 = \pm 1} \dots \sum_{s_N = \pm 1} \Pi_i^{N-1} e^{\beta J s_i s_{i+1}} (e^{\beta J s_N} + e^{-\beta J s_N}) = Z_N 2 \cosh(\beta J) \quad (5.29)$$

$$\Rightarrow Z_N = 2^N (\cosh(\beta J))^{N-1} \quad (5.30)$$

5.4 Renormalisierungsgruppe

- Weg um die kritischen Exponenten zu bekommen
- Partielle Spuren:

$$\sum e^{-\beta H} = \sum' e^{-\beta H'} = \sum'' e^{-\beta H''} = \dots \quad (5.31)$$

- Wenn man partielle Spuren macht:
 Nahe des kritischen Punktes wird die Spuren-Energie mit schwachen renormalisierten Parametern reproduziert.
 Am kritischen Punkt ist sie invariant
- "fixed points":
 stabil: $T = 0, \infty$
 instabil: $T = T_c$
 $\rightarrow$ für $T < T_c$: System läuft durch Renormalisierung in Richtung $T = 0$
 $\rightarrow$ für $T > T_c$: System läuft durch Renormalisierung in Richtung $T = \infty$
 $\rightarrow$ für $T = T_c$: System bleibt bei $T = T_c$

5.4.1 Ising (d=1)

5.4.1.1 Vorlesung: Transfermatrix

$$Z = \sum_{\{s_i = \pm 1\}} \langle s_1 | \hat{T} | s_2 \rangle \langle s_2 | \hat{T} | s_3 \rangle \dots \langle s_N | \hat{T} | s_1 \rangle \quad (5.32)$$

mit $h = 0$, kritischer Parameter: $t = e^{-\beta J}$

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} e^{\beta J} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta J} \end{pmatrix} \quad (5.33)$$

- Partielle Spur:

$$Z = \sum_{\{s_{2i-1} = \pm 1\}} \langle s_1 | \hat{T}^2 | s_3 \rangle \langle s_3 | \hat{T}^2 | s_5 \rangle \dots \langle s_{N-1} | \hat{T}^2 | s_1 \rangle \quad (5.34)$$

- Nach Dezimierung kann Z_N als $Z_{\tilde{N}}$ für eine Kette mit:

$$\tilde{N} = \frac{N}{2} \quad \tilde{l} = 2l \quad \hat{T}^2 = 2\tilde{t}^{-1}\tilde{T} = 2\tilde{t}^{-1} \begin{pmatrix} \tilde{t}^{-1} & \tilde{t} \\ \tilde{t} & \tilde{t}^{-1} \end{pmatrix} \quad (5.35)$$

- RG-Gleichungen:

$$2\tilde{t}^{-2} = t^{-2} + t^2 = 2 \cosh(2K) \quad (5.36)$$

$$\tilde{K} = \frac{1}{2} \ln(\cosh(2K)) \quad (5.37)$$

$$\beta f(\tilde{K}) = \frac{N}{\tilde{N}} \beta f(K) - \ln(2 \cosh(2K)^{1/2}) \quad (5.38)$$

- Kritische Exponenten:

$$z = \frac{1-t^2}{1+t^2} \quad (5.39)$$

$$\tilde{l}\xi(\tilde{z}) = l\xi(z) \quad \rightarrow \xi = -\ln(z) = -\ln(\tanh(K)) \rightarrow_{K \gg 1} 2e^{-2K} \propto t^{-2} \quad (5.40)$$

5.4.1.2 Normal

$$Z = \sum_{\{s_i = \pm 1\}} \prod_i e^{\beta J s_i s_{i+1}} \quad (5.41)$$

$$= \sum_{\{s_{2i} = \pm 1\}} \prod_{2i} \left[\sum_{\{s_{2i+1} = \pm 1\}} e^{\beta J (s_{2i} s_{2i+1} + s_{2i+1} s_{2i+2})} \right] \quad (5.42)$$

$$= \sum_{\{s_{2i} = \pm 1\}} \prod_{2i} (2 \cosh(\beta J (s_{2i} + s_{2i+2}))) \quad (5.43)$$

$$= \sum_{\{s_{2i} = \pm 1\}} \prod_{2i} z(K) e^{K'(K) s_{2i} s_{2i+2}} \quad (5.44)$$

