Totales Differential.

Grosses Potential: $d\Omega = d(E - TS - \mu N) = dE - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu$

$$= TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu$$

$$= -SdT - pdV - Nd\mu \quad \rightsquigarrow \Omega = \Omega(T, V, \mu)$$

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

Gibbspotential (Freie Enthalpie): $dG = d(E + pV - TS) = TdS - pdV + \mu dN + pdV + Vdp - TdS - SdT$

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

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

4.2. Teilchenzahlfluktuationen. Äquivalent zu anderen Ensemblen?

Mittlere Teilchenzahl: $\bar{N} = \frac{1}{Z_{gross}} \sum_{N=0}^{\infty} N \exp\left(\frac{\mu N}{k_B T}\right) \int \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!}$

$$\rightsquigarrow \bar{N} = \frac{k_B T}{Z_{gross}} \frac{\partial}{\partial\mu} \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta\mu N) \int \exp(-\beta H) \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} = \frac{1}{\beta Z_{gross}} \frac{\partial}{\partial\mu} Z_{gross} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log Z_{gross}}{\partial\mu}$$

$\rightsquigarrow \bar{N} = -\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}$ wie aus dem totalen Differential

$$\overline{N^2} = \frac{1}{Z_{gross}} \sum_{N=0}^{\infty} N^2 \exp(\beta\mu N) \int \exp(-\beta H) \frac{\partial\Gamma}{h^{3N} N!} = \frac{1}{\beta^2 Z_{gross}} \frac{\partial^2 Z_{gross}}{\partial\mu^2}$$

$$\Rightarrow \overline{\delta N^2} = \overline{N^2} - \bar{N}^2 = \frac{1}{\beta^2 Z_{gross}} \frac{\partial^2 Z_{gross}}{\partial\mu^2} - \frac{1}{\beta^2}\left(\frac{\partial \log Z_{gross}}{\partial\mu}\right)^2 = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 \log Z_{gross}}{\partial\mu^2}$$

$$\rightsquigarrow \overline{\delta N^2} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial^2\Omega}{\partial\mu^2}$$

$\rightsquigarrow$ relat. Schwankung der Teilchenzahl: $\frac{\sqrt{\overline{\delta N^2}}}{\bar{N}} = \sqrt{\left|\frac{1}{\beta} \frac{\partial^2\Omega}{\partial\mu^2}\right| \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)^{-2}}$

Extensivität von Ω: $\Omega(T, \lambda V, \mu) = \lambda\,\Omega(T, V, \mu) \Rightarrow$ mit $\lambda = \frac{1}{V}$: $\Omega(T, V, \mu) = V\Omega(T, 1, \mu)$

$$\Rightarrow \Omega \sim V \rightsquigarrow \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \sim V \wedge \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} \sim V$$

$$\Rightarrow \frac{\sqrt{\overline{\delta N^2}}}{\overline{N}} \sim \frac{1}{\sqrt{V}}$$ vernachlässigbar für genügend grosse Systeme

Die Energieschwankungen (s. kanon. Ensemble) sind für grosse Systeme ebenfalls vernachlässigbar $\Rightarrow$

Alle thermodynamischen Ensembles müssen im thermodynamischen Limes die gleiche Physik beschreiben, und die daraus bestimmten Erwartungswerte physikalischer Observablen haben denselben Wert.

4.3. Klassisches ideales Gas.

Brauchen $Z_{kan}(T,V,1) = \frac{V}{\lambda^3}$ unser altes Erg. für festes $N=1$ $\therefore \lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}$

$$\Rightarrow Z_{gross}(T,V,\mu) = \exp\left(z\, Z_{kan}(T,V,1)\right) = \exp\left(\frac{V}{\lambda^3} z\right) \therefore z = \exp(\beta\mu)$$

$$\Rightarrow \Omega = -k_B T \log Z_{gross} = -k_B T \left(V z \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}\right)$$

$$\rightsquigarrow S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} = k_B V z \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}\left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{k_B T}\right)$$

$$p = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} = k_B T z \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}$$

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = V z \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \rightsquigarrow \mu = -k_B T \log \frac{V}{N\lambda^3}.$$

und damit $\underline{\underline{S = k_B N \left(\frac{5}{2} + \log \frac{V}{N\lambda^3}\right) \text{ und } pV = N k_B T.}}$ analog voriges Erg.

M-komponentiges ideales Gas.

$$H = \sum_{a=1}^{M} H_a(\vec{\Gamma}_a) = \sum_{a=1}^{M} \sum_{i=1}^{3N_a} \frac{p_{i,a}^2}{2m_a} \wedge N = \sum_{a=1}^{M} N_a$$

$$Z_{gross}(T,V,\{\mu_a\}) = \sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N_2=0}^{\infty} \cdots \sum_{N_M=0}^{\infty} \int \exp\left(-\beta \sum_{a=1}^{M} H_a(\vec{\Gamma}_a) - \mu_a N_a\right) \prod_{a=1}^{M} \frac{d\vec{\Gamma}_a}{h^{3N_a} N_a!}$$

