

9.2 Zu geordnete Potentiale

Die Zustandssummen sind gegeben durch:

mikrokanonisch: $\Omega(E, V, N) = \sum_{r: E - \delta E \leq E_r(V, N) \leq E} 1$

kanonisch: $Z(T, V, N) = \sum_r e^{-\beta E_r(V, N)}$

großkanonisch: $\gamma(T, V, \mu) = \sum_r e^{-\beta(E_r(V, N_r) - \mu N_r)}$

Der Zusammenhang zwischen diesen Zustandssummen - die durch die mikroskopische Struktur (Energieeigenwerte) festgelegt sind - und der makroskopischen Thermodynamik, wird durch folgende Beziehungen hergestellt:

$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N)$ Entropie

$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N)$ freie Energie

$J(T, V, \mu) = -k_B T \ln \gamma(T, V, \mu)$ großkanonisches Potential

Aus den vollständigen Differenzialen

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

$$dJ = -SdT - pdV - N d\mu$$

können schließlich die Bedeutungen der partiellen Ableitungen von S, F und J abgelesen und alle thermodynamischen Relationen abgeleitet werden.

Wir untersuchen nun, warum sich der Zusammenhang $F = -k_B T \ln Z$ ergibt.

Dazu betrachten wir das vollständige Differential

$$d \ln Z(\beta, V, N) = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z}{\partial V} dV + \frac{\partial \ln Z}{\partial N} dN$$

Die einzelnen partiellen Ableitungen können auch explizit berechnet werden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} &= \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z = \frac{1}{Z} \sum_r \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_r} = -\frac{1}{Z} \sum_r E_r e^{-\beta E_r} \\ &= -\sum_r E_r P_r = -\overline{E_r} = -E \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial V} = -\frac{\beta}{Z} \sum_r \frac{\partial E_r(V, N)}{\partial V} e^{-\beta E_r} = -\beta \overline{\frac{\partial E_r}{\partial V}} = \beta p$$

↑
verallgemeinerte
Kräfte

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial N} = -\frac{\beta}{Z} \sum_r \frac{\partial E_r(V, N)}{\partial N} e^{-\beta E_r} = -\beta \overline{\frac{\partial E_r}{\partial N}} = -\beta \mu$$

Daher gilt

$$d \ln Z(\beta, V, N) = -E d\beta + \beta p dV - \beta \mu dN$$

und somit

$$\begin{aligned} d(\ln Z + \beta E) &= \beta (dE + p dV - \mu dN) \\ &= \frac{1}{k_B} \left(\frac{dE}{T} + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \right) \\ &= \frac{1}{k_B} dS \end{aligned}$$

$$\hookrightarrow k_B d(\ln Z + \beta E) = dS$$

$$\hookrightarrow S = k_B (\ln Z + \beta E) + \text{const.}$$

Wenn die Konstante gleich Null ist, ergibt dies die gewünschte

Relation $F(T, V, N) = E - TS = -k_B T \ln Z(T, V, N)$.

Wir bestimmen die Konstante aus dem Grenzfall $T \rightarrow 0$, und gehen dabei von einem quantenmechanischen System mit den Energien $E_0 < E_1 < E_2 < \dots$ aus.

Die ersten Terme der Zustandssumme sind dann

$$Z = e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1} + \dots = e^{-\beta E_0} (1 + e^{-\beta \Delta} + \dots)$$

Für Temperaturen, die viel kleiner sind als die Energielücke $\Delta = E_1 - E_0$, d.h. $k_B T \ll \Delta$, folgt dann

$$Z \xrightarrow{T \rightarrow 0} e^{-\beta E_0} \quad ; \quad \ln Z \xrightarrow{T \rightarrow 0} -\beta E_0$$

Weiterhin nähert sich die mittlere Energie E für $T \rightarrow 0$ dem niedrigsten möglichen Wert an:

$$E = \overline{E_r} \approx E_0 + E_1 e^{-\beta \Delta} + \dots \xrightarrow{T \rightarrow 0} E_0$$

Somit ergibt sich für die Konstante

$$\text{const.} = S - k_B (\ln Z + \beta E) \rightarrow 0 - k_B (-\beta E_0 + \beta E_0) = 0,$$

3. Hauptsatz

und die Beziehung $F = -k_B T \ln Z$ gilt.

Die Rechnung für das großkanonische Potential ist ähnlich:

$$d \ln Y(\beta, V, \mu) = \frac{\partial \ln Y}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Y}{\partial V} dV + \frac{\partial \ln Y}{\partial \mu} d\mu$$

$$\frac{\partial \ln Y}{\partial \beta} = -\frac{1}{Y} \sum_r (E_r - \mu N_r) e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} = -E + \mu N$$

$$\frac{\partial \ln Y}{\partial V} = -\frac{\beta}{Y} \sum_r \frac{\partial E_r}{\partial V} e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} = -\beta \overline{\frac{\partial E_r}{\partial V}} = \beta p$$

$$\frac{\partial \ln Y}{\partial \mu} = \frac{\beta}{Y} \sum_r N_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} = \beta N$$

$$\hookrightarrow d \ln Y = (-E + \mu N) d\beta + \beta p dV + \beta N d\mu$$

$$\hookrightarrow d(\ln Y + \beta E - \beta \mu N) = \beta (dE + p dV - \mu dN) = \frac{1}{k_B} dS$$

$$\hookrightarrow S = k_B (\ln Y + \beta E - \beta \mu N) + \underbrace{\text{const.}}_{=0}$$

$$\hookrightarrow k_B T \ln Y = TS - E + \mu N = -F + \mu N = -J$$

9.3 Ideales klassisches Gas

- Wir berechnen nun die Zustandssummen für das ideale Gas, um zu zeigen, dass in der Tat jedes der eingeführten statistischen Ensembles zu denselben thermodynamischen Relationen führt.

Die Hamiltonfunktion für N nicht-wechselwirkende Teilchen ist gegeben durch

$$H = \sum_{\nu=1}^N \left(\underbrace{\frac{p_{\nu}^2}{2m}}_{\text{kinetische Energie}} + \underbrace{U(\vec{r}_{\nu})}_{\text{Wandpotential}} \right) = \sum_{\nu=1}^N h(\nu)$$

Das Wandpotential ist gegeben durch

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} 0, & \vec{r} \in V \\ \infty, & \vec{r} \notin V \end{cases} \rightarrow e^{-\beta U(\vec{r})} = \begin{cases} 1, & \vec{r} \in V \\ 0, & \vec{r} \notin V \end{cases}$$

und beschreibt die Box, mit Volumen V , in dem sich die Teilchen aufhalten.

Ein Mikrozustand des idealen Gases ist gegeben durch:

$$\Gamma = (\underbrace{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N}_{3N \text{ Orte}}, \underbrace{\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N}_{3N \text{ Impulse}}) = (x_1, x_2, \dots, x_{3N}, p_1, p_2, \dots, p_{3N})$$

Wie bereits gezeigt, kann im klassischen Grenzfall die Summe über Mikrozustände durch ein Integral ersetzt werden:

$$\hookrightarrow \sum_r \dots = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int dp_1 \dots \int dp_{3N}$$

\nwarrow räumliches Volumen: $\int dx_1 dx_2 dx_3$
 \uparrow Ununterscheidbarkeit der Teilchen
 \nwarrow Volumen eines Phasenraumzelle

Dies ermöglicht die Berechnung der mikrokanonischen Zustandssumme:

$$\Omega(E, N, U) = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \underbrace{\int dp_1 \dots dp_{3N}}_{E - \delta E \leq \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \leq E}$$

$$= C^N \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{E}{N}\right)^{3N/2}$$

Konstante \uparrow

$$\frac{4\pi V}{(2\pi h)^3} \int_0^\infty dp \, p^2 e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}}$$

$$= \frac{4\pi V}{(2\pi h)^3} (2mk_B T)^{3/2} \int_0^\infty d\bar{p} \, \bar{p}^2 e^{-\bar{p}^2}$$

$$\left[\frac{\sqrt{\pi}}{4} \right]$$

$$= V \left[\frac{(2m\pi k_B T)^{3/2}}{2\pi h} \right]^3$$

$$= V \lambda^{-3}$$

↳ thermische Wellenlänge

$$\lambda \propto (k_B T)^{-1/2}$$

$$\bar{p} = \frac{p}{\sqrt{2mk_B T}}$$

$$\hookrightarrow d\bar{p} = \frac{1}{\sqrt{2mk_B T}} dp$$

$$\int_0^\infty dx e^{-\alpha x^2} \quad \Bigg| \quad y = \sqrt{\alpha} x$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \int_0^\infty dy e^{-y^2} = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \frac{1}{2} \sqrt{\pi}$$

$$= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$\int_0^\infty dx x^2 e^{-\alpha x^2} \Bigg|_{\alpha=1} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \int_0^\infty dx e^{-\alpha x^2} \Bigg|_{\alpha=1}$$

$$= -\frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\partial}{\partial \alpha} \left[\frac{1}{\sqrt{\alpha}} \right]_{\alpha=1} = -\frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(-\frac{1}{2}\right) \frac{1}{\alpha^{3/2}} \Bigg|_{\alpha=1} = \frac{\sqrt{\pi}}{4}$$

