III.2. Alternative Darstellung thermodynamische 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 ": Fermion

betrachte konkret System wechselwirkungsfreier Teilchen im 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.
$$\sum_{p_x}\sum_{p_y}\sum_{p_z} \dots = \underbrace{\left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3}_{(\Delta p)^{-3}} \int d\vec{p}$$

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

genauer auswerten

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

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

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

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

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

Druck:

$$p = -J/V$$ (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

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

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

mittlere Energie:

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

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

$$= \ldots = -\tfrac{3}{2} J$$

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

$$\langle E \rangle = -\tfrac{3}{2} J = \tfrac{3}{2} p V$$

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

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 Quantengase!

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. $$\boxed{\rho \lambda_T^3 \ll 1} \quad (*)$$

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

$\Rightarrow$ Betrachte quantenstatistische Resultate im Limes kleine Fugazität

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

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

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

einsetzen in Druck

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

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

man möchte jetzt z durch Dichte ersetzen!

Dichte:

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

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

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

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

Ergebnis:

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

einsetzen in den Ausdruck für p

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

oberes Vorzeichen: Bosonen

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

(*) liefert diesen Grenzfall im Limes $g\lambda_t^3 \to 0$

Man sieht aus (*) die führenden "Austauschkorrekturen"

<u>Fermionen</u>: führende Korrektur positiv!
d.h. Erhöhung des Drucks allein als Folge des ~~Sp~~ fermionische 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, $\lambda_t = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$

$\Longrightarrow$ proportional zu $\hbar^3$

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

<u>Besetzungszahlen im klassischen Grenzfall:</u>

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

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

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

$\Rightarrow$ entwickle $\frac{x}{1 \mp x} \approx x$ (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. ideales Gas!