$$\rightsquigarrow Z_{gross}(T,V,\{\mu_a\}) = \sum_{N_1=0}^{\infty}\cdots\sum_{N_M=0}^{\infty}\prod_{a=1}^{M}\underbrace{\int \exp(-\beta H_a(\vec{\Gamma}_a))\frac{d\Gamma_a}{h^{3N_a}N_a!}}_{Z_{kan,a}(T,V,N_a)}\exp(\beta\mu_a N_a)$$

$$= \sum_{N_1=0}^{\infty}\cdots\sum_{N_M=0}^{\infty}\prod_{a=1}^{M} Z_{kan,a}(T,V,N_a)\exp(\beta\mu_a N_a)$$

$$Z_{kan,a}(T,V,N_a) = \frac{1}{N_a!}\left(Z_{kan,a}(T,V,1)\right)^{N_a}$$

$$= \sum_{N_1=0}^{\infty}\cdots\sum_{N_M=0}^{\infty}\prod_{a=1}^{M}\frac{1}{N_a!}\left(Z_{kan,a}(T,V,1)\right)^{N_a}\exp(\beta\mu_a N_a)$$

$$= \prod_{a=1}^{M}\left(\sum_{N_a=0}^{\infty}\frac{1}{N_a!}\left(Z_{kan,a}(T,V,1)\exp(\beta\mu_a)\right)^{N_a}\right)$$

$$= \prod_{a=1}^{M}\exp\left(Z_{kan,a}(T,V,1)\exp(\beta\mu_a)\right)$$

Wir hatten $Z_{kan,a}(T,V,1) = V\lambda_a^{-3}$:. $\lambda_a \equiv \sqrt{h^2/(2\pi m_a k_B T)}$

$$\Rightarrow Z_{gross}(T,V,\{\mu_a\}) = \prod_{a=1}^{M}\exp\left(\frac{V}{\lambda^3}\exp(\beta\mu_a)\right)$$

$$\Rightarrow \Omega = -k_B T\log Z_{gross} = -k_B T\sum_{a=1}^{M}\frac{V}{\lambda^3}\exp(\mu_a\beta) = -k_B T\sum_{a=1}^{M}\frac{V\exp(\beta\mu_a)}{\left(\frac{h^2}{2\pi m_a k_B T}\right)^{3/2}}$$

$$\rightsquigarrow S = \sum_{a=1}^{M}\frac{V}{\lambda_a^3}\exp(\beta\mu_a)\left(\frac{5}{2}k_B - \frac{\mu_a}{T}\right)$$

$$p = k_B T\sum_{a=1}^{M}\lambda_a^{-3}\exp(\beta\mu_a)\ ;\quad N_a = V\lambda_a^{-3}\exp(\beta\mu_a) \rightsquigarrow \mu_a = k_B T\log\left(\frac{N_a}{V}\lambda_a^3\right)$$

$$p = k_B T\sum_{a=1}^{M}\frac{N_a}{V} \Rightarrow pV = N k_B T$$

und $S = \sum_{a=1}^{M} N_a\left(\frac{5}{2}k_B - \log\frac{N_a\lambda_a^3}{V}\right)$.

4.4. Ideale Quantengase.

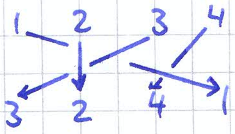
Bosonen & Fermionen:

Zweiteilchenwellenfunktion, Teilchen 1 & 2 in Punkten $\vec{x}_1$ & $\vec{x}_2$ zu finden, ist $\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$
⇝ Erwartungswert (Wahrscheinlichkeit) für dieses Ereignis ist $|\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)|^2$.

Da Teilchen ununterscheidbar sein sollen, muss gelten:

$$|\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)|^2 = |\psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1)|^2 \Rightarrow \quad |\psi(1,2)\rangle = +|\psi(2,1)\rangle \text{ oder } |\psi(1,2)\rangle = -|\psi(2,1)\rangle$$

P sei eine Permutation der Teilchen, z.Bsp. $P(1,2,3,4) = (3,2,4,1)$



Parität einer Permutation P:

$$(-1)^P \equiv \begin{cases} +1 & \text{wenn } P \text{ eine gerade Anzahl von Vertauschungen enthält, z.Bsp. } (1,2,3) \to (231) \\ -1 & \text{———— ungerade ————, z.Bsp. } (1,2,3) \to (213) \end{cases}$$

Die Symmetrie der Vielteilchenwellenfunktion unter Permutationen definiert die

(1) <u>Bosonen</u> $P|\psi(1,2,\dots,N)\rangle = +|\psi(1,2,\dots,N)\rangle$ symmetrisch

(2) Fermionen $P|\psi(1,2,\dots,N)\rangle = (-1)^P|\psi(1,2,\dots,N)\rangle$ antisymmetrisch

insbes. gilt: $P|\psi(1,1)\rangle = -|\psi(1,1)\rangle \Rightarrow |\psi(1,1)\rangle = 0$. Pauli-Prinzip

Der Produkthilbertraum ist durch Multiplikation der Einteilchenzustände definiert:

$$|\vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_N\rangle_\otimes \equiv |\vec{k}_1\rangle |\vec{k}_2\rangle \cdots |\vec{k}_N\rangle$$

Für freie Teilchen wird die entsprechende Wellenfunktion:

$$\langle \vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N | \vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_N\rangle_\otimes = \frac{1}{\sqrt{V^N}} \exp\left(i \sum_{\alpha=1}^{N} \vec{k}_\alpha \cdot \vec{x}_\alpha \right)$$

Um die bosonische & fermionische Symmetrie zu erfüllen, legen wir entsprechende Untermengen der Produktzustände fest:

<u>Fermionen:</u> $$|\vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_N\rangle_- = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P |\vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_N\rangle_\otimes$$

wenn <u>alle</u> $\vec{k}_\alpha$ voneinander verschieden sind. Dann enthält die Summe genau $N!$ Terme $\Rightarrow$ $N!$ taucht als Normierungsfaktor auf.