Für die großkanonische Zustandssumme erhalten wir den allgemeinen Ausdruck:

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \sum_{\Gamma_1} \sum_{\Gamma_N} \exp(-\beta [h(1) + \dots + h(N)])$$

$$= \frac{1}{N!} \prod_{v=1}^N \sum_{\Gamma_v} e^{-\beta h(v)} = \frac{1}{N!} \underbrace{[z(T, V)]^N}$$

↑
Berücksichtigung
identischer
Teilchen

↑
Ort und Impuls
des v-ten Teilchens
 $\Gamma_v = (\vec{r}_v, \vec{p}_v)$

klassische kanonische
Zustands-
summe eines
Teilchens

Zur Berechnung der Zustandssumme $z(T, V)$ schreiben wir

$$z(T, V) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3r d^3p e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + u(\vec{r}) \right)}$$

$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \underbrace{\int d^3r e^{-\beta u(\vec{r})}}_V \int d^3p e^{-\frac{\beta p^2}{2m}}$$

$$= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \underbrace{\int_0^\infty dp p^2 \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}}}_{4\pi}$$

Integration mit Kugelkoordinaten

$$= \frac{V (2mk_B T)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dx x^2 e^{-x^2} = \frac{V (2\pi mk_B T)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{V}{\lambda^3}$$

Im letzten Schritt haben wir die sogenannte thermische Wellenlänge

eingeführt:
$$\lambda = \frac{z_{\pi} h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

Somit erhalten wir für die kanonische Zustandssumme

$$Z(T, V, N) = \frac{[z(T, V)]^N}{N!} = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\lambda^{3N}}$$

Daraus lässt sich die großkanonische Zustandssumme berechnen:

$$\begin{aligned} Y(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} Z(T, V, N) e^{\beta \mu N} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\lambda^{3N}} e^{\beta \mu N} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{V e^{\beta \mu}}{\lambda^3} \right)^N = \exp \left(\frac{V e^{\beta \mu}}{\lambda^3} \right) \end{aligned}$$

$$\ln Z = N \ln \left(\frac{V}{N \lambda^3} \right) + N \quad ; \quad \lambda = \lambda(\beta)$$

$$E = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = - N \cdot \frac{V}{N} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{\lambda^3} \right) \cdot \frac{1}{\left(\frac{V}{N \lambda^3} \right)} = - N \lambda^3 \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{\lambda^3}$$

$$= - N \lambda^3 \left(- \frac{3}{\lambda^4} \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} \lambda \right) = 3 N \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} \lambda \quad ; \quad \lambda \propto \beta^{1/2}$$

$$= 3 N \frac{1}{\beta^{1/2}} \frac{\partial}{\partial \beta} \beta^{1/2} = \frac{3}{2} N \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} N k_B T$$

Für die Logarithmen der Zustands-
summen erhalten wir

$$\ln \Omega(E, V, N) = N \ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} N \ln \left(\frac{E}{N} \right) + N \ln c$$

$$\ln Z(T, V, N) = N \ln \left(\frac{V}{N \lambda^3} \right) + N$$

$$\ln Y(T, V, \mu) = \frac{V}{\lambda^3} e^{\beta \mu}$$

Aus jedem von diesen Ausdrücken lassen
sich die thermische und kalorische
Zustandsgleichung bestimmen:

mikrokanonisch: $p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} = \frac{N k_B T}{V}$

$$\beta = \frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{3}{2} \frac{N}{E}$$

kanonisch: $p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{N k_B T}{V}$

$$E = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = N \frac{\partial \ln \lambda^3}{\partial \beta} = \frac{3N}{2} \frac{\partial \ln \lambda}{\partial \beta}$$
$$= \frac{3}{2} N k_B T$$

wir haben benutzt,
dass $\lambda \propto \beta^{1/2}$

großkanonisch:

$$N = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Y}{\partial \mu} = \frac{V}{\lambda^3} e^{\beta \mu}$$

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Y}{\partial V} = k_B T \underbrace{\frac{e^{\beta \mu}}{\lambda^3}}_{= \frac{N}{V}} = \frac{N k_B T}{V}$$

$$E = - \frac{\partial \ln Y}{\partial \beta} + \mu N = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{V}{\lambda^3} e^{\beta \mu} \right) + \mu N$$

$$= \frac{3}{2\beta} \underbrace{\frac{V}{\lambda^3} e^{\beta \mu}}_N - \mu \underbrace{\frac{V}{\lambda^3} e^{\beta \mu}}_N + \mu N$$

$$= \frac{3}{2} k_B T N$$

→ jede Zustandssumme führt zu denselben kalorischen und thermischen Zustandsgleichungen

- Zum Abschluss des Kapitels wollen wir noch auf zwei Dinge eingehen: auf die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung und den Gleichverteilungssatz.

- Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung erhält man aus der kanonischen Zustandssumme eines Teilchens.

- Diese könnte geschrieben werden als

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

- Die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen einen Impuls $[\vec{p}, \vec{p} + d\vec{p}]$ hat, ist damit das

$$P(\vec{p}) d^3p = \frac{V e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} d^3p}{(2\pi\hbar)^3 Z}$$

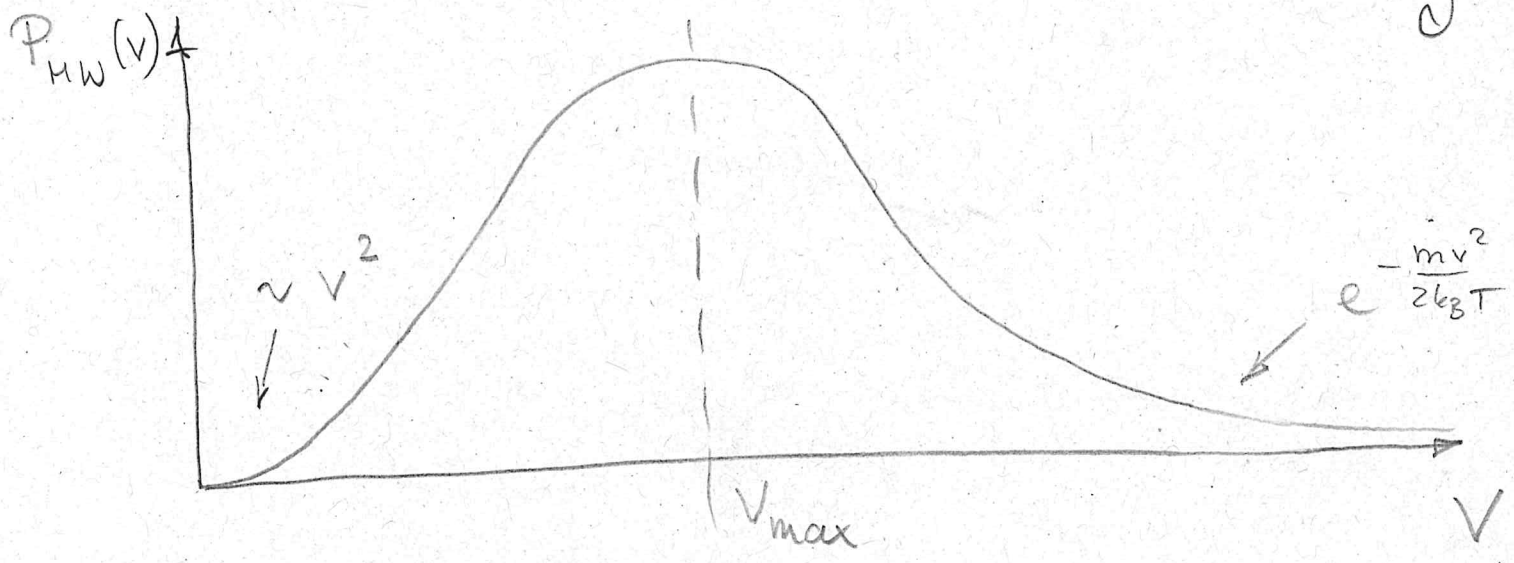
- Da die Wahrscheinlichkeitsdichte nur von p^2 abhängt, können wir das Volumenelement in Kugelkoordinaten schreiben: $d^3p = dp p^2 \cdot 4\pi$.