- Rekursionsrelation:

$$2 \cosh(\beta J (s_{2i} + s_{2i+2})) = z(K) e^{K'(K) s_{2i} s_{2i+2}} \quad (5.45)$$

$$\rightarrow K' = \frac{1}{2} \ln(\cosh(2K)) \quad (5.46)$$

$$\rightarrow z^2(K) = 4 \cosh(2K) \quad (5.47)$$

$$\rightarrow f(K') = 2f(K) - \ln z(K) \quad (5.48)$$

$$(5.49)$$

mit $f(K) = \frac{\ln(Z(K,N))}{N}$

6. Stochastische Thermodynamik

6.1 Einstein

6.1.1 Schritt 1: Statische Kraft-Balance

- verdünntes Gas:

$$Kn = \nabla p = k_B T \nabla n \quad (6.1)$$

$$\rightarrow n(z) e^{\frac{-m g z}{k_B T}} \quad (6.2)$$

6.1.2 Schritt2: Thermodynamik von Flüssigkeiten

- "detailed balance"

$$-j_{diff} = j_{drift} = v_{drift} n \quad (6.3)$$

- Stokssches Gesetz (Homogene Bewegung):

$$v_{drift} = \frac{K}{J} \quad (6.4)$$

mit $J = 6\pi\eta a$ a: radius, η : Viskosität

- Ficksches Gesetz:

$$j_{diff} = -D \nabla n \quad (6.5)$$

$$\delta_t n = -\nabla j_{diff} \quad (6.6)$$

D: Diffusionskoeffizient

- Einstein-Sutherland-Relation:

$$D = \frac{k_B T}{J} \quad (6.7)$$

6.1.3 Schritt 3: Stochastische Thermodynamik

- Random walk: Master-equation

$$n(x, t + \tau) = \int n(x + y, t) \rho_y(\tau) dy \quad (6.8)$$

$$(6.9)$$

- Konditionen für $\rho_y(\tau)$:

- Normalisiert: $\int dy \rho_y(\tau) = 1$
- Symmetrisch: detailed balance $n(x, t) \rho_{-y}(\tau) = (n(x + y, t) \rho_y(\tau))$
 $\int dy y \rho_y(\tau) = 0$
- Taylor-Entwicklung:

$$n(x, t + \tau) = n(x, t) + \tau \partial_t n(x, t) \quad (6.10)$$

$$\int dy n(x + y, t) \rho_y(\tau) = n(x, t) \int dy \rho_y(\tau) + \partial_x n(x, t) \int dy y \rho_y(\tau) + \partial_{x^2} n(x, t) \int dy \frac{y^2}{2} \rho_y(\tau) \quad (6.11)$$

$$\rightarrow \partial_t n(x, t) = \int dy \frac{y^2}{2\tau} \rho_y(\tau) \partial_x^2 n(x, t) = D \partial_x^2 n(x, t) \quad (6.12)$$

mit $D = \int dy \frac{y^2}{2\tau} \rho_y(\tau) = \frac{\langle \delta x^2 \rangle}{2\tau}$

- Diffusionsgleichung: Lösung $\rightarrow$ Übung

6.2 Langevin Gleichung

- Stockssche Gleichung:

$$J \dot{x} = \xi(t) \quad (6.13)$$

mit: $\langle \xi(t) \rangle = 0$ und $\langle \xi(t) \xi(t') \rangle = 2k_B T J \delta(t - t')$

- Zeit-Translations-Invarianz:

$$\langle a(t) b(t') \rangle = \langle a(t - t') b(0) \rangle \quad (6.14)$$

- Zeit-Invarianz-Symmetrie:

$$\langle a(t) b(0) \rangle = \langle b(-t) a(0) \rangle \quad (6.15)$$

- Power-Spektrum:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \xi(t) \xi(0) \rangle e^{i\omega t} = 2Jk_B T \quad (6.16)$$

$$2Jk_B T 2Dm^2 == \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \xi(t) \xi(0) \rangle \quad (6.17)$$

6.2.1 Fluktuation-Dissipation & Green-Kubo Relationen

- **Green-Kubo Relation** Reibungs-Koeffizient und Diffusionskoeffizient:

$$J = \frac{1}{2k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \xi(t) \xi(0) \rangle = \frac{1}{k_B T} \int_0^{\infty} dt \langle \xi(t) \xi(0) \rangle \quad (6.18)$$

$$D = \int_0^{\infty} dt \langle \dot{x}(t) \dot{x}(0) \rangle = \frac{1}{2} \partial_t \langle \delta x^2 \rangle \quad (6.19)$$

- **Fluctuations-Dissipations-Theorem**

$$\frac{1}{J} \text{sgn}(t - t') = \frac{1}{k_B T} \partial_{t'} \langle x(t) x(t') \rangle \quad (6.20)$$

$$\frac{\delta x(t)}{\delta f(t')} = \frac{\Theta(t - t')}{k_B T} \partial_{t'} \langle x(t) x(t') \rangle \quad (6.21)$$

- Lösung x und v
- average und correlation
- harmonischer oszillator