Bsp.: $|\vec{k}_1, \vec{k}_2\rangle_- = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\vec{k}_1, \vec{k}_2\rangle - |\vec{k}_2, \vec{k}_1\rangle\right)$ wobei z.Bsp. $|\vec{k}_1, \vec{k}_2\rangle = |\vec{k}_1\rangle|\vec{k}_2\rangle$

Bosonen: $|\vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_N\rangle_+ = \frac{1}{\sqrt{N_+}} \sum_P P |\vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots, \vec{k}_N\rangle_\otimes$

Hier kann ein best. Einteilchenzustand $\vec{k}$ $n_{\vec{k}}$ mal auftreten: $\sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}} = N$

Normierung hier $N_+ = N! \prod_{\vec{k}} n_{\vec{k}}!$ (ohne Bew.)

$\Rightarrow$ sind alle Zustände verschieden $\Rightarrow N_+ = N!$

$\Rightarrow$ unser Faktor $N!$ in der klassischen Statistik

Bsp.: $|\alpha\alpha\beta\rangle_+ = \frac{1}{\sqrt{12}}\Big(|\alpha\rangle|\alpha\rangle|\beta\rangle + |\alpha\rangle|\beta\rangle|\alpha\rangle + |\beta\rangle|\alpha\rangle|\alpha\rangle + |\alpha\rangle|\alpha\rangle|\beta\rangle + |\beta\rangle|\alpha\rangle|\alpha\rangle + |\alpha\rangle|\beta\rangle|\alpha\rangle\Big)$

$$= \frac{1}{\sqrt{3}}\Big(|\alpha\rangle|\alpha\rangle|\beta\rangle + |\alpha\rangle|\beta\rangle|\alpha\rangle + |\beta\rangle|\alpha\rangle|\alpha\rangle\Big) \quad \text{mit } n_\alpha = 2,\ n_\beta = 1$$

$$|\alpha\beta\rangle_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(|\alpha\rangle|\beta\rangle + |\beta\rangle|\alpha\rangle\Big)$$

Gemeinsame Notation: $|\{\vec{k}\}\rangle_\eta = \frac{1}{\sqrt{N_\eta}} \sum_P \eta^P P |\{\vec{k}\}\rangle : \eta = \begin{cases} 1 & \text{Bosonen} \\ -1 & \text{Fermionen} \end{cases}$

Kriterium für QM-Behandlung von Teilchen: thermische Wellenlänge $\equiv$ de Broglie Wellenlänge eines Teilchens mit Energie $\pi k_B T \ll$ mittlerer Abstand der Teilchen:

$\left\{\begin{array}{l}\text{mittl. Abstand} \\ \text{zw. Teilchen in Gas} \\ \text{mit Dichte } N/V\end{array}\right\} = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \Rightarrow$ de Broglie $\lambda = h/p = h/\sqrt{2mE}$

Kriterium: $\lambda \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \equiv \left(\frac{1}{n}\right)^{1/3} \rightsquigarrow \underline{\underline{\lambda^6 n^2 = \frac{h^6 n^2}{8\pi^2 m^3 k_B^3 T^3} \ll 1}}$

Stellen wir nun unsere (anti)symmetrisierte Vielteilchenzustände durch die Besetzungszahlen $\{n_1, n_2, \dots\}$ dar: $|n\rangle = |n_1, n_2, \dots\rangle$, dann sind diese Eigenzustände der Teilchenzahloperatoren $\hat{n}_k$: $\hat{n}_k |n\rangle = n_k |n\rangle$: $\hat{n}_k$ Operator des Zustandes k

$\Rightarrow |n\rangle$ ist Eigenzustand von $\hat{N} = \sum_{k=1}^\infty \hat{n}_k \Rightarrow \hat{N}|n\rangle = N|n\rangle : N = \sum_{k=1}^\infty n_k$.

Bei idealen, also wechselwirkungsfreien, Teilchen ist $\hat{H}$ des Gesamtsystems die Summe der Einteilchen Hamiltonoperatoren $\rightsquigarrow$ Energieeigenwerte $\hat{H}|n\rangle = E|n\rangle : E = \sum_{k=1}^\infty \varepsilon_k n_k$

Typische Quantengase: Elektronen in Metall, Phononen in Festkörpern, Photonen der Hohlraumstrahlung.

Im grosskanonischen Ensemble können sich die Besetzungszahlen auf zweifache Art ändern: (i) Änderung des energetischen Anregungszustandes von Teilchen durch Fluktuation von E; (ii) Änderung durch Austausch von Teilchen in einem best. Anregungszustand durch Fluktuation von N.