Unter Zuhilfenahme der Beziehung $\vec{p} = m\vec{v}$, erhalten wir damit für die Wahrscheinlichkeit das Teilchen bei der Geschwindigkeit $[v, v + dv]$ zu finden:

$$P_{HW}(v) dv = \frac{V e^{-\frac{\beta m^2 v^2}{2m}}}{(2\pi h^3) \underbrace{z}_{V/\lambda^3}} m^3 4\pi v^2 dv$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv$$

Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung



Um den Gleichverteilungssatz abzuleiten, betrachten wir eine allgemeine Hamiltonfunktion

$H = H(p, q) = H(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$ und berechnen den Mittelwert

$$p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{1}{Z(2\pi\hbar)^f} \int dq_1 \dots dp_f \underbrace{p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} e^{-\beta H}}_{= \frac{1}{-\beta} \frac{\partial e^{-\beta H}}{\partial p_i}}$$

$$= -\frac{k_B T}{Z(2\pi\hbar)^f} \int dq_1 \dots dp_f p_i \frac{\partial e^{-\beta H}}{\partial p_i}$$

$$= -\frac{k_B T}{Z(2\pi\hbar)^f} \left\{ - \int dq_1 \dots dp_f e^{-\beta H} \right.$$

$$\left. + \int dq_1 \dots dp_f \left[p_i e^{-\beta H} \right]_{\substack{p_i = +\infty \\ p_i = -\infty}} \right\}$$

ohne p_i

nehmen an, dass Randterm verschwindet wegen

$$\lim_{p_i \rightarrow \pm\infty} e^{-\beta H} = 0$$

$$\hookrightarrow \overline{p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}} = k_B T \underbrace{\frac{1}{Z (2\pi\hbar)^f} \int dq_1 \dots dp_f e^{-\beta H}}_{=1}$$

$$= k_B T$$

• Eine ähnliche Rechnung führt auf

$$\overline{q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}} = k_B T$$

• Diese beiden Beziehungen werden Gleichverteilungssatz genannt.

• Beispiel: harmonische Oszillatoren

$$H = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 \right)$$

$$\hookrightarrow \overline{p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}} = \overline{\frac{p_i^2}{m}} \rightarrow \frac{\overline{p_i^2}}{2m} = \frac{k_B T}{2}$$

$$\overline{q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}} = \overline{m \omega^2 q_i^2} \rightarrow \frac{\overline{m \omega^2 q_i^2}}{2} = \frac{k_B T}{2}$$

↳ Jede Variable, die quadratisch in die Hamiltonfunktion eingeht, liefert einen Beitrag $\frac{k_B T}{2}$ zur mittleren Energie.

Für den Fall des idealen klassischen Gases ergibt sich damit direkt die kalorische Zustandsgleichung:

$$H = \sum_{\nu=1}^N \frac{p_{\nu}^2}{2m} = \sum_{\nu=1}^N \frac{1}{2m} (p_{x,\nu}^2 + p_{y,\nu}^2 + p_{z,\nu}^2)$$

$$\hookrightarrow \bar{H} = E(T) = \frac{3}{2} N k_B T$$

10. Ideale Quantengase

(141)

- Wir betrachten nichtwechselwirkende Fermionen, bzw. Bosonen, die in einem Volumen $V=L^3$ eingeschlossen sind.
- Die Einzelteilchenenergien ergeben sich aus der Lösung der stationären Schrödinger-gleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi_{\vec{p}}(\vec{x}) = \epsilon_{\vec{p}} \varphi_{\vec{p}}(\vec{x})$$

$$\hookrightarrow \epsilon_{\vec{p}} = \frac{\vec{p}^2}{2m} \quad \text{mit} \quad \vec{p} = \frac{\hbar \pi}{L} \vec{n}$$

Impuls



Hierbei fasst der Vektor $\vec{n} = (n_1, n_2, n_3) \in \mathbb{N}_0^3$ die Energiequantenzahlen entsprechend der drei Raumrichtungen zusammen.

- Weiterhin betrachten wir die Möglichkeit, dass die Teilchen einen Spin S besitzen. Somit sind die Quantenzahlen eines Teilchens gegeben durch

$$a = (\vec{p}, s_z) \quad \text{mit} \quad s_z = -S, -S+1, \dots, +S$$

- Der Unterschied zwischen Fermionen und Bosonen ist nur, wie diese Einteilchenzustände in einem Vielteilchen-System besetzt werden können.

- In einem System bestehend aus Fermionen ist die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch unter Teilchenaustausch:

$$\underbrace{P_{\mu\nu}}_{\text{Teilchen-}} \psi(a_1, \dots, a_\mu, \dots, a_\nu, \dots, a_N) = \psi(a_1, \dots, a_\nu, \dots, a_\mu, \dots, a_N)$$

Quantenzahlen
der N Fermionen

$$= - \psi(a_1, \dots, a_\mu, \dots, a_\nu, \dots, a_N)$$

operator

- Aus dieser Bedingung folgt das Pauli-Prinzip:

$\psi(a_1, \dots, a_\mu, \dots, a_\mu, \dots, a_N) = 0$, bzw. zwei Teilchen dürfen nicht dieselben Quantenzahlen haben.

- Im Gegensatz dazu ist der Vielteilchenzustand von Bosonen symmetrisch.

Daraus folgt keine Einschränkung und es darf beliebig viele Teilchen mit gleichen Quantenzahlen geben.

2 FermionenQuantenzahlen a und a'

Wellenfunktion: $|\psi(a, a')\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\underbrace{|\vec{p}_1, s_1\rangle}_{\text{Teilchen 1}} \otimes \underbrace{|\vec{p}'_2, s'_2\rangle}_{\text{Teilchen 2}} - \underbrace{|\vec{p}'_1, s'_1\rangle}_{\text{Teilchen 1}} \otimes \underbrace{|\vec{p}_2, s_2\rangle}_{\text{Teilchen 2}} \right)$

ist
anti-symmetrisch

$$|\psi(a', a)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\vec{p}'_1, s'_1\rangle \otimes |\vec{p}_2, s_2\rangle - |\vec{p}_1, s_1\rangle \otimes |\vec{p}'_2, s'_2\rangle \right)$$

$$= -|\psi(a, a')\rangle$$

$$|\psi(a, a)\rangle = 0$$

2 Bosonen

Wellenfunktion: $|\psi(a, a')\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\vec{p}_1, s_1\rangle \otimes |\vec{p}'_2, s'_2\rangle + |\vec{p}'_1, s'_1\rangle \otimes |\vec{p}_2, s_2\rangle \right)$

ist

symmetrisch

$$|\psi(a, a)\rangle = \underbrace{|\vec{p}_1, s_1\rangle \otimes |\vec{p}_1, s_1\rangle}$$

beide Teilchen dürfen
im selben Zustand sein

- Wir führen nun die sogenannte Besetzungszahldarstellung ein.
- Hierbei wird jeder Mikrozustand r des Quantengases durch die Angabe der Anzahl der Teilchen in jedem Ein teilchenzustand definiert:

$$r = (n_{\vec{p}_1}^{s_{z,1}}, n_{\vec{p}_2}^{s_{z,2}}, \dots, n_{\vec{p}_N}^{s_{z,N}}) = \{n_{\vec{p}}^{s_z}\}$$

↑ Anzahl der Teilchen mit Impuls \vec{p}_i und Spinprojektion, bzw. magnetischer Quantenzahl, $s_{z,i}$.

- Für die Besetzungszahlen sind folgende Werte möglich:

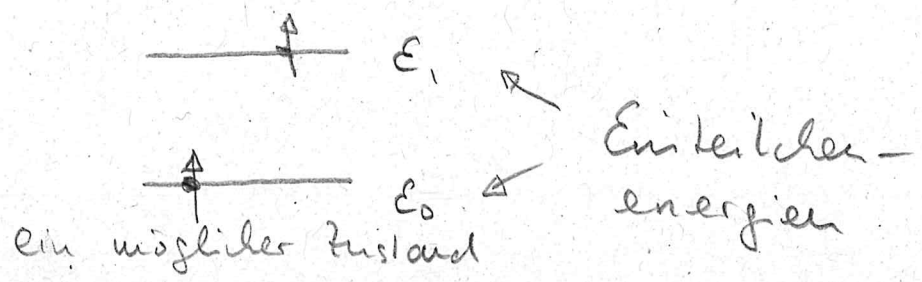
$$n_p^{s_z} = \begin{cases} 0 \text{ oder } 1, & \text{Fermionen} \\ 0, 1, 2, 3, \dots, & \text{Bosonen} \end{cases}$$

