

**Aufgabe 7.1 Thermodynamik der Supraleiter**

Viele Metalle und Legierungen gehen beim Unterschreiten einer kritischen Temperatur  $T_c$  von einer normalleitenden (NL) in eine supraleitende (SL) Phase über. In dieser neuen Phase ist nicht nur die Leitfähigkeit unendlich, sondern das Material wird auch zu einem idealen Diamagneten, d.h.  $\mathbf{B} = \mathbf{H} + \mathbf{M} = 0$  (Meissner-Ochsenfeld-Effekt).

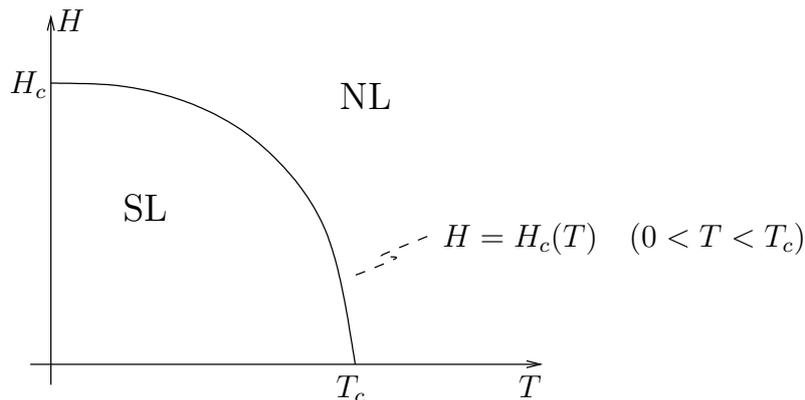


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Phasendiagramms eines Typ I Supraleiters.

Nebst der Temperatur vermag auch ein genügend starkes Magnetfeld  $H > H_c(T)$  bei  $T < T_c$  die Supraleitung zu zerstören, wie aus dem Phasendiagramm eines Typ I Supraleiters ersichtlich wird (siehe Abbildung 1). Wir nehmen im Folgenden an, dass alle Felder homogen und parallel sind, so dass sich das System mit skalaren (statt vektoriellen) Größen beschreiben lässt.

- a) Wie lautet die Zustandsgleichung  $M = M(T, H)$  in beiden Phasen?

*Hinweis:* Nutze, dass für die magnetische Suszeptibilität von üblichen Materialien im NL-Zustand folgende Beziehung,  $|\chi_{NL}| \ll |\chi_{SL}| = 1$ , gilt.

*Bemerkung:*  $M$  stellt die Magnetisierungsdichte und nicht die Gesamtmagnetisierung ( $\mathcal{M} = MV$ ) dar.

- b) Zeige, unter Verwendung einer Analogie zur Clausius-Clapeyron Gleichung, dass die spezifische Wärme  $c_H = \delta q / \partial T|_H$  an der Übergangskurve einen Sprung aufweist, und berechne diesen. Leite daraus *Rutgers Formel*

$$\Delta c_H(T_c) = T_c \left( \frac{dH_c}{dT} \right)^2,$$

bei  $T = T_c$  (mit  $H_c(T_c) = 0$ ) her.

*Hinweis:* Zeige mithilfe von a), dass im gegebenen System  $s(T, H) = s(T)$  erfüllt ist, und nutze diese Eigenschaft für diese Teilaufgabe.

c) Der Verlauf der Übergangskurve entspricht näherungsweise der Parabel

$$H_c(T) = H_c(0) \left( 1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right).$$

Berechne die Unstetigkeit von  $c_H$  in diesem Fall.

## Aufgabe 7.2 Van der Waals Gas

Ziel dieser Aufgabe ist es, aus der Gibbsschen Energie eines Gases wechselwirkender Teilchen mittels realistischer Annahmen für das Wechselwirkungspotential die Van der Waalsche Zustandsgleichung (Skript 7.16) herzuleiten und somit die phänomenologischen Parameter  $a$  und  $b$  mikroskopisch zu begründen.

Wir betrachten ein reales Gas mit  $N$  Teilchen bei gegebenem Druck<sup>1</sup>  $P$  und fester Temperatur  $T$ . Des Weiteren wird das Volumen  $V$  als *Hemmparameter* benutzt. Die Paarwechselwirkung zwischen zwei Teilchen besteht aus einer kurzreichweitigen Abstoßung und einer langreichweitigen Anziehung der Teilchen und wird näherungsweise durch das *Lennard-Jones Potential*,

$$V_{\text{LJ}}(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

beschrieben. Die Energieskala wird durch  $\varepsilon$  festgelegt und liegt typischerweise im meV-Bereich, der Faktor 4 ist Konvention und  $\sigma$  beträgt einige Å und entspricht dem Mindestabstand zwischen zwei Teilchen.