Grosskanonische Zustandssumme

Bosonen: identische Bosonen in Besetzungszahldarstellung: $n_k = \left\{ \begin{matrix} \#\text{ Teilchen im} \\ \text{Zustand } k \end{matrix} \right\}$

$$Z_{gross} = \mathrm{Sp}\, \exp\left(-\beta \hat{H} + \beta\mu \hat{N}\right) = \sum_{n_1, n_2, \ldots = 0}^{\infty} \exp\left(-\beta E + \beta\mu N\right)$$

$$\text{mit } N = \sum_{k=1}^{\infty} n_k \wedge E = \sum_{k=1}^{\infty} \varepsilon_k n_k$$

$$= \sum_{n_1, n_2 \ldots = 0}^{\infty} \exp\left(-\beta \sum_k (\varepsilon_k - \mu) n_k\right) = \prod_k \left(\sum_{n_k = 0}^{\infty} \exp(-\beta(\varepsilon_k - \mu) n_k)\right)$$

$$= \prod_k \frac{1}{1 - \exp(-\beta(\varepsilon_k - \mu))}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{\Omega_{BE} = k_B T \sum_k \log\left(1 - \exp(-\beta(\varepsilon_k - \mu))\right)}} \quad \text{Bose-Einstein}$$

Fermionen: identische Fermionen

$$Z_{gross} = \mathrm{Sp}\left(\exp(-\beta \hat{H} + \beta\mu \hat{N})\right) = \sum_{n_1, n_2, \ldots = 0}^{1} \exp\left(-\beta E + \beta\mu N\right)$$

$$= \sum_{n_1, n_2, \ldots = 0}^{1} \exp\left(-\beta \sum_k (\varepsilon_k - \mu) n_k\right) = \prod_k \left(\sum_{n_k = 0}^{1} \exp(-\beta(\varepsilon_k - \mu) n_k)\right)$$

$$= \prod_k \left(1 + \exp(-\beta(\varepsilon_k - \mu))\right)$$

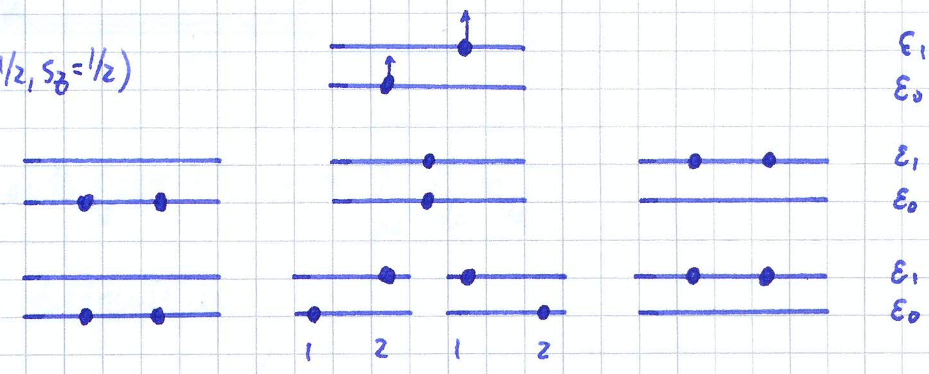
$$\underline{\underline{\Omega_{FD} = -k_B T \sum_k \log\left(1 + \exp(-\beta(\varepsilon_k - \mu))\right)}} \quad \text{Fermi-Dirac}$$

Maxwell-Boltzmann-Statistik.

Zweiteilchenzustände: Fermi ($s=1/2, s_z=1/2$)

Bose ($s=0$)

Maxwell



Entsprechende kanonische Zustandssummen:

Fermi $\quad Z^{FD}_{kan} = \exp(-\beta\varepsilon)$

Bose $\quad Z^{BE}_{kan} = 1 + \exp(-\beta\varepsilon) + \exp(-2\beta\varepsilon)$

Maxwell $\quad Z^{MB}_{kan} = \frac{1}{2}\left(1 + 2\exp(-\beta\varepsilon) + \exp(-2\beta\varepsilon)\right)$

Wir haben also eine Mischform: sind zwei oder mehr Einteilchenzustände gleich, so werden diese als ununterscheidbar angesehen. Sonst sind es unterscheidbare Teilchen.

⇝ Kombinatorische Möglichkeiten: $N!$ für unterscheidbare Teilchen, und $\prod_k n_k!$ für jeden Zustand.

$$Z_{gross} = \mathrm{Sp}\,\exp(-\beta\hat{H} + \beta\mu\hat{N}) = \sum_{N=0}^{\infty} \underbrace{\frac{\exp(\beta\mu N)}{N!}}_{\text{Gibbs-Korrektur}} \underbrace{\sum_{\text{Zustände}}}_{\text{unterscheidbare Quantenzustände}} \exp(-\beta E)$$