- Für die Energie und die Gesamtteilchenzahl eines Mikrozustandes erhalten wir

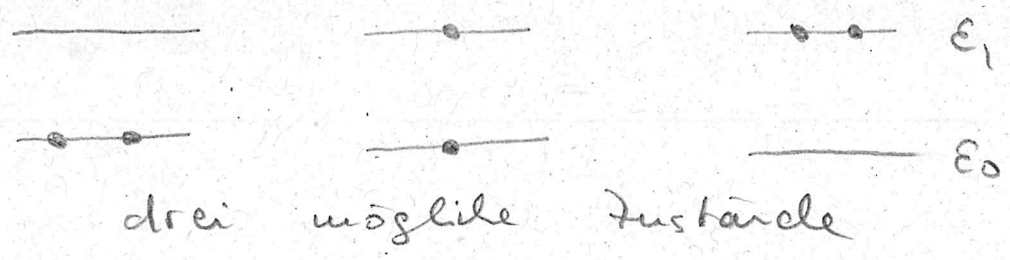
$$E_r = \sum_{s_z, \vec{p}} E_{\vec{p}}^{s_z} n_{\vec{p}}^{s_z} \quad \text{bzw.} \quad N_r = \sum_{s_z, \vec{p}} n_{\vec{p}}^{s_z}$$

• Bevor wir die Zustandssummen für Bosonen und Fermionen auswerten, stellen wir die unterschiedliche Füllweise / Besetzung der Einteilchenzustände graphisch dar und vergleichen mit dem klassischen Gas

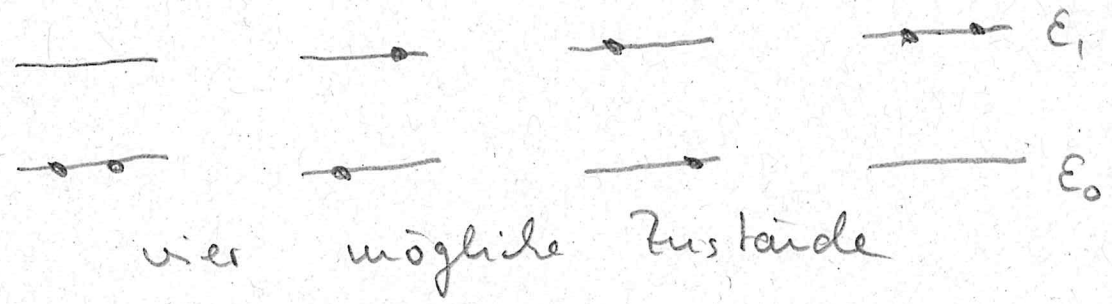
2 Fermionen,
Spin-polarisiert
($s = \frac{1}{2}, s_z = \frac{1}{2}$)



2 Bosonen
($s = 0$)



2 klassische
gleichartige
Teilchen



• Für zwei Teilchen ergeben sich damit die folgenden kanonischen Zustandssummen (mit $\epsilon_0 = 0$ und $\epsilon_1 = \epsilon$).

Fermionen:
(Fermi-Dirac-Statistik)

$$z = e^{-\beta E}$$

Bosonen:
(Bose-Einstein-Statistik)

$$z = 1 + e^{-\beta E} + e^{-2\beta E}$$

klassische gleichartige Teilchen
(Maxwell-Boltzmann-Statistik)

$$z = \frac{1 + 2e^{-\beta E} + e^{-2\beta E}}{2}$$

↳ Offenbar ist der Faktor $\frac{1}{N!}$, den wir aufgrund der Ununterscheidbarkeit der Teilchen im idealen klassischen Gas eingeführt haben, nicht ausreichend um Ununterscheidbarkeit auf Quantenebene auszudrücken.

Wir berechnen nun die großkanonische Zustandssumme für Fermionen (Spin $\frac{1}{2}$):

$$\mathcal{Y}(T, V, \mu) = \sum_r \exp(-\beta(E_r - \mu N_r))$$

mit $r = \{n_{\vec{p}^{\uparrow}}, n_{\vec{p}^{\downarrow}}\} = (n_{\vec{p}_1}^{\uparrow}, n_{\vec{p}_1}^{\downarrow}, n_{\vec{p}_2}^{\uparrow}, n_{\vec{p}_2}^{\downarrow}, \dots)$

wobei wir $s_z = \pm \frac{1}{2} = \uparrow, \downarrow$ bezeichnen.

- Damit ergibt sich, unter der Annahme, 146
 dass $\epsilon_{\vec{p}}^{\uparrow} = \epsilon_{\vec{p}}^{\downarrow} = \epsilon_{\vec{p}}$

$$Y = \sum_{\{n_{\vec{p}}^{\uparrow, \downarrow}\}} \exp \left(-\beta \left[\epsilon_{\vec{p}_1} (n_{\vec{p}_1}^{\uparrow} + n_{\vec{p}_1}^{\downarrow}) + \epsilon_{\vec{p}_2} (n_{\vec{p}_2}^{\uparrow} + n_{\vec{p}_2}^{\downarrow}) + \dots \right. \right. \\ \left. \left. - \mu (n_{\vec{p}_1}^{\uparrow} + n_{\vec{p}_1}^{\downarrow} + n_{\vec{p}_2}^{\uparrow} + n_{\vec{p}_2}^{\downarrow} + \dots) \right] \right)$$

$$= \sum_{n_{\vec{p}_1}^{\uparrow}=0}^1 \sum_{n_{\vec{p}_1}^{\downarrow}=0}^1 \dots \sum_{n_{\vec{p}_N}^{\downarrow}=0}^1 \dots \exp \left(-\beta (\epsilon_{\vec{p}_k} - \mu) n_{\vec{p}_k}^{\uparrow} \right) \\ \times \exp \left(-\beta (\epsilon_{\vec{p}_k} - \mu) n_{\vec{p}_k}^{\downarrow} \right) \dots$$

$$= \dots (1 + e^{-\beta(\epsilon_{\vec{p}_k} - \mu)}) (1 + e^{-\beta(\epsilon_{\vec{p}_k} - \mu)}) \dots$$

$$= (1 + e^{-\beta(\epsilon_{\vec{p}_1} - \mu)})^2 (1 + e^{-\beta(\epsilon_{\vec{p}_2} - \mu)})^2 \dots$$

$$= \prod_{\vec{p}=(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)} (1 + e^{-\beta(\epsilon_{\vec{p}} - \mu)})^2$$

- Mit Hilfe der Zustandssumme berechnen wir nun die mittlere Besetzungszahl der Ein teilchen zustände:

$$\begin{aligned} \overline{n_{\vec{p}_k}^\uparrow} &= \sum_r P_r n_{\vec{p}_k}^\uparrow = \frac{1}{Y} \sum_r n_{\vec{p}_k}^\uparrow \exp[-\beta(E_r - \mu N_r)] \\ &= \frac{1}{Y} \dots \sum_{n_{\vec{p}_k}^\uparrow=0}^1 n_{\vec{p}_k}^\uparrow \exp[-\beta(E_{\vec{p}_k} - \mu) n_{\vec{p}_k}^\uparrow] \dots \\ &= \frac{1}{Y} \underbrace{\dots}_{1} \cdot e^{-\beta(E_{\vec{p}_k} - \mu)} \cdot \underbrace{\dots}_{1} = \frac{e^{-\beta(E_{\vec{p}_k} - \mu)}}{1 + e^{-\beta(E_{\vec{p}_k} - \mu)}} \end{aligned}$$

Terme werden durch Y weggekürzt

Da, wie oben angenommen, die Einteilchenenergien nicht von Spinzustand abhängen, erhält man:

$$\overline{n_{\vec{p}}^{s_z}} = \overline{n_{\vec{p}}^{s_z}} = \frac{1}{e^{\beta(E_{\vec{p}} - \mu)} + 1} \quad \left. \vphantom{\frac{1}{e^{\beta(E_{\vec{p}} - \mu)} + 1}}} \right\} \begin{array}{l} \text{mittlere} \\ \text{Besetzungszahl} \\ \text{von fermionischen} \\ \text{Einteilchenzuständen} \end{array}$$

Zur Berechnung thermodynamischer Größen gehen wir vom Logarithmus der Zustandssumme aus:

$$\ln Y(T, V, \mu) = \sum_{\vec{p}} \ln (1 + \exp[-\beta(E_{\vec{p}} - \mu)])$$

Damit ergeben sich für die Teilchen-(148)
zahl und die Energie:

$$N(T, V, \mu) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \mu} = 2 \sum_{\vec{p}} \overline{n_{\vec{p}}}$$

$$E(T, V, \mu) = - \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \beta} + \mu N = 2 \sum_{\vec{p}} \epsilon_{\vec{p}} \overline{n_{\vec{p}}}$$

Für Systeme mit vorgegebenem Teilchen-
zahl ist μ so zu wählen, dass

$N(T, V, \mu) = N_{\text{vorgegeben}}$. Löst man dann
diese Beziehung nach μ auf und setzt
das Ergebnis in $E(T, V, \mu)$ ein, so erhält
man die kalorische Zustandsgleichung.