a) Für die *Gibbssche Energie* des Systems, schreiben wir den mikroskopischen Ansatz

$$G(T, P, N; V) = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{\text{LJ}}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) - N k_B T \ln \left( \frac{V - N v_0}{v_0} \right) + PV,$$

wobei sich die Summe über alle Teilchenpaare erstreckt. Jedes Teilchen beansprucht ein Volumen  $v_0 := 1/n_0 := \sigma^3$ . Motiviere diesen Ansatz.

b) Finde heraus, warum für kleine Dichten  $n := N/V \ll n_0$ , die Approximation

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{\text{LJ}}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \approx -\frac{N^2}{V} W \quad \text{mit} \quad W = -\frac{1}{2} \int_{r>\sigma} d^3r V_{\text{LJ}}(|\mathbf{r}|)$$

sinnvoll ist. Zeige zusätzlich, dass  $W \propto \varepsilon v_0$  gilt und bestimme die Proportionalitätskonstante  $c := W/\varepsilon v_0$ .

c) Wählt man statt des Volumens  $V$  die Dichte  $n = N/V$  als Hemmparameter und wendet obige Approximation an, so vereinfacht sich das Gibbssche Potential zu

$$G(T, P, N; n) = -nNW + N k_B T \left[ \ln \left( \frac{n}{n_0} \right) - \ln \left( 1 - \frac{n}{n_0} \right) \right] + N \frac{P}{n} + C(N, T),$$

wobei  $C(N, T)$  eine Funktion ist, welche nicht vom Hemmparameter  $n$  abhängt. Leite obigen Ausdruck mit Hilfe von a) und b) her.

---

<sup>1</sup>Hier wird der Druck durch den Grossbuchstaben  $P$  symbolisiert, da das Zeichen  $p$  im späteren Verlauf eine andere Bedeutung einnehmen wird.

- d) Da die Grössen  $N$ ,  $T$ , und  $P$  fest sind, wird sich die Dichte  $n$  so einstellen, dass die Gibbsche Energie minimal wird ( $n$  ist Hemmparameter). Ziel ist es, diese Minima zu bestimmen und zu interpretieren. Drücke dazu das Gibbsche Potential in den reduzierten Variablen  $\rho := n/n_0$ ,  $t := T/T_0$  und  $p := P/P_0$  (mit  $T_0 := c\varepsilon/k_B$  und  $P_0 := c\varepsilon n_0$ ) aus und zeige, dass

$$g(t, p; \rho) := \frac{G(t T_0, p P_0, N; \rho n_0)}{k_B T_0 N} = -\rho + t \ln \rho - t \ln(1 - \rho) + \frac{p}{\rho} + \tilde{c}(N, t)$$

gilt. Zeichne  $g(t, p; \rho)$  als Funktion der dimensionslosen Dichte  $\rho$  im Intervall  $[0, 1]$  für verschiedene Werte von  $t \in [0.2, 0.4]$  und  $p \in [0, 0.05]$ . Wieviele Minima besitzt  $g$  in Abhängigkeit von  $t$  und  $p$  und was ist ihre Interpretation?

*Hinweis:* Vergleiche mit dem  $(P, T)$ -Phasendiagramm des Van der Waals Gases; wo kommen welche Phasen vor?

*Bemerkung:* Beachte, dass  $g$  nicht das Gibbsche Potential pro Mol darstellt (wie z.B. in Serie 5), sondern eine einheitslose Grösse ist.

- e) Berechne die kritischen Grössen  $T_c$ ,  $P_c$  und  $\rho_c$  aus den Bedingungen

$$\frac{\partial g(T_c, P_c, \rho_c)}{\partial \rho} = 0, \quad \frac{\partial^2 g(T_c, P_c, \rho_c)}{\partial \rho^2} = 0, \quad \frac{\partial^3 g(T_c, P_c, \rho_c)}{\partial \rho^3} = 0.$$

Wie kommt man auf diese Bedingungen und was ist die physikalische Bedeutung dieses kritischen Punktes im Phasendiagramm?

*Hinweis:* Was gilt am kritischen Punkt für die Dichten der verschiedenen Phasen?

- f) Erkläre, warum man die Zustandsgleichung des Systems aus der Gleichung

$$\left. \frac{\partial G}{\partial n} \right|_{T, P, N} = 0$$

erhält. Zeige, dass man, durch Anwenden dieser Bedingung auf den oben hergeleiteten Ausdruck  $G(T, P, N; n)$  für die Gibbsche Energie, die Van der Waalssche Zustandsgleichung der Form

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

erhält. Bestimme die Konstanten  $a$  und  $b$  als Funktion der Parameter des Lennard-Jones Potentials. Aus der Vorlesung kennen wir die Gleichungen

$$k_B T_c = \frac{8a}{27b}, \quad P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad n_c = \frac{1}{3b}.$$

Vergleiche diese Grössen mit dem Ergebnis aus Teilaufgabe e). Vergleichen Sie die gefundenen Werte für  $T_c$  und  $P_c$  mit den entsprechenden Werten für einige reale Gase.