Nebenbed.: $N = \sum_{k=1}^{\infty} n_k$; $E = \sum_{k=1}^{\infty} \varepsilon_k n_k$

und $\frac{N!}{\prod n_k!}$ unabhängige Zustände

$$= \mathrm{Sp}\,\exp(-\beta\hat{H} + \beta\mu\hat{N}) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp(\beta\mu N)}{N!} \sum_{n_1, n_2, \ldots} \delta_{N, \sum_k n_k} \frac{N!}{\prod(n_k!)} \exp\left(-\beta \sum_k \varepsilon_k n_k\right)$$

$$= \sum_{n_1, n_2, \ldots} \underbrace{\left(\sum_{N=0}^{\infty} \delta_{N, \sum n_k}\right)}_{=1} \frac{1}{\prod n_k!} \exp\left(-\beta \sum_k (\varepsilon_k - \mu) n_k\right)$$

$$= \sum_{n_1, n_2, \ldots} \frac{1}{\prod n_k!} \exp\left(-\beta \sum_k [\varepsilon_k - \mu] n_k\right) = \prod_k \left(\sum_{n_k=0}^{\infty} \frac{1}{n_k!} \exp\left(-\beta [\varepsilon_k - \mu] n_k\right)\right)$$

$$= \prod_k \exp\left(\exp(-\beta(\varepsilon_k - \mu))\right)$$

und somit $\underline{\underline{\Omega_{MB} = -k_B T \sum_k \exp(-\beta(\varepsilon_k - \mu))}}$.

Mittlere Besetzungszahl.

Hamiltonoperator des idealen Quantengases ist $\hat{H} = \sum_k \varepsilon_k \hat{n}_k$

$\Rightarrow$ mittlere Besetzungszahl des Zustands m:

$$\bar{n}_m = \mathrm{Sp}\, \hat{n}_m \hat{\rho} = \frac{1}{Z_{gross}} \mathrm{Sp}\, \hat{n}_m \exp\left(-\beta \sum_k \varepsilon_k \hat{n}_k + \mu\beta \sum \hat{n}_k\right)$$

$$= -\frac{1}{Z_{gross}\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_m} \mathrm{Sp} \exp\left(-\beta \sum_k \varepsilon_k \hat{n}_k + \mu\beta \sum \hat{n}_k\right)$$

$$= -\frac{1}{\beta Z_{gross}} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_m} Z_{gross} = -k_B T \frac{\partial \log Z_{gross}}{\partial \varepsilon_m} = \frac{\partial \Omega}{\partial \varepsilon_m}$$

Bosonen: $\bar{n}_m = \frac{\partial \Omega_{BE}}{\partial \varepsilon_m} = k_B T \sum_k \frac{\partial}{\partial \varepsilon_m} \log\left(1 - \exp(-\beta(\varepsilon_k - \mu))\right)$

$$\underline{\underline{\bar{n}_m = \frac{1}{\exp(\beta(\varepsilon_m - \mu)) - 1}}} \quad \text{Bose-Einstein-Verteilung.}$$

Tiefster Energiezustand $\varepsilon_0 = 0 \Rightarrow \exp(-\beta\mu) \overset{!}{>} 1$ damit $\bar{n}_m > 0 \Rightarrow \beta\mu < 0$

Für bosonische Fugazität gilt: $-\infty < \mu < 0 \Rightarrow 0 < z = \exp(\beta\mu) < 1$

Fermionen: $\bar{n}_m = \frac{\partial \Omega_{FD}}{\partial \varepsilon_m} = -k_B T \sum_k \frac{\partial}{\partial \varepsilon_m} \log\left(1 + \exp(-\beta(\varepsilon_k - \mu))\right)$

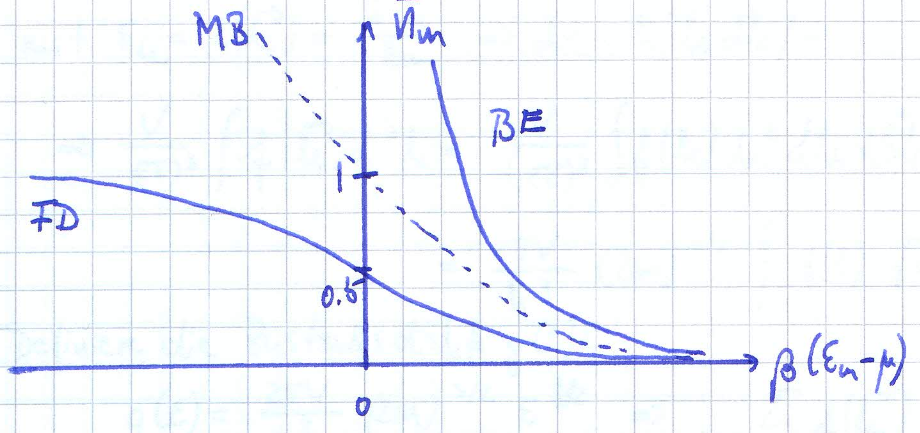
$$\underline{\underline{\bar{n}_m = \frac{1}{\exp(\beta(\varepsilon_m - \mu)) + 1}}} \quad \text{Fermi-Dirac-Verteilung.}$$

Ist $\varepsilon_0 = 0$ und mit $n_k = 0,1$: $0 < \exp(-\beta\mu) \overset{!}{<} \infty \Rightarrow -\infty < \mu < \infty \wedge 0 < z < \infty$