Die thermische Zustandsgleichung
erhält man, wenn man μ in

$$p(T, V, \mu) = \frac{k_B T}{V} \ln \gamma \text{ eliminiert.}$$

Wir berechnen nun die großkanonische Zustandssumme für Bosonen mit Spin Null:

Ein Mikrozustand hat hier die Form

$$r = \{n_{\vec{p}}\} = (n_{\vec{p}_1}, n_{\vec{p}_2}, \dots, n_{\vec{p}_N}) \quad \text{so}$$

$$\hookrightarrow \gamma = \underbrace{\sum_{n_{\vec{p}_1}=0}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_{\vec{p}_1}-\mu)n_{\vec{p}_1}}}_{\text{geometrische Reihe}} \cdot \sum_{n_{\vec{p}_2}=0}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_{\vec{p}_2}-\mu)n_{\vec{p}_2}} \dots$$

$$= \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_{\vec{p}_1}-\mu)}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_{\vec{p}_2}-\mu)}} \dots$$

$$= \prod_{\vec{p}} \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_{\vec{p}}-\mu)}}$$

Für die mittlere Besetzungszahl der Ein teilchen zustände ergibt sich

$$\overline{n_{\vec{p}_k}} = \frac{1}{\gamma} \sum_r n_{\vec{p}_k} e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}$$

$$= \frac{1}{\gamma} \sum_{n_{\vec{p}_1}=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{\vec{p}_k}=0}^{\infty} \dots n_{\vec{p}_k} e^{-\beta(\epsilon_{\vec{p}_k}-\mu)n_{\vec{p}_k}} \dots$$

$$= \frac{1}{Y} \sum_{n_{\vec{p}_k} = 0}^{\infty} \left(\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_{n_{\vec{p}_k} = 0}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_{\vec{p}_k} - \mu) n_{\vec{p}_k}} \right)$$

$$= \frac{e^{-\beta(\epsilon_{\vec{p}_k} - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\epsilon_{\vec{p}_k} - \mu)}}$$

$$\hookrightarrow \bar{n}_{\vec{p}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\vec{p}} - \mu)} - 1} \quad \left. \vphantom{\bar{n}_{\vec{p}}} \right\} \begin{array}{l} \text{mittlere} \\ \text{Besetzungszahl} \\ \text{von bosonischen} \\ \text{Teilchenzuständen} \end{array}$$

- Das Ergebnis unterscheidet sich durch das Minuszeichen im Nenner vom fermionischen Resultat.
- Für Energie und Teilchenzahl erhält man

$$E(T, V, \mu) = \sum_{\vec{p}} \epsilon_{\vec{p}} \bar{n}_{\vec{p}} \quad \text{und} \quad N(T, V, \mu) = \sum_{\vec{p}} \bar{n}_{\vec{p}}$$

16.1 Ideales Bosegas

151

- Wir betrachten ein Gas nicht wechselwirkender Bosonen mit Einteilchenenergien: $\epsilon_{\vec{p}} = \epsilon_p = \frac{p^2}{2m}$

- Die mittlere Besetzungszahl des Einteilchenenergieniveaus ist:

$$\bar{n}_p = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} - 1}$$

- Für $\epsilon_p - \mu \rightarrow 0$ geht $\bar{n}_p \rightarrow \infty$, d.h. für positives chemisches Potential divergiert \bar{n}_p , wenn $\mu = \epsilon_p$. Daher muss $\mu \leq 0$ sein.

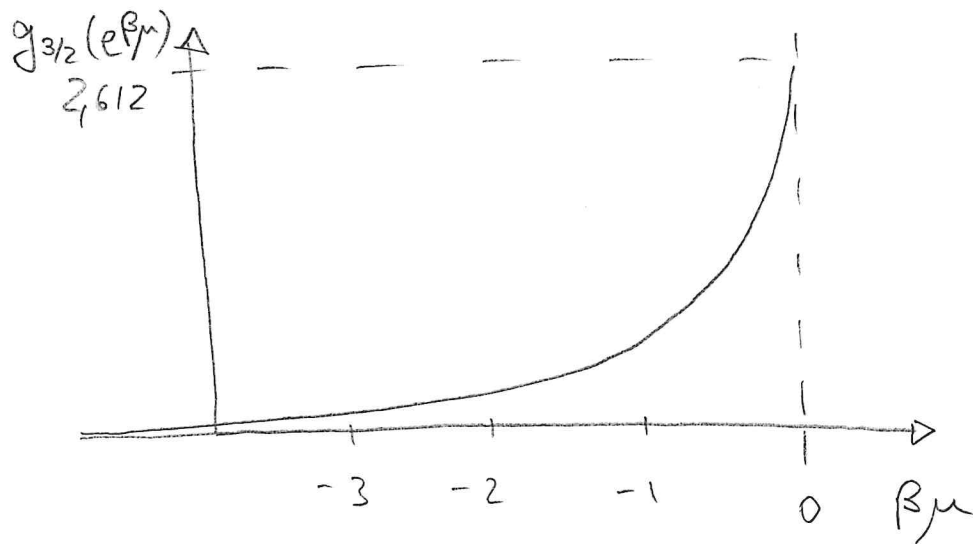
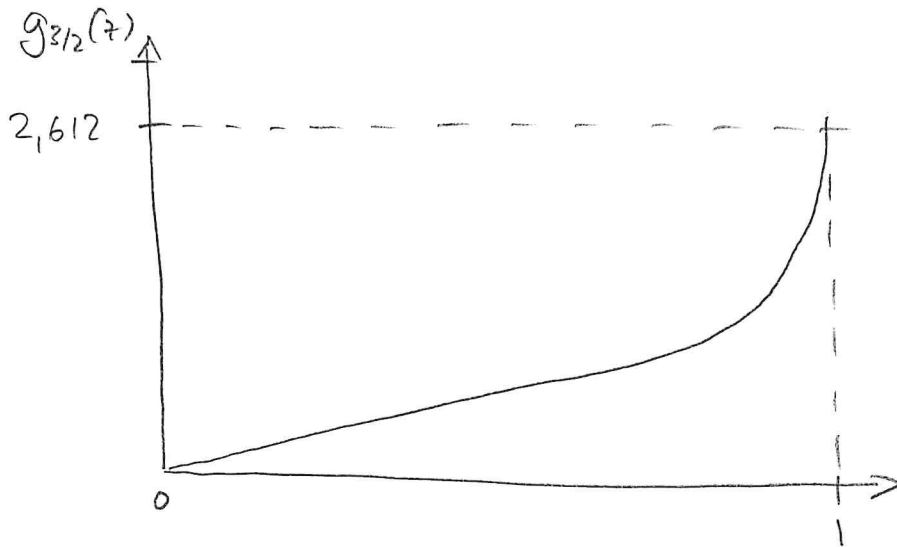
- Wir berechnen nun die Teilchenzahl

$$N = \sum_{\vec{p}} \bar{n}_p = \sum_{\vec{p}} \frac{e^{-\beta(\epsilon_p - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\epsilon_p - \mu)}} = \sum_{\vec{p}} \underbrace{\sum_{\ell=1}^{\infty} \left[e^{-\beta(\epsilon_p - \mu)} \right]^\ell}_{\text{geometrische Reihe}}$$

$$= \sum_{\ell=1}^{\infty} e^{\beta \mu \ell} \underbrace{\left(\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p \right)}_{\text{Ersetzung von } \sum_{\vec{p}} \text{ durch Integral}} e^{-\frac{p^2}{2m} \ell}$$

Ersetzung von $\sum_{\vec{p}}$ durch Integral

$$g_{3/2}(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{3/2}}$$



Mit $\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} = \frac{1}{\lambda^3}$

↑
 thermische Wellenlänge
 $\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2mk_B T}}$

und $\sum_{l=1}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu l}}{\lambda^{3/2}} = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{\lambda^{3/2}} = g_{3/2}(z)$,

wobei $\underbrace{z = e^{\beta\mu}}_{\text{sogenannte Fugazität}}$ und $g_{\nu}(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{\nu}}$ die

verallgemeinerte Riemannsche Zetafunktion ist, erhalten

wir $N(T, V, \mu) = \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z)$.

Für $T \rightarrow \infty$ geht $\lambda \rightarrow 0$. Daher muss in diesem Grenzfall $\mu \rightarrow -\infty$ gehen damit N endlich (konstant) bleibt.

Für abnehmende Temperatur wächst λ , und damit muss auch $g_{3/2}(z)$ wachsen.

Da $g_{3/2}(z)$ eine monoton wachsende Funktion ist, muss demnach auch die Fugazität z größer werden.

