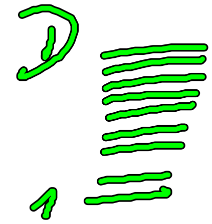
14.

14.12.06

Bosonen, ideales Bose-Gas

$\alpha = (n_1, \dots, n_D)$ $\qquad$ n_i: Besetzungszahlen

$$E_\alpha = \sum_{l=1}^{D} n_l \varepsilon_l \qquad N_\alpha = \sum_{l=1}^{D} n_l$$



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

$$= \sum_{1}^{\infty} e^{-\beta n_1(\varepsilon_1 - \mu)} \cdot \ldots \cdot e^{-\beta n_D(\varepsilon_D - \mu)}$$

$$= \left[\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta n_1(\varepsilon_1-\mu)}\right] \cdots \left(\sum_{n_D=0}^{\infty} e^{-\beta n_D(\varepsilon_D-\mu)}\right)$$

$$= \boxed{\prod_{l=1}^{D} \frac{1}{1-e^{-\beta(\varepsilon_l-\mu)}}}$$

$x = e^{-\beta\underbrace{(\varepsilon_l-\mu)}_{>1}}$

$\sum x^n = \frac{1}{1-x}$, $|x| < 1$

$$\| \quad \mu < \varepsilon_l, \; l=1,\dots D \quad \|$$

damit Konvergenz

$$\Omega = -pV = -\frac{1}{\beta}\ln Z_{gk}$$

$$\left\| \quad pV = k_B T \sum_{l=1}^{D} \ln\left(1-e^{-\beta(\varepsilon_l-\mu)}\right) \quad \right\|$$

Bose-Einstein-Verteilung

$$\underline{N} = \frac{1}{Z_{gk}} \sum_{\alpha} N_\alpha e^{-\beta(E_\alpha-\mu N_\alpha)} = \frac{\partial}{\partial\beta\mu}\ln Z_{gk}$$

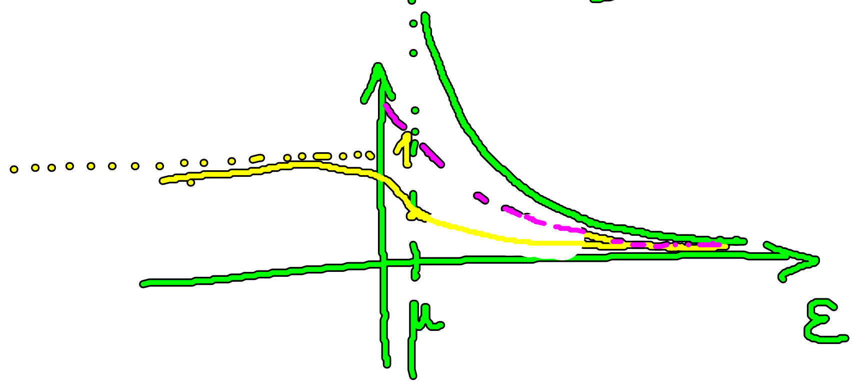
$$= \sum_{l=1}^{D} \frac{e^{-\beta(\varepsilon_l-\mu)}}{1-e^{-\beta(\varepsilon_l-\mu)}} =$$

$$= \boxed{\sum_{l=1}^{D} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_l-\mu)}-1}}$$

$$\equiv \sum_{l=1}^{D} \langle \hat{n}_l \rangle,$$

$$\langle \hat{n}_\ell \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\ell-\mu)}-1}$$

$$n_B(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}-1}$$ Bose-Einstein-Verteilung



$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}$$ Fermi-Verteilung

$$p(\varepsilon) \propto e^{-\beta\varepsilon}$$ Maxwell-Boltzmann-Verteilung

<u>Einteilchen-Zustandsdichte</u>

Bosonische Zustände können mit beliebig vielen Teilchen besetzt werden.