Maxwell-Boltzmann (unterscheidbare Teilchen):

$$\underline{\bar{n}_m} = \frac{\partial \Omega_{MB}}{\partial \varepsilon_m} = -k_B T \sum_k \frac{\partial \exp(-\beta(\varepsilon_k - \mu))}{\partial \varepsilon_m} = \underline{\underline{\frac{1}{\exp(\beta(\varepsilon_m - \mu))}}}$$

Gemeinsame Notation: $\underline{\underline{\bar{n}_m = \frac{1}{\exp(\beta(\varepsilon_m - \mu)) + a} \quad ; \quad a = \begin{cases} +1 & \text{FD} \\ 0 & \text{MB} \\ -1 & \text{BE} \end{cases}}}$



Zustandsgleichungen:

Kalorisch: aus $\Omega = E - TS - \mu N = -pV$ folgt $E = \Omega + TS + \mu N$

oder $E = \Omega - T\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} - \mu\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V}$

alternativ mit mittlerer Besetzungszahl: $E = \bar{H} = \sum_k \varepsilon_k \bar{n}_k$

Thermisch: $p = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu}$ oder $\Omega = -pV$

Teilchenzahl: $N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V}$ oder $N = \sum_k \bar{n}_k$

4.5. Das ideale Bosegas.

I.d.R. ist Teilchenzahl bekannt: $N = \sum_k \bar{n}_k = \sum_k \frac{1}{\exp(\beta(\varepsilon_k-\mu))-1}$

Da $N>0 \Rightarrow \mu < \varepsilon_k \;\forall k$. Mit $\varepsilon_0 = 0 \Rightarrow \mu \leq 0$.

Betrachte freie Bosonen in Volumen $L^3 \Rightarrow$ Eigenwerte $\varepsilon_k = \frac{\hbar k^2}{2m}$: $\vec{k} = \left(\frac{2\pi n_x}{L}, \frac{2\pi n_y}{L}, \frac{2\pi n_z}{L}\right)$

Übergang zum Integral: aus $\sum_k f(\vec{k}) = \sum_{\{n_x,n_y,n_z\}} f(\vec{k})\,\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z$: $\Delta n_i = 1$

$\rightsquigarrow \sum_k f(\vec{k}) = \frac{L^3}{(2\pi)^3} \sum_{\{n_x,n_y,n_z\}} f(\vec{k}) \prod_{i=x,y,z}\left(\frac{2\pi \Delta n_i}{L}\right) = \frac{L^3}{(2\pi)^3} \sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) \prod_i \Delta k_i$;

Die Intervalle $\Delta k_i = 2\pi \Delta n_i / L$ sehr klein $\Rightarrow$ Übergang zum Integral möglich

$$\sum_k f(\vec{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int f(\vec{k})\, d^3k$$

Fehler dabei: im Integral ist Grundzustand $k=0$ unterdrückt, da $d^3k = k^2\,dk\,d\Omega$

$\Rightarrow$ Betrag muss dazugerechnet werden:

$$\underline{\underline{\sum_k f(\vec{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int f(\vec{k})\, d^3k + f(0)}}$$

mit $\varepsilon_k = \varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow d\varepsilon = \hbar^2 k\, dk/m$

$$\Rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3}\int f(\vec{k})\,d^3k = \frac{V}{(2\pi)^3}\int f(k)\,k^2\,dk\,d\Omega = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3}\int f(k)\sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}\,\frac{m}{\hbar^2}\,d\varepsilon$$

$$= \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\int f(\varepsilon)\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon$$

Definiere die Zustandsdichte $g(\varepsilon)$:

$$g(\varepsilon) = \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2} \Rightarrow \sum_k f(\vec{k}) = \int_0^\infty g(\varepsilon) f(\varepsilon)\,d\varepsilon + f(0).$$

Aus grossen Potential fürBoseteilchen folgt: $\frac{\Omega}{k_B T} = \sum_k \log\left(1-\exp(-\beta(\varepsilon_k-\mu))\right)$

$$\frac{\Omega}{k_B T} = \int_0^\infty g(\varepsilon)\log\left(1-\exp(-\beta(\varepsilon-\mu))\right)d\varepsilon + \log\left(1-\exp(\beta\mu)\right).$$

mit Fugazität $z = e^{\beta\mu} \Rightarrow \Omega = k_B T \underbrace{\int_0^\infty g(\varepsilon)\log\left(1-ze^{-\beta\varepsilon}\right)d\varepsilon}_{} + k_B T\log(1-z).$

$$= \frac{2\pi V}{h^3}\int_0^\infty (2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}\log\left(1-ze^{-\beta\varepsilon}\right)d\varepsilon$$

$$= \left[\frac{4\pi V}{3h^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{3/2}\log\left(1-ze^{-\beta\varepsilon}\right)\right]_0^\infty$$

$$- \frac{4\pi V}{3h^3}(2m)^{3/2}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} z\beta e^{-\beta\varepsilon}}{1-ze^{-\beta\varepsilon}}\,d\varepsilon$$

$$= -\frac{2}{3}\beta\int_0^\infty g(\varepsilon)\,\varepsilon\left(z^{-1}e^{\beta\varepsilon}-1\right)^{-1}d\varepsilon$$

$$\rightsquigarrow \Omega = -\frac{2}{3}\int_0^\infty g(\varepsilon)\frac{\varepsilon\,d\varepsilon}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon}-1} + k_B T\log(1-z)$$