Es muss allerdings gelten, dass $E_p - \mu > 0$, und da der minimale Wert von E_p gleich Null ist (für $p=0$), ist der maximal mögliche Wert für das chemische Potential $\mu = \mu_c = 0$, bzw. $z = z_c = 1$.

An diesem „kritischen Punkt“ gilt dann

$$N = \frac{V}{\lambda_c^3} g_{3/2}(z_c) = \frac{V}{\lambda_c^3} g_{3/2}(1) = \frac{V}{\lambda_c^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$$

bzw.

$$\hookrightarrow k_B T_c = \frac{2\pi}{\left[\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\right]^{2/3}} \frac{h^2}{m \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3}}$$

Riemannsche Zetafunktion
 $\zeta(x) = \sum_{e=1}^{\infty} \frac{1}{e^x}$

kritische Temperatur, bei der bei festem N , μ seinen Maximalwert erreicht.

Für $T < T_c$ hat die Gleichung $N = \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z)$ keine Lösung!

Das ist allerdings ein Problem, da ja selbst wenn $T < T_c$ ist, die Teilchen irgendwie auf die Einzellniveaus verteilt werden müssen.

Der "Fehler" ist eine Ungenauigkeit, die wir beim Übergang zum Integral ($\sum_{\vec{p}} \rightarrow \int d^3p$) begangen haben: Bei niedrigeren Temperaturen und für $\mu \rightarrow 0$ wird der Grundzustand (mit $\epsilon_p = 0$) von vielen Teilchen besetzt. Zum Integral, das wir zur Berechnung von N angewendet haben, ist der Beitrag von $\bar{n}_{p=0}$ allerdings infinitesimal klein:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \bar{n}_p d^3p \propto \frac{1}{p^2} p^2 dp \propto dp \rightarrow 0$$

Daher muss die Besetzung des Grundzustandes, $N_0 = \bar{n}_0$, gesondert betrachtet werden.

Wir schreiben daher

$$N = N_0 + \sum_{\vec{p} \neq 0} \bar{n}_p = N_0 + \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \bar{n}_p$$

$$= N_0 + \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z).$$

Setzen wir nun $z = z_c = 1$ in diese Gleichung ein, erhalten wir

$$N = N_0 + \frac{V}{\lambda^3} \mathcal{J}\left(\frac{3}{2}\right).$$

Dieser Ausdruck ist für $T \leq T_c$ gültig

Mit der Umformung

$$\frac{V}{\lambda^3} \mathcal{J}\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\lambda_c^3}{\lambda^3} \frac{V}{\lambda_c^3} \mathcal{J}\left(\frac{3}{2}\right) = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \underbrace{\frac{V}{\lambda_c^3} \mathcal{J}\left(\frac{3}{2}\right)}_N = N \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$

erhält man schließlich $N = N_0 + N \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$

und somit

$$\frac{N_0}{N} = \begin{cases} 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} & ; T \leq T_c \\ 0 & ; T > T_c \end{cases}$$

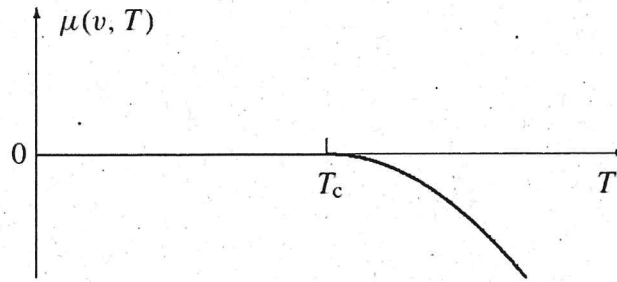


Abbildung 31.1 Chemisches Potenzial des idealen Bosegases als Funktion der Temperatur ($v = \text{const.}$).

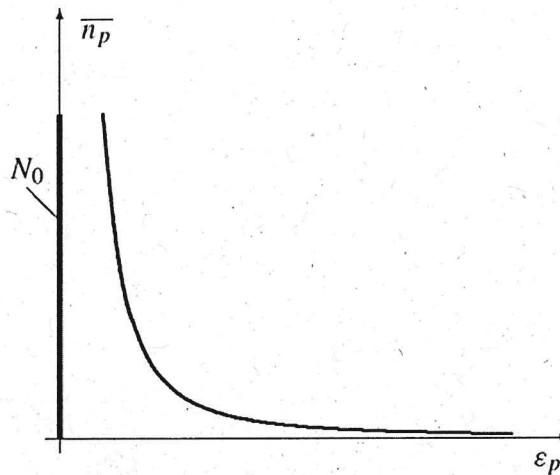


Abbildung 31.2 Besetzungszahlen des idealen Bosegases für $T < T_c$. Der dicke Balken soll die makroskopische Besetzung des untersten Einteilchenniveaus für $T < T_c$ darstellen, $N_0 = \overline{n}_0 = \mathcal{O}(N)$.

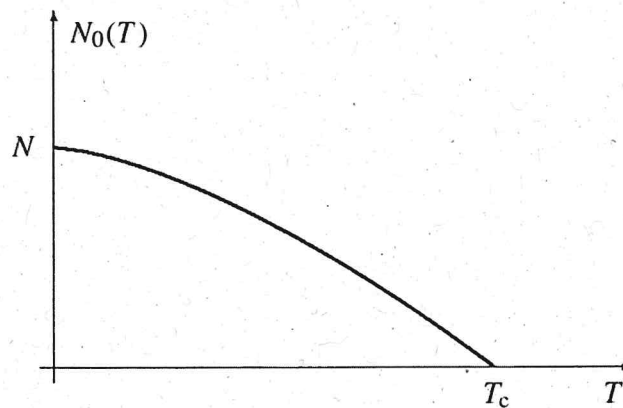


Abbildung 31.3 Anzahl N_0 der kondensierten Teilchen im idealen Bosegas als Funktion von T .

- Die relative Besetzung des Grundzustandes, $\frac{N_0}{N}$, kann als sogenannter Ordnungsparameter aufgefasst werden, der unterhalb der kritischen Temperatur einen endlichen Wert annimmt, und über T_c verschwindet.

- Das Phänomen, dass die Besetzung des Grundzustandes unterhalb T_c makroskopisch ($\sim N$) groß wird, nennt sich Bose - Einstein - Kondensation.

- Der Phasenübergang ($N_0 = 0 \rightarrow N_0 \sim N$) bei wurde 1924 von Einstein vorhergesagt.

- Ausdruck, findet dieses statt, wenn

$$\underbrace{\frac{N}{V}}_{\text{Teilchendichte}} \cdot \lambda^3 = \left(\frac{1}{a}\right)^3 \cdot \lambda^3 = \left(\frac{\lambda}{a}\right)^3 = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2,6,$$

mittlerer Teilchenabstand $\approx \sqrt[3]{\frac{V}{N}}$

d.h. wenn die thermische Wellenlänge mit dem mittleren Teilchenabstand vergleichbar ist.

Als nächstes berechnen wir die Energie des idealen Bosegases:

$$\begin{aligned}
E &= \sum_{\vec{p}} \epsilon_{\vec{p}} \bar{n}_{\vec{p}} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \sum_{\ell=1}^{\infty} e^{\beta \mu \ell} \int d^3 p \underbrace{\frac{p^2}{2m}}_{\epsilon_{\vec{p}}} e^{-\frac{p^2 \ell}{2m k_B T}} \\
&= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \sum_{\ell=1}^{\infty} e^{\beta \mu \ell} \underbrace{\left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \ell}\right)}_{\frac{(2\pi\hbar)^3}{\lambda^3 \ell^{3/2}}} \int d^3 p e^{-\frac{p^2 \ell}{2m k_B T}} \\
&= \frac{3}{2} k_B T \frac{V}{\lambda^3} \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu \ell}}{\ell^{5/2}} = \frac{3}{2} k_B T \frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(z)
\end{aligned}$$

Zur Berechnung der spezifischen Wärme

$c_v = \frac{C_v}{N}$ betrachten wir zunächst $T < T_c$: ($\mu=0, z=1$)

$$\begin{aligned}
C_v(T) &= \frac{1}{N} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B \frac{15}{4} \frac{V}{N} \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(1) \\
&\quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{kommt von}} \\
&\quad \frac{T}{\lambda^3} \propto T^{5/2} \rightarrow \frac{\partial}{\partial T} T^{5/2} = \frac{5}{2} T^{3/2} \\
&\quad = k_B \frac{15}{4} \frac{\overbrace{\gamma\left(\frac{5}{2}\right)}^{= g_{5/2}(1)}}{\gamma\left(\frac{3}{2}\right)} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}
\end{aligned}$$

unter Benutzung von $\frac{V}{\lambda^3} \gamma\left(\frac{3}{2}\right) = N \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$