Niedrigstes Energieniveau gesondert behandeln!

$$\nu_1(\varepsilon) = \delta(\varepsilon-\varepsilon_1) + \sum_{\ell\neq 1} \delta(\varepsilon-\varepsilon_\ell)$$

ε_1 : Grundzustandsenergie

häufig: $$= \delta(\varepsilon-\varepsilon_1) + \nu_{smooth}(\varepsilon)$$

Betrachten Bosonen der Masse M in $d=3$ Dimensionen. Einteilchenenergien $\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2M}$

$$\nu_1(\varepsilon) = \delta(\varepsilon) + \sum_{\vec{k} \neq 0} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}})$$

$$\Omega = \frac{1}{\beta} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon\, \nu_1(\varepsilon) \ln\left(1 - e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\right)$$

$$= \frac{1}{\beta} \underbrace{\ln(1-z)}_{\text{explizit vom Grundzustand}} + \frac{1}{\beta} \int d\varepsilon\, \nu_{smooth}(\varepsilon) \ln\left(1 - e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\right)$$

$z = e^{\beta\mu}$

jetzt im TD Limes ausrechnen, $V \to \infty$

$$\sum_{\vec{k} \neq 0} \ln\left(1 - e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}\right) = \int d\varepsilon\, \nu_{smooth}(\varepsilon) \ln\left(1 - e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\right)$$

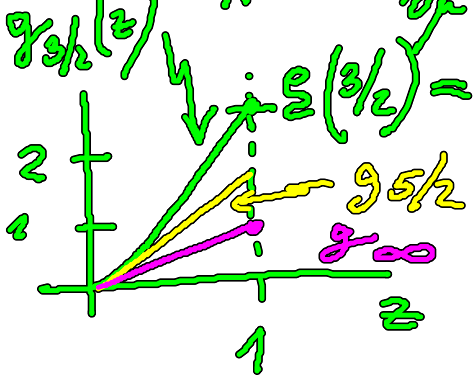
$$= -\frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(z)$$

$$-g_{5/2}(z) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx\, x^2 \ln\left(1 - z e^{-x^2}\right)$$

g-Funktion: $\frac{d}{dz} g_n(z) = \frac{1}{z} g_{n-1}(z)$ $\quad (\partial_\mu z = \beta z)$

$$\Rightarrow \quad \Omega = k_B T \left\{ \ln(1-z) - \frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(z) \right\}$$

$$N = -\frac{\partial}{\partial\mu}\Omega = \frac{z}{1-z} + \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z)$$



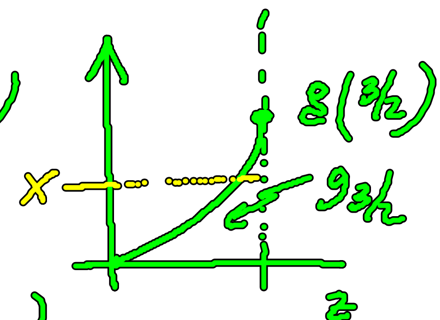
$g_n(1) = \zeta(n),\ n>1$

ζ Riemannsche Zetafunktion

Ω hat bei $z=1$ $(\mu=0)$ eine Singularität.

Löse nach z auf!

$$x \equiv \frac{N\lambda^3}{V} = \frac{\lambda^3}{V}\frac{z}{1-z} + g_{3/2}(z)$$



$x < \zeta(3/2)$: z aus $x = g_{3/2}(z)$,

da für $V \to \infty$ der Term

$$\frac{\lambda^3}{V}\frac{z}{1-z} \longrightarrow 0$$

$x \geq \zeta(3/2)$: Es wird $z \to 1$ gehen, d.h.

$\mu \to 0$

Damit wird $\frac{z}{1-z} \equiv N_0 \longrightarrow \infty$

Wieder im TD Limes $V \to \infty$

$$\underset{\substack{\downarrow\\0}}{\frac{\lambda^3}{V}}\ \underset{\substack{\downarrow\\\infty}}{\frac{z}{1-z}} = x - g_{3/2}(z)$$

bleibt endlich.

Für $z \to 1$: $= x - \zeta(3/2) > 0$

Für $\frac{N\lambda^3}{V} \geq \zeta(3/2)$: es erfolgt eine makroskopische Besetzung des Grundzustandes $(\vec{k} = 0)$

„Bose-Einstein-Kondensation"

Als Funktion der Dichte n ist das chemische Potential μ nicht-analytisch.

$$x = \frac{N\lambda^3}{V} = n\lambda^3$$
$$> 2.612\ldots$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi M k_B T}} > 2.612 \cdot \text{mittlere Teilchenabstand}$$

kritische Temperatur T_c :

$$n\lambda^3(T = T_c) = \zeta(3/2)$$
$$\Rightarrow k_B T_c = n^{2/3} \frac{h^2}{2\pi M \zeta^{2/3}(3/2)}$$