Analog für innere Energie:

$$E = \sum_k \frac{\varepsilon_k}{e^{\beta(\varepsilon_k-\mu)}-1} = \int_0^\infty g(\varepsilon)\frac{\varepsilon\,d\varepsilon}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon}-1}$$

$\Rightarrow$ Zustandsgleichung des Bosegases aus grossen Potential $\Omega = -pV$:

$$pV = \frac{2}{3}E - k_B T\log(1-z).$$

Teilchenzahl: $N = \sum_k \left(\exp(\beta(\varepsilon_k-\mu))-1\right)^{-1} = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)\,d\varepsilon}{z^{-1}e^{\beta\mu}-1} + \frac{z}{1-z}$

$$= \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}d\varepsilon}{z^{-1}e^{\beta\mu}-1} + \frac{z}{1-z} \overset{x=\beta\varepsilon}{=} \frac{2\pi V}{h^3}\frac{(2m)^{3/2}}{\beta^{3/2}}\int \frac{x^{1/2}dx}{z^{-1}e^{x}-1} + \frac{z}{1-z}$$

mit $\lambda = \left(h^2/(2\pi m k_B T)\right)^{1/2} \Rightarrow N = \frac{2V}{\sqrt{\pi}\lambda^3}\int \frac{x^{1/2}dx}{z^{-1}e^x-1} + \frac{z}{1-z} \equiv \frac{V}{\lambda^3}\omega_{3/2}(z) + \frac{z}{1-z}$

Polylogarithmische Funktion: $\omega_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty \frac{x^{n-1}dx}{z^{-1}e^x-1}$

$$\Rightarrow E = \frac{3}{2}\frac{V k_B T}{\lambda^3}\omega_{5/2}(z)$$

$$\Omega = -\frac{k_B T V}{\lambda^3}\omega_{5/2}(z) + k_B T\log(1-z)$$

Eigenschaften von $\omega_n(z)$: für Bosonen ist $0 \le z \le 1$ und $x \in [0,\infty)$

$$\frac{1}{z^{-1}e^{x}-1} = \frac{ze^{-x}}{1-ze^{-x}} = ze^{-x}\sum_{k=0}^{\infty} z^k e^{-kx} = \sum_{k=1}^{\infty} z^k e^{-kx}$$

$$\Rightarrow \omega_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)}\sum_{k=1}^{\infty} z^k \int_0^\infty x^{n-1} e^{-kx}dx = \frac{1}{\Gamma(n)}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{z^k}{k^n}\underbrace{\int_0^\infty \xi^{n-1} e^{-\xi} d\xi}_{=\Gamma(n)}$$

$$= \sum_{k=1}^{\infty}\frac{z^k}{k^n} \xrightarrow{z\to 1} \zeta(n) \text{ Riemann } \zeta\text{-Funktion} \therefore \lim_{z\to1}\omega_n(z) = \zeta(z) \text{ für } n>1$$

$$\lim_{z\to 1}\omega_n(z) = \infty \text{ für } n \le 1$$

$$\xrightarrow{z\to 0} z$$

ausserdem: $z\dfrac{d\omega_n(z)}{dz} = \omega_{n-1}(z)$.

Eigenschaften des Bosegases.

gegeben seien $T \,\&\, V$: Teilchenzahl $N = N_\varepsilon + N_0 = \dfrac{V}{\lambda^3}\omega_{3/2}(z) + \dfrac{z}{1-z}$

$$N_\varepsilon^{max} = \frac{V}{\lambda^3}\omega_{3/2}(1) = \frac{V}{\lambda^3}\zeta\left(\tfrac{3}{2}\right) \approx \frac{V}{\lambda^3}\cdot 2.612 \;\wedge\; N_0 \to \infty,\; z\to 1$$

Ist also $N \gg N_\varepsilon^{max} \Rightarrow N \approx \dfrac{z}{1-z} \rightsquigarrow z \approx \dfrac{N}{N+1} \approx 1-\dfrac{1}{N}$; $z=1$ also für $N=\infty$.

Thermodynamischer Limes: $\bar{n} = N/V$ konstante Teilchendichte bei $N, V \to \infty$

$$\rightsquigarrow \lim_{N\to\infty}\left(\frac{N_\varepsilon}{N} + \frac{N_0}{N}\right) = \frac{1}{\lambda^3 \bar{n}}\omega_{3/2}(z) + \lim_{N\to\infty}\frac{N_0}{N} \qquad (=1)$$

(i.) $z \neq 1$: $\dfrac{z}{1-z}$ endlich $\Rightarrow \lim_{N\to\infty} N_0/N = 0 \Rightarrow \omega_{3/2}(z) = \lambda^3\bar{n}$

Kann aber nur gültig sein, so lange $\dfrac{N}{V} \le \dfrac{N_\varepsilon^{max}}{V} = \dfrac{\zeta(3/2)}{\lambda^3}$ (s.o.)