Für $T > T_c$ ist die Rechnung komplizierter, da μ (und damit auch z) Funktionen von T, V und N sind:

$$C_V(T) = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B \frac{15}{4} \frac{V}{N} \frac{g_{5/2}(z)}{\lambda^3} + \frac{3}{2} k_B T \frac{V}{N} \frac{g'_{5/2}(z)}{\lambda^3} \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_{V,N}$$

Aus $\frac{N}{V} = \frac{g_{3/2}(z)}{\lambda^3}$ (gültig für $T > T_c$)

erhalten wir nach Ableitung nach T :

$$0 = \frac{3}{2T} g_{3/2}(z) + g'_{3/2}(z) \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_{V,N}$$

Dieser Ausdruck erlaubt die Eliminierung von $\left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_{V,N}$ und führt auf

$$C_V(T) = k_B \left[\frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \frac{g'_{5/2}(z)}{g'_{3/2}(z)} \right]$$

$z g'_v(z) = g_{v-1}(z)$

$$= k_B \left[\frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \right]$$

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

$$\begin{aligned} \lambda^3 \frac{\partial}{\partial T} \frac{N}{V} &= \lambda^3 \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) \\ &= \lambda^3 \left[\frac{\partial \lambda}{\partial T} (-3) \frac{1}{\lambda^4} g_{3/2}(z) + \frac{1}{\lambda^3} \frac{\partial z}{\partial T} \frac{\partial g_{3/2}(z)}{\partial z} \right] \\ &= \frac{1}{\lambda} \frac{\partial}{\partial T} \lambda (-3) g_{3/2}(z) + \frac{\partial g_{3/2}(z)}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial T} \end{aligned}$$

$$\lambda \propto T^{-1/2}$$

$$\begin{aligned} &= -3 T^{1/2} \frac{\partial}{\partial T} T^{-1/2} g_{3/2}(z) + \dots \\ &= \frac{3}{2} \frac{T^{1/2}}{T^{3/2}} g_{3/2}(z) + \dots \\ &= \frac{3}{2} \frac{1}{T} g_{3/2}(z) + g'_{3/2}(z) \frac{\partial z}{\partial T} \end{aligned}$$

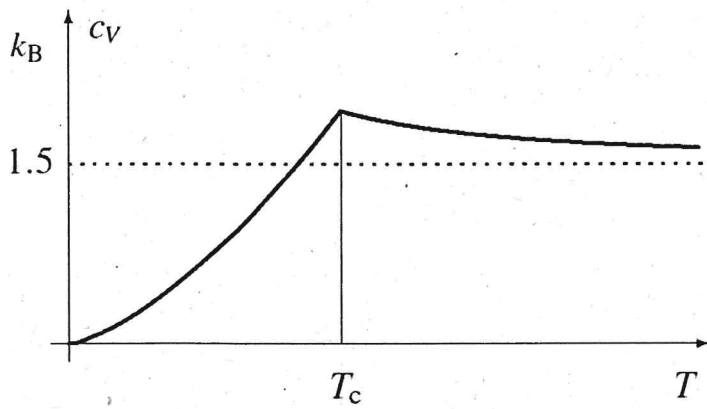


Abbildung 31.4 Spezifische Wärme des idealen Bosegases als Funktion der Temperatur.

Für hohe Temperaturen ($T \gg T_c$)

gilt $z = e^{\beta \mu} \ll 1$ und wir können entwickeln $g_V(z) = z + \frac{z^2}{2^V} + \dots$

$$\hookrightarrow C_V(T) \approx k_B \frac{3}{2} \left(1 + \frac{z}{2^{7/2}} \right) \approx k_B \frac{3}{2} \left[1 + \frac{\psi\left(\frac{3}{2}\right)}{2^{7/2}} \left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2} \right]$$

hier benutzen wir

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

Korrektur zum idealen Gas

$$\hookrightarrow \frac{N}{V} \stackrel{z \ll 1}{\approx} \frac{1}{\lambda^3} z$$

$$\text{mit (Seite 155)} \frac{V}{N} \frac{1}{\lambda^3} = \frac{1}{\psi\left(\frac{3}{2}\right)} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$

zuletzt bestimmen wir die thermische Zustandsgleichung:

Für den Druck gilt $p = -\frac{\partial E_r}{\partial V} = -\sum_{\vec{p}} \frac{\partial \epsilon_{\vec{p}}}{\partial V} n_{\vec{p}}$

Mit $\epsilon_{\vec{p}} = \frac{p^2}{2m} \propto \frac{1}{L^2} \propto \frac{1}{V^{2/3}}$ erhalten wir

$$\frac{\partial \epsilon_{\vec{p}}}{\partial V} = -\frac{2}{3} \frac{\epsilon_{\vec{p}}}{V} \quad \text{und somit}$$

$$p = \frac{2}{3V} \sum_{\vec{p}} \epsilon_{\vec{p}} n_{\vec{p}} = \frac{2}{3} \frac{E}{V}$$

• Mit $E = \frac{3}{2} k_B T \cdot \frac{V}{\lambda^3} \zeta(\frac{5}{2})$ ergibt

Sich somit $p = \frac{k_B T}{\lambda^3} \zeta(\frac{5}{2})$.

• Erstausdrücklicherweise hängt der Druck nicht vom Volumen, sondern nur von der Temperatur ab!

Bemerkungen:

• Das erste Bose-Einstein-Kondensat wurde 1995 im Experiment erzeugt (kalte Atome, $T_c \approx 100$ nK).

Nobelpreis 2001 an Ketterle, Cornell, Wieman

10.2 Ideales Fermigas

(161)

Wir betrachten nun ein ideales (nicht-
wechselwirkendes) Fermigas, bestehend
aus Fermionen mit Spin $1/2$ und
Einzelteilchenenergien $\epsilon_p = \frac{p^2}{2m}$.

Zur Berechnung der Energie und Teilchen-
zahl führen wir die übliche Ersetzung
der Summe durch ein Integral durch.

$$\sum_{S_z = \pm \frac{1}{2}; \vec{p}} = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \dots = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \underbrace{\int_0^\infty dp p^2 4\pi \dots}_{\text{Kugelkoordinaten}}$$

$$\left(\text{mit } d\epsilon = \frac{p}{m} dp \right) = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \int_0^\infty d\epsilon \underbrace{\frac{m}{p} \cdot p^2}_{m \sqrt{2m\epsilon}} \dots = \frac{8\pi V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty d\epsilon \sqrt{2m\epsilon} m.$$

$$= N \int_0^\infty d\epsilon z(\epsilon) \dots$$

Hierbei haben wir die Zustandsdichte

$$z(\epsilon) = \frac{8\pi}{(2\pi\hbar)^3} \frac{V}{N} m \sqrt{2m\epsilon} \quad \text{eingeführt.}$$

• Nach Einführung der Zustandsdichte können wir schreiben:

Besetzungszahl: $\bar{n}(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}$

Teilchenzahl: $1 = \int_0^{\infty} d\epsilon z(\epsilon) \bar{n}(\epsilon)$

Energiedichte: $\frac{E}{N} = \int_0^{\infty} d\epsilon z(\epsilon) \epsilon \bar{n}(\epsilon)$

• Zunächst betrachten wir den Fall $T \rightarrow 0$ und stellen fest, dass in diesem Fall $\bar{n}(\epsilon)$ durch die Thetafunktion ausgedrückt werden kann:

$$\bar{n}(\epsilon) \xrightarrow{T \rightarrow 0} \Theta(\mu - \epsilon) = \begin{cases} 1 & \text{für } \epsilon < \mu \\ 0 & \text{für } \epsilon > \mu \end{cases}$$

• Das heißt, dass alle Energieniveaus unterhalb μ besetzt und alle Niveaus oberhalb μ unbesetzt sind.

Das chemische Potential μ , wird bei $T=0$ auch als Fermienergie bezeichnet

$$E_F = \frac{p_F^2}{2m} = \lim_{T \rightarrow 0} \mu(T, V, N)$$

- Hierbei ist p_F der sogenannte Fermiimpuls.
- Dieser lässt sich aus der Bedingung, dass in den Zuständen mit $|\vec{p}| \leq p_F$ gerade N Teilchen Platz haben:

$$N = \sum_{s_z = \pm \frac{1}{2}} \sum_{|\vec{p}| \leq p_F} 1 = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \int_{|\vec{p}| \leq p_F} d^3p = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4\pi}{3} p_F^3$$

Volumen einer Kugel mit Radius p_F

↳ Fermiimpuls

$$p_F = (3\pi^2)^{1/3} \hbar \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}$$

Fermienergie

$$E_F = (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$$

Typische Werte für die Fermienergie sind

$$E_F \approx \begin{cases} 10 \text{ eV, Atom, Metall} & \hat{=} 10^5 \text{ K} \\ 35 \text{ MeV, Atomkern} & \hat{=} 10^{11} \text{ K} \\ 1 \text{ MeV, Weißer Zwerg} & \hat{=} 10^{10} \text{ K} \end{cases}$$

Wir betrachten im Folgenden den Fall endlich er, aber sehr niedriger, (d.h. $k_B T \ll \epsilon_F$) Temperatur.

