III.2. Alternative Darstellung thermodynamischer Größe

Großkanon. Potential

$$J = \pm \beta^{-1} \sum_{\alpha} \ln\left(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)}\right)$$

Summe über alle Quantenzahl

oberes Vorzeichen: Bosonen
unteres " : Fermionen

betrachte konkret System wechselwirkungsfreier Teilchen in Kasten ($V = L^3$)

$$\Rightarrow \varepsilon_\alpha = \varepsilon(\underline{p}) = \frac{\underline{p}^2}{2m} \quad \text{mit } \underline{p} = \hbar \underline{k}$$

diskretes Spektrum

$$\underline{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$$

integer Zahl

nehme noch: Teilchen haben Spin s,
$\hat{H}$ hängt nicht von s ab!

$\Rightarrow$ jeder Energieeigenwert ist $(2s+1)$-fach!

$$J = \pm \beta^{-1} (2s+1) \sum_{p_x} \sum_{p_y} \sum_{p_z} \ln\left(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon(\underline{p}) - \mu)}\right)$$

Annahme: L (Kantenlänge des Würfels, der das Volumen V bildet)

→ sehr groß: Abstand benachbarter Niveaus wird immer kleiner

$\Delta k = \frac{2\pi}{L}$; $\Delta p = \frac{\hbar 2\pi}{L}$

$\Longrightarrow$ Wir können die Summen durch Integrale ersetzen!

d.h. $$\sum_{p_x}\sum_{p_y}\sum_{p_z} \ldots = \underbrace{\left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3}_{(\Delta p)^{-3}} \int d\vec{p}$$

$$\Longrightarrow J = \pm \beta^{-1}(2s+1)\frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\int d\vec{p}\, \ln\left(1 \mp e^{-\beta\left(\frac{p^2}{2m}-\mu\right)}\right)$$

genauer auswerten

$$\int d\vec{p} \ldots = 4\pi\int_0^\infty dp\, p^2$$

neue Integrationsvariable

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}, \quad \frac{d\varepsilon}{dp} = \frac{p}{m}$$

$$\Rightarrow dp = \frac{m}{p}\,d\varepsilon \Rightarrow p\,dp = m\,d\varepsilon$$

$$\Rightarrow p^2 dp = pm\,d\varepsilon$$

$$= \sqrt{2m\varepsilon}\, m\, d\varepsilon$$

$$\Rightarrow J = \pm\beta^{-1}\,(2s+1)\frac{V}{(2\pi\hbar)^3}4\pi\frac{m^{3/2}}{\sqrt{2}^{-1}}\int_0^\infty d\varepsilon\,\sqrt{\varepsilon}\,\ln\left(1\mp e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\right)$$

Kann partiell integriert werden!

$\sqrt{\varepsilon} = f'$

$\ln(\ldots) = g$

$$\Rightarrow J = -(2s+1)\,V\frac{m^{3/2}}{\pi^2 2^{3/2}}\frac{2}{3}\int_0^\infty d\varepsilon\,\varepsilon^{3/2}\,n(\varepsilon)$$

mit $n(\varepsilon) = \dfrac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}\mp 1}$

FD bzw. BE-Verteilung!

man definiert noch

$z = e^{\beta\mu}$ Fugazität

und führe als neue Integrationsvariable ein:

$x = \beta\varepsilon$

$\Leftrightarrow d\varepsilon = \beta^{-1}dx$

$$\Rightarrow \boxed{J = \mp k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} (2s+1)\, g_{5/2}(\pm z)}$$

oben Vorzeich.: Bosonen

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$ thermische de-Broglie Wellenlänge

und $$g_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\nu-1}}{e^x z^{-1} - 1}$$

Gammafunktion

$$\Gamma(5/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{3}{2}$$

$$\Gamma(3/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

Druck:

$$p = -J/V \quad \text{(Gibbs-Duhem)}$$

$$= \pm k_B T \frac{2s+1}{\lambda_T^3} g_{5/2}(\pm z) \qquad (z = e^{\beta\mu})$$

"Zustandsgleichung"

mittlere Gesamt-Teilchenzahl

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial J}{\partial \mu}\Big|_{T,V} = \pm k_B T \frac{V}{\lambda_T^3}(2s+1)\frac{\partial}{\partial z} g_{5/2}(\pm z) \cdot \frac{\partial z}{\partial \mu}$$

$$= \dots = \pm (2s+1)\frac{V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(\pm z)$$

mittlere Energie:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z_{GK}} \sum_{N=0}^{\infty} \mathrm{Sp}\, e^{-\beta(\hat{H}-\mu \hat{N})} \hat{H}$$

$$= -\frac{1}{Z_{GK}} \left(\frac{\partial}{\partial \beta} Z_{GK}\right)\Big|_{\beta\mu=\mathrm{const}} = \frac{\partial}{\partial \beta}(\beta J)\Big|_{\beta\mu=\mathrm{const}}$$

$$= \dots = -\frac{3}{2} J$$

Kombination der Ergebnisse für p und $\langle E \rangle$

$$\langle E \rangle = -\frac{3}{2} J = \frac{3}{2} pV$$

$$\Leftrightarrow \boxed{pV = \frac{2}{3}\langle E \rangle} \quad !$$

für Bosonen und Fermionen!

Zum Vergleich: klassisches ideales Gas

$$pV = N k_B T$$

$$\langle E\rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$\Leftrightarrow pV = \frac{2}{3}\langle E\rangle$$

d.h. klassisches ideales Gas verhält sich in dieser Beziehung wie Quantengas!

III.3. Klassischer Grenzfall, Zustandsgleichung

Erinnerung: Bei der Diskussion klassischer realer Fluide hatten wir vorausgesetzt, daß mittlerer Teilchenabstand $\gg \lambda_T^3$
$\hat{=} \rho^{-\frac{1}{3}}$

d.h. $$\boxed{\rho \lambda_T^3 \ll 1} \circledast$$

außerdem: $\underbrace{\rho \lambda_T^3}_{=z} = e^{\beta\mu}$ klass. ideales Gas

reales Gas: $\rho \lambda_T^3$ wächst monoton mit

(*) entspricht der Annahme, daß z

$$z \ll 1 \quad !$$

klass. Grenzfall

⇒ Betrachte quantenstatistische Resultate im Limes kleiner Fugazität

benutze die Entwicklung der Funktion $g_\nu(z)$ in Potenzen von z!

$$g_\nu(z) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^\nu}$$

$$\Rightarrow \quad g_\nu(\pm z) = \pm z + z^2 2^{-\nu} + \mathcal{O}(z^3)$$

einsetzen in Druck

$$p = \pm k_B T \frac{2s+1}{\lambda_T^3} g_{5/2}(\pm z)$$

$$= k_B T \frac{2s+1}{\lambda_T^3} \left(z \pm z^2 2^{-5/2} + \mathcal{O}(z^3) \right)$$

man möchte jetzt z durch Dichte ersetzen!

Dichte:

$$\rho = \frac{\langle N \rangle}{V} = \pm \frac{2s+1}{\lambda_T^3} g_{3/2}(\pm z)$$

$$= \pm \frac{2s+1}{\lambda_T^3} \left(\pm z + z^2 2^{-3/2} + \mathcal{O}(z^3) \right)$$

$$\Leftrightarrow \quad \rho \lambda_T^3 = (2s+1) \left(z \pm z^2 2^{-3/2} + \mathcal{O}(z^3) \right)$$

auflösen nach z, indem man z als Potenzreihe in $(\rho \lambda_T^3)$ darstellt und dann die Koeffizienten vergleicht!

Ergebnis:

$$z = e^{\beta \mu} = \frac{\rho \lambda_T^3}{2s+1} \mp \left(\frac{\rho \lambda_T^3}{2s+1} \right)^2 2^{-3/2} + \mathcal{O}\left((\rho \lambda_T^3)^3 \right)$$

einsetzen in den Ausdruck für p

$$p = \rho k_B T \left(1 \mp 2^{-5/2} \frac{\rho \lambda_T^3}{2s+1} + \mathcal{O}\left((\rho \lambda_T^3)^2 \right) \right) \quad (*)$$

oberes Vorzeichen: Bosonen

Zum Vergleich: klassisches ideales Gas: $p = \rho k_B T$

(*) liefert diesen Grenzfall im Limes $\rho \lambda_T^3 \to 0$

Man sieht aus (*) die führenden "Austauschkorrekturen"

<u>Fermionen</u>: führende Korrektur positiv!

d.h. Erhöhung des Drucks allein als Folge des ~~Sp~~ fermionischen Charakters

"effektive Abstoßung" der Teilchen als Folge des Pauli Prinzips

<u>Bosonen</u>: Erniedrigung des Drucks

"effektive Anziehung"

- Die führenden Austauschkorrekturen sind proportional zu λ_T^3, $\lambda_T = \dfrac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$

$\Longrightarrow$ proportional zu T_1^3

- Die Korrekturterme sind unwesentlich im Grenzfall $\rho \lambda_T^3 \ll 1$ — das war genau das Kriterium für klassisches Verhalten!

Besetzungszahlen im klassischen Grenzfall:

$$\langle n_\alpha \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} \mp 1} \qquad \begin{array}{l} - : \text{Bosonen} \\ + : \text{Fermionen} \end{array}$$

betrachte wieder Teilchen im Kasten..

$$\langle n_\alpha \rangle \longrightarrow \langle n_p \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\frac{p^2}{2m} - \mu)} \mp 1}$$

$$= \frac{e^{-\beta(\frac{p^2}{2m} - \mu)}}{1 \mp e^{-\beta(\frac{p^2}{2m} - \mu)}}$$

führe ein: $x = e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} e^{\beta\mu}$

$$\Rightarrow \langle n_p \rangle = \frac{x}{1 \mp x}$$

betrachte jetzt klass. Grenzfall

$$z = e^{\beta\mu} \ll 1 \quad \Leftrightarrow \quad x \text{ wird klein}$$

$$\Rightarrow \text{entwickle } \frac{x}{1 \mp x} \approx x \qquad \text{(Taylorentwicklung)}$$

$$\Rightarrow \langle n_p \rangle \approx e^{-\beta\left(\frac{p^2}{2m} - \mu\right)}$$

sowohl für Bosonen als auch für Fermionen!

Ergebnis entspricht dem klass. Boltzmannfaktor!

Folgerung für mittlere Gesamtteilchenzahl

$$\langle N \rangle = \sum_p \langle n_p \rangle$$

$$= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int dp \; \langle n_p \rangle \quad \leftarrow \text{klass. Grenzfall}$$

$$= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int dp \; e^{-\beta\frac{p^2}{2m}} e^{\beta\mu}$$

$$= \frac{V}{\lambda_T^3} e^{\beta\mu} \Longleftrightarrow \rho = \frac{\langle N \rangle}{V} = \lambda_T^{-3} e^{\beta\mu}$$

Klass. idealen Gas!