(ii.) $z=1$: $\lim_{N\to\infty}\dfrac{N_0}{N} = 1 - \dfrac{\zeta(3/2)}{\bar{n}\lambda^3}$

$\Rightarrow$ Solange $\bar{n}\lambda^3 \le \zeta(3/2)$ werden vornehmlich angeregte Zustände ($k>0$) besetzt, und N_0/N ist verschwindend gering. $\Rightarrow$ Fugazität $z<1$

Zu hohe Dichte $\Rightarrow$ Teilchen zunehmend im Grundzustand ($k=0$) $\Rightarrow \lim_{N\to\infty}\dfrac{N_0}{N} = 1 - \dfrac{\zeta(3/2)}{\lambda^3\bar{n}}$

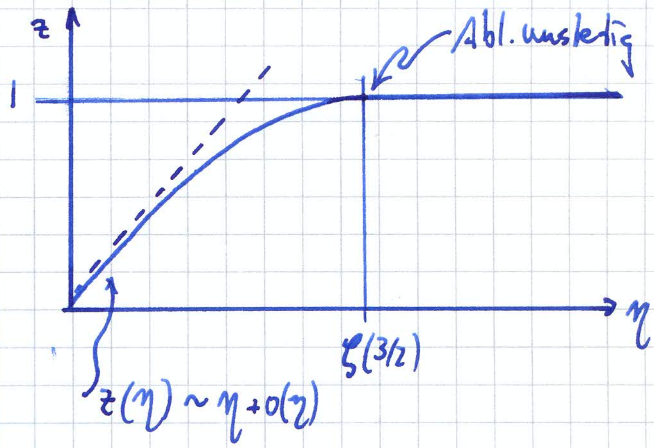
mit $\lim_{N\to\infty} N_\varepsilon/N = \zeta(3/2)/(\lambda^3\bar{n})$

Mit Kontrollparameter $\eta \equiv \bar{n}\lambda^3 \Rightarrow$ ist $\eta \le \zeta(3/2) \Rightarrow N_0 \ll N_\varepsilon$ und z folgt aus $\eta = \omega_{3/2}(z)$

Ist $\eta \geq \zeta(3/2) \Rightarrow z = 1$

Für <u>endliches N</u> ergibt sich z aus:

$$\frac{w_{3/2}(z)}{\bar{n}\lambda^3} + \frac{z}{N(1-z)} = 1$$



Besetzung des Grundzustandes:

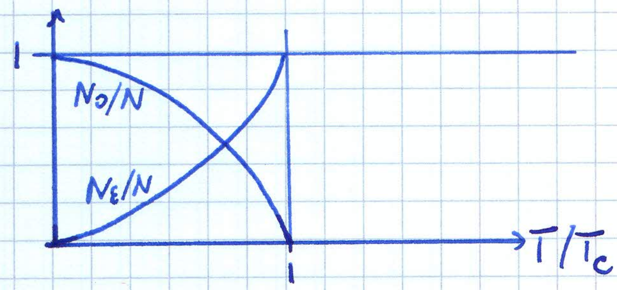
thermodyn. Limes: $\bar{n} = \text{const.}$ Die Bedingung $\bar{n}\lambda_c^3 = \zeta(3/2)$ definiert eine kritische thermische Wellenlänge und somit eine kritische Temperatur

$$T_c = \frac{h^2}{2\pi m k_B \lambda_c}$$

Für $T > T_c$ $(\lambda < \lambda_c) \Rightarrow z < 1$ $\longrightarrow$ $\lim_{N\to\infty} N_0/N = 0 \wedge \lim_{N\to\infty} N_\varepsilon/N = 1$

$T \leq T_c$ $(\lambda > \lambda_c) \Rightarrow z = 1$ $\longrightarrow$ $\lim_{N\to\infty} N_\varepsilon/N = \zeta(3/2)/(\lambda^3\bar{n})$

$$= \frac{\bar{n}\lambda_c^3}{\bar{n}\lambda^3} = \left(\frac{\lambda_c}{\lambda}\right)^3 = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$



$$\Rightarrow \underline{\underline{\lim_{N\to\infty} \frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}}}$$

Grundzustand wird makroskopisch besetzt.

Thermische Zustandsgleichung:

aus $\Omega = -pV \Rightarrow pV = -\Omega = k_B T \frac{V}{\lambda^3} w_{5/2}(z) - k_B T \log(1-z)$

$$\rightsquigarrow p = \frac{k_B T}{\lambda^3} w_{5/2}(z) + \frac{k_B T}{V} \log(1-z)$$

thermodyn. Limes: für $z < 1$ verschwindet zweiter Term, für $z = 1$ mit $z \approx 1 - 1/N$ (s.o.)

$$\Rightarrow \frac{k_B T}{V} \log(1-z) \approx \frac{k_B T \bar{n}}{N} \log(1/N) \xrightarrow{N\to\infty} 0$$

$\rightsquigarrow$ es folgt, dass in thermodyn. Limes <u>immer</u> $k_B T \log(1-z)/V \to 0$.

$$\Rightarrow \underline{\underline{p = \frac{k_B T}{\lambda^3} w_{5/2}(z)}} \text{ im thermodyn. Limes}$$

aus $E = \frac{3}{2} \frac{k_B T V}{\lambda^3} w_{5/2}(z) \Rightarrow \underline{\underline{pV = \frac{2}{3} E}}.$