Zunächst definieren wir den Unterschied zwischen der Besetzungszahl bei endlicher und Null Temperatur:

$$\eta(x) = \bar{n}(\epsilon) - \Theta(\mu - \epsilon) = \frac{1}{e^x + 1} - \Theta(-x),$$

wobei $x = \beta(\epsilon - \mu)$.

Diese Funktion ist ungerade: $\eta(-x) = -\eta(x)$.

Die Besetzung der Teilchenzahl und Energie erfordert die Auswertung von Integralen der Form

$$\int_0^\infty d\epsilon f(\epsilon) \bar{n}(\epsilon) = \underbrace{\int_0^\mu d\epsilon f(\epsilon)}_{\text{Ergebnis für } T=0} + \underbrace{\int_0^\infty d\epsilon f(\epsilon) [\bar{n}(\epsilon) - \Theta(\mu - \epsilon)]}_{\eta(x)}$$

Ergebnis für $T=0$

Korrektur für $T>0$

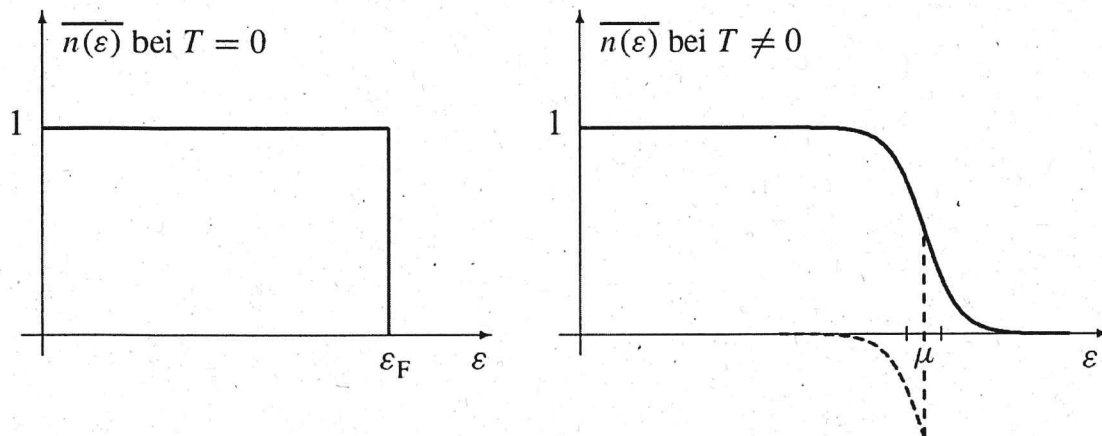


Abbildung 32.1 Besetzungszahlen $\overline{n(\epsilon)}$ des idealen Fermigas für $T = 0$ und $T \neq 0$. Für $T = 0$ befindet sich das System im quantenmechanischen Grundzustand. Für $T \neq 0$ erfolgt der Übergang von $\overline{n} \approx 1$ zu $\overline{n} \approx 0$ in einem Bereich von einigen $k_B T$ bei $\mu \approx \epsilon_F$. Für die Elektronen im Metall wäre diese „Aufweichung der Fermikante“ in einer maßstäblichen Abbildung wegen $k_B T / \epsilon_F < 10^{-2}$ kaum sichtbar. Im rechten Teil ist auch noch die Differenz $\eta(x)$ zwischen der Besetzungszahl und der Thetafunktion $\Theta(\mu - \epsilon)$ eingezeichnet (als gestrichelte Linie, die für $\epsilon \geq \mu$ mit der durchgezogenen zusammenfällt). Diese Funktion ist nur in einer Umgebung von $\epsilon = \mu$ ungleich null, und sie ist bezüglich des Punkts $\epsilon = \mu$ ungerade. Die Markierungen neben der Stelle $\epsilon = \mu$ liegen bei $\epsilon = \mu \pm k_B T$.

Die Funktion $\eta(x)$, mit $x = \beta(\epsilon - \mu)$ ist nur in einem kleinen Bereich um das chemische Potential herum (Fermi-Kante) verschieden von Null.

Wenn die Funktion $f(\epsilon)$ sich nicht sehr stark in diesem Wertebereich verändert, können wir diese Taylorentwicklung:

$$f(\epsilon) = f(\mu) + f'(\mu)(\epsilon - \mu) + \frac{f''(\mu)}{2}(\epsilon - \mu)^2 + \dots$$

↑ Entwicklung um Fermienergie

Damit erhalten wir

$$\int_0^{\infty} d\epsilon f(\epsilon) \bar{n}(\epsilon) \approx \int_0^{\mu} d\epsilon f(\epsilon) + \frac{1}{\beta} \int_{-\beta\mu}^{\infty} dx \left[f(\mu) + f'(\mu) \frac{x}{\beta} + \dots \right] \eta(x)$$

Ersetzung: $dx = \beta d\epsilon$

Da $\beta\mu \gg 1$ können wir die untere Integrationsgrenze nach Unendlich ausdehnen.

Unter Beachtung, dass $\eta(x)$ ungerade ist, ergibt sich

$$\int_0^{\infty} d\epsilon f(\epsilon) \bar{n}(\epsilon) \approx \int_0^{\mu} d\epsilon f(\epsilon) + \frac{f'(\mu)}{\beta^2} \int_{-\infty}^{\infty} dx x \eta(x) + \dots$$

• Mit $\int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot x \cdot \eta(x) = 2 \int_0^{\infty} dx \cdot x \cdot \eta(x) = 2 \int_0^{\infty} \frac{x \cdot dx}{e^x + 1} = \frac{\pi^2}{6}$ (166)

ergibt sich schließlich

$$\int_0^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon) \bar{n}(\varepsilon) = \int_0^{\mu} d\varepsilon f(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6\beta^2} f'(\mu) + \dots$$

• Für die aufangs aufgestellten Beziehungen zur Teilchenzahl und Energie des Fermionensystem erhält man:

Teilchenzahl: $N = \int_0^{\infty} d\varepsilon z(\varepsilon) \bar{n}(\varepsilon)$

$$\approx \int_0^{\mu} d\varepsilon z(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6\beta^2} z'(\mu)$$

Teilchenzahl-
beziehung bei
 $T=0$

$$= \underbrace{\int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon z(\varepsilon)}_{=1} + \underbrace{\int_{\varepsilon_F}^{\mu} d\varepsilon z(\varepsilon)}_{\approx z(\varepsilon_F)(\mu - \varepsilon_F)} + \frac{\pi^2}{6\beta^2} z'(\varepsilon_F)$$

$$\rightarrow \mu = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6\beta^2} \frac{z'(\varepsilon_F)}{z(\varepsilon_F)} = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]$$

$\underbrace{\frac{1}{z(\varepsilon_F)}}_{= \frac{1}{2\varepsilon_F}}$

Energiedichte: $\frac{E}{N} = \int_0^{\mu} d\epsilon \epsilon z(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6\beta^2} (\mu z'(\mu) + z(\mu))$

$\approx \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon \epsilon z(\epsilon) + (\mu - \epsilon_F) \epsilon_F z(\epsilon_F)$

Grundzustandsenergie $\rightarrow \frac{E_0}{N} + \frac{\pi^2}{6\beta^2} (\epsilon_F z'(\epsilon_F) + z(\epsilon_F))$
 niedrigste beitragende Ordnung

Nach Einsetzen von $\mu - \epsilon_F = -\frac{\pi^2}{6\beta^2} \frac{z'(\epsilon_F)}{z(\epsilon_F)}$ erhält man

$E(T, V, N) = E_0 + \frac{\pi^2}{6\beta^2} N z(\epsilon_F) = E_0(V, N) + \frac{\pi^2}{6} N (k_B T)^2 z(\epsilon_F)$
 $= E_0 + \frac{\pi^2}{4} \frac{k_B T}{\epsilon_F} N k_B T,$

wobei wir in der letzten Zeile benutzt haben, dass $z(\epsilon) = \frac{3}{2\epsilon_F} \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_F}}$ und $z(\epsilon_F) = \frac{3}{2\epsilon_F}$.

Für die spezifische Wärme ergibt sich damit

$C_V(T) = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial E(T, V, N)}{\partial T} \right)_{V, N} = \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B T}{\epsilon_F} k_B.$

Die Wärmekapazität steigt also linear mit der Temperatur an, wenn $k_B T \ll \epsilon_F$.