Für $T < T_c$: makroskop. Besetzung des GZ

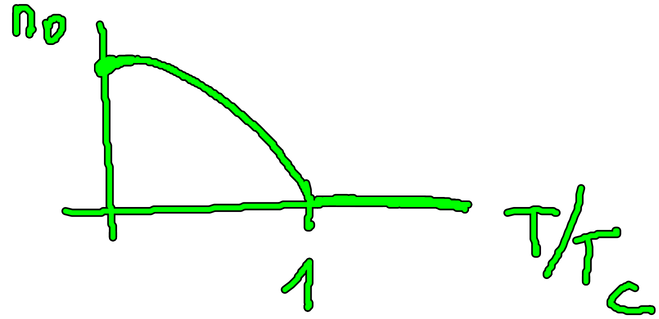
Für $T > T_c$: keine "

Dichte $$n = \frac{N}{V} = \underbrace{\frac{1}{V}\frac{z}{1-z}}_{n_0} + g_{3/2}(z)/\lambda^3$$

n_0 : Teilchenzahldichte für $\vec{k} = 0$

$$n_0 \underset{\substack{N\to\infty \\ V\to\infty \\ N/V=n}}{=} \begin{cases} 0 & T>T_c \\ n - \dfrac{\zeta(3/2)}{\lambda^3} & T<T_c \end{cases}$$

$$= n\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right]$$



Exkurs: 3. HS d. T-Dyn

E.1 Walther Hermann NERNST

* 1864 – 1941

- Studium in Zürich, Graz, Berlin
- 1887 Promotion, 1889 Habilitation
- 1894 Göttingen
- 1905 Nernstsches Wärmetheorem
  Wechsel Berlin
- 1915: Anerkennung als 3. HS d. T-Dyn
- 1920: Nobelpreis Chemie
- 1922: Präsident der PT Reichsanstalt

E2. vor 1905

- T-Dyn & Chemie unabhängige Disziplinen
- T-Dyn: temperaturabhängige Vorgänge
- Chemie: Prozesse mit stofflichen Änderungen

Wärmetheorem ermöglichte
→ quantitative Aussagen (ΔU)
↳ äußere Bedingungen
→ Vorhersage chemischer GG.
⇒ Entwicklung chemische Industrie

$\Delta V,\ p = \text{konst} \Rightarrow \Delta U$

1 → J. Thomson & M. Berthelot
$-\Delta H$ Maß chemische Affinität
→ bedingte Anwendbarkeit

2 H. Helmholtz & J. Gibbs
→ Gibbs-Helmholtz-Gleichung

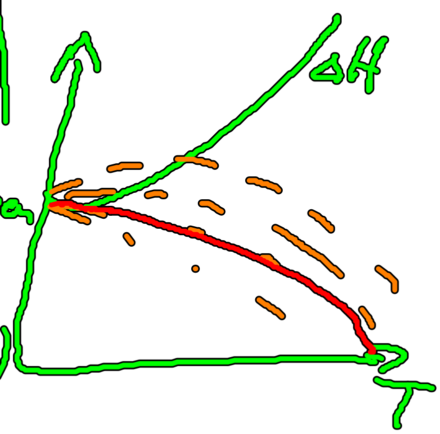
$$\Delta H = \Delta G - T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$$

→ $-\Delta G$ Maß chemische A.

$$\Delta G = -T\int \frac{\Delta H}{T^2}\,dT + T\,\underline{G_0(p)}$$

$$dU = TdS - pdV$$
$$dH = dU + d(pV) = TdS + V\underbrace{dp}_{0}$$
$$dH = TdS = dQ$$
$$\Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$$
$$dG = dH - d(TS) = -SdT$$
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

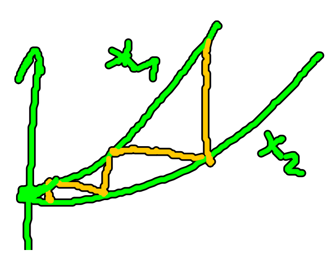
E3. ~ 1905 : Nernst's Arbeit
→ systematische Untersuchungen an Festkörperreaktion
Annahme $\Delta H = \Delta G$ ($T=0$)



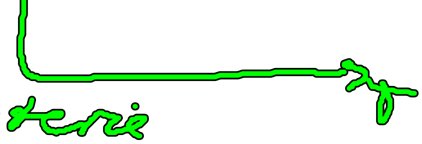
→ Feststellung

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = 0 \qquad G_0(p) = 0$$

M. Planck: $S(U, V, N)$
$\Rightarrow S_0 = 0$



$0 = S_0$



$\Rightarrow$ 3. HS:

- für reine kondensierte Materie gilt $S(T \to 0) = 0$
- absoluter Nullpunkt ist unerreichbar