8. Zustandssummen im großkan. Ensemble & Beispiele

- großkanonisches Potential bzw. Zustandssumme

$$J(T,\mu,V) = -k_B T \ln Z_{gk}(T,\mu,V)$$

bestimmt die Zustandsgleichungen ($p = p(T,V,N)$, ...)

$\longrightarrow$ Berechne $Z_{gk} = \mathrm{Sp}\left\{ e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})} \right\}$

- Eigenwertproblem von $\hat{H}$ und $\hat{N}$ sei gelöst:

$$\hat{H}\,|\underline{n}\rangle = E_{\underline{n}}\,|\underline{n}\rangle$$

$$\hat{N}\,|\underline{n}\rangle = N_{\underline{n}}\,|\underline{n}\rangle$$

$\underline{n} = (n_1, n_2, \ldots)$ ist ein Multiindex und enthält die Besetzungen $n_1, n_2, \ldots$ der Ein-Teilchen-Zustände $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, \ldots$

$\longrightarrow$ $|\underline{n}\rangle = |n_1, n_2, \ldots\rangle$

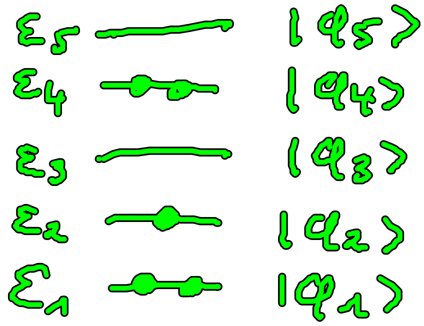
$\longrightarrow$ $E_{\underline{n}} = \sum_j n_j \varepsilon_j$ Viel-Teilchen-Energie

Energie des j-ten Ein-Teilchen-Zustandes

Summe geht über alle Ein-Teilchen-Zustände

$\longrightarrow$ $N_{\underline{n}} = \sum_j n_j$

Bsp.:



$\underline{n} = (2, 1, 0, 2, 0, \ldots)$

$E_{\underline{n}} = 2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + 2\varepsilon_4$

$N_{\underline{n}} = 5$

$|\underline{n}\rangle = |2, 1, 0, 2, 0, \ldots\rangle$

8.1. Zustandssumme

$$Z_{gk} = \sum_{\underline{n}} \langle \underline{n} | e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} | \underline{n} \rangle$$

$$= \sum_{\underline{n}} e^{-\beta(E_{\underline{n}} - \mu N_{\underline{n}})}$$

Summe über alle Viel-Teilchen-Zust.

Frage: Wie wertet man die Summe aus?

$\longrightarrow$ zwei Wege

8.1.1. Über Teilchenzahlkombinationen

$|\underline{n}\rangle = |n_1, n_2, \ldots\rangle$

$$\sum_{\underline{n}} = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \cdots$$

- $$Z_{gk} = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \cdots \underbrace{e^{-\beta \sum_j (\varepsilon_j - \mu) n_j}}_{= e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu) n_1} e^{-\beta(\varepsilon_2 - \mu) n_2} \cdots}$$

$$= \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu) n_1} \sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_2 - \mu) n_2} \cdot \ldots$$

$$= \prod_j \sum_{n_j=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)n_j}$$

$$\boxed{Z_{GK} = \prod_j \sum_{n_j=0}^{\infty} \left[e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)}\right]^{n_j}}$$ allgemeinstungl. GK-Zustandss.

- lässt sich für Bosonen/Fermionen näher spezifizieren

→ (a) <u>Fermionische Zustandssumme</u>

Pauli-Prinzip: n_j kann nur 0 oder 1 sein

$$\boxed{Z_{GK}^F = \prod_j \sum_{n_j=0}^{1} \left[e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)}\right]^{n_j} = \prod_j \left(1+e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)}\right)}$$

→ (b) <u>Bosonische Zustandssumme</u>

$$Z_{GK}^B = \prod_j \left[1-e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)}\right]^{-1}$$

geometrische Reihe, Konvergenz für $\varepsilon_j > \mu \ \forall j$

<u>8.1.2. Über N-Teilchen Zustandssumme</u>

- Summiere über alle n_j mit Nebenbedingung $N_{\underline{n}} = N$ und summiere dann über alle $N_{\underline{n}}$:

$$Z_{gk} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\underline{n} \\ N_{\underline{n}}=N}} e^{-\beta(E_{\underline{n}} - \mu \underbrace{N_{\underline{n}}}_{=N})}$$

Schreibe $E_{\underline{n}}$ als Summe der Energien aller N Teilchen:

(*) $E_{\underline{n}} = \sum_{m=1}^{N} \varepsilon_{j_m}$

m-tes Teilchen im j-ten Ein-Teilchen-Zustand

$$\sum_{\substack{\underline{n} \\ N_{\underline{n}}=N}} = \sum_{j_1} \cdot \ldots \cdot \sum_{j_N}$$

Summe über alle Ein-Teilchen-Zust. des ersten Teilchens

$$Z_{gk} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \sum_{j_1} e^{-\beta\varepsilon_{j_1}} \sum_{j_2} e^{-\beta\varepsilon_{j_2}} \cdot \ldots \cdot \sum_{j_N} e^{-\beta\varepsilon_{j_N}}$$

$\boxed{\text{Definition: Fugazität } z = e^{\beta\mu}}$

$\boxed{\text{Zustandssumme eines Teilchens } Z_1 = \sum_j e^{-\beta\varepsilon_j}}$

- Damit:

$$\boxed{Z_{gk} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N (Z_1)^N}$$

Bemerkungen:
- i.A. schwieriger zu berechnen, jedoch für klassischen Grenzfall geeignet
- gilt für Systeme ohne Wechselwirkung (wegen Aufspaltung der Energien in ⊛)

8.2. Klassische Näherung für das ideale Gas

8.2.1. Annahmen für das ideale Gas

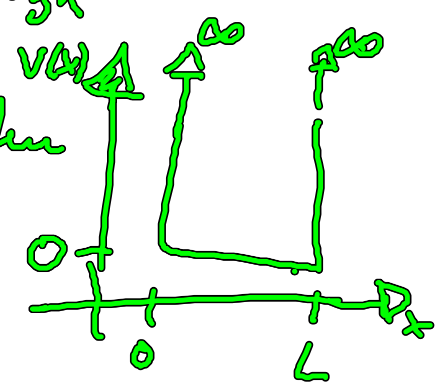
(a) Verzicht auf Symmetrisierung

(b) Aber erhalte klassische Ununterscheidbarkeit
$\rightarrow$ Faktor $\frac{1}{N!}$ in Z_{gk}

(c) Auswertung für Teilchen im Kasten

$$\varepsilon_j = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n_j^2$$

für 1D-Kasten



(d) Großer Kasten, d.h. L ist groß gegenüber allen anderen Längenskalen

8.2.2. Ausrechnen der Zustandssumme

- $Z_{gk} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} z^N (Z_1)^N$

- $Z_1 = \underbrace{\sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty}}_{\text{3D-Kasten}} e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}$

$$= \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2} n_x^2} \sum_{n_y=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2} n_y^2} \sum_{n_z=1}^{\infty} \ldots$$

$$= \left(\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2} n^2} \right)^3$$

- Beachten den in (d) geforderten Grenzfall:

Summe $\longrightarrow$ Integral

$$\sum_{n=1}^{\infty} f\left(\alpha \frac{\pi n}{L}\right) = \sum_{n=1}^{\infty} \underbrace{\Delta n}_{1} f(\alpha k) \quad , \quad k = \frac{\pi n}{L}$$

$$\Delta k = \frac{\pi \Delta n}{L}$$

$$= \frac{L}{\pi} \sum_{k} \Delta k \, f(\alpha k)$$

$$\xrightarrow{L \text{ „groß"}} \frac{L}{\pi} \int_0^\infty dk \, f(\alpha k)$$

• Damit: $$Z_1 = \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \left(\int_0^\infty dk \, e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} \right)^3$$

$$= \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \left(\int_{-\infty}^\infty dk \, e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} \right)^3$$

Gauß-Integral: $\int_{-\infty}^{\infty} dx \, e^{-x^2} = \sqrt{\pi}$

$$\boxed{Z_1 = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \left(\frac{2m\pi}{\beta \hbar^2}\right)^{3/2} =: \left(L/\lambda_{th}\right)^3}$$

mit der thermischen (de Broglie) Wellenlänge

$$\boxed{\lambda_{th} = \sqrt{\frac{2\pi \beta \hbar^2}{m}}}$$

Interpretation später

• Zusammen:

$$\boxed{Z_{gk}(V, T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} z^N \left(L/\lambda_{th}\right)^{3N} = \exp\left[e^{\beta\mu}\left(L/\lambda_{th}\right)^3\right]}$$

$L^3 = V$

Die großkan. Zustandss. des idealen Gases

8.2.3. Zustandsgleichungen des idealen Gases

(a) Chemische Zustandsgleichung: $\mu = \mu(T, V, N)$

$$\bar{N} = \langle \hat{N} \rangle = -\partial_\mu J = +\partial_\mu (k_B T \ln Z_{gK})$$

$$= k_B T\, \partial_\mu \ln\left[\exp\left(e^{\beta\mu} (L/\lambda_{th})^3\right)\right]$$

$$= k_B T\, \partial_\mu \left[e^{\beta\mu} (L/\lambda_{th})^3\right], \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\boxed{\bar{N} = e^{\beta\mu} (L/\lambda_{th})^3}$$ invertiere um μ zu erhalten

(b) Kalorische Zustandsgl.: $E = E(T, V, N)$

$$E = \langle \hat{H} \rangle = -\partial_\beta \ln Z_{gK} + \mu \bar{N}$$

$$= -\partial_\beta \left[e^{\beta\mu} (L/\lambda_{th})^3\right] + \mu e^{\beta\mu} (L/\lambda_{th})^3$$

$$= -\mu e^{\beta\mu} (L/\lambda_{th})^3 + 3 e^{\beta\mu} (L/\lambda_{th})^3 \frac{1}{\lambda_{th}} \partial_\beta \lambda_{th} + \mu e^{\beta\mu} \cdot (L/\lambda_{th})^3$$

$$\lambda_{th} = \alpha \beta^{1/2} \Rightarrow \partial_\beta \lambda_{th} = \frac{1}{2} \alpha \beta^{1/2} \frac{1}{\beta} = \frac{1}{2} \frac{\lambda_{th}}{\beta}$$

$$E = \frac{3}{2} \underbrace{e^{\beta\mu} (L/\lambda_{th})^3}_{= \bar{N}} k_B T$$

$$\boxed{E = \frac{3}{2} \bar{N} k_B T}$$ bekannte kalo. Zustandsgl. des idealen Gases

(c) Thermische Zustandsgl.: $p = p(T, V, N)$

$$p = -\partial_V J = +\partial_V \left(k_B T \ln Z_{gk}\right) \qquad \underline{V = L^3}$$

$$= k_B T\, \partial_V \left(e^{\beta\mu}\, V/\lambda_{th}^3 \right)$$

$$= k_B T\, \underbrace{e^{\beta\mu} \frac{1}{\lambda_{th}^3}}_{\to\ \bar{N}/V}$$

$$\boxed{pV = \bar{N} k_B T}$$

bekannte thermische Zustandsgl. des idealen Gases

↳ Definition von p, μ & T nachträglich gerechtfertigt

8.2.4. Klassischer Grenzfall: chem. Zustandsgl.

- chem. Zustandsgl.

$$\bar{N} = \frac{V}{\lambda_{th}^3} e^{\beta\mu}$$

- setze $n_0 = N/V$ ... Teilchendichte und stelle nach μ um

↳ $\mu = k_B T \ln\left(n_0 \lambda_{th}^3\right)$

μ durch T und n_0 festgelegt

→ μ wird (wie T) über Teilchenreservoir (Wärmebad) also Umgebung festgelegt; im Experiment z. B. n_0 (Konzentration)

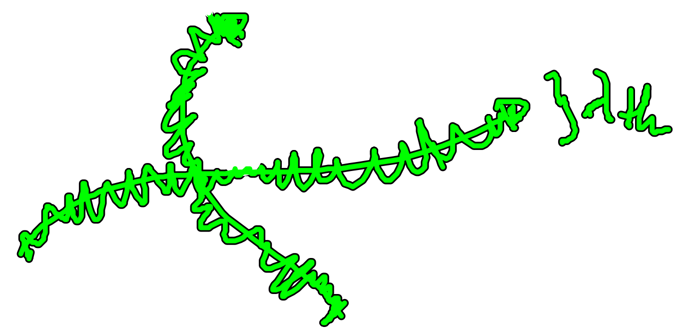
- hatten klassischen Limes betrachtet:
  wird nur gelten, wenn Teilchendichte n_0 klein & Temperatur groß ist, sonst werden Interferenzen wichtig

$$\lambda_{th}^3 \sim T^{-3/2}$$

$$\Rightarrow \mu \sim \ln\big(\underbrace{n_0 \lambda_{th}^3}_{\ll 1}\big) \longrightarrow -\infty$$

klassischer Limes: $\lambda_{th}/L \ll 1$

$\lambda_{th} \rightarrow$ „Unschärfe der Teilchenbahnen"



- Andererseits: wenn $n_0 \lambda_{th}^3 \gtrsim 1$ wird Quantenmechanik wichtig, d.h. <u>kein</u> klassisches ideales Gas

- Damit bildet λ_{th}^3 ein Maß für typische inverse Dichten, welche den Übergang von klassischem und qm-Verhalten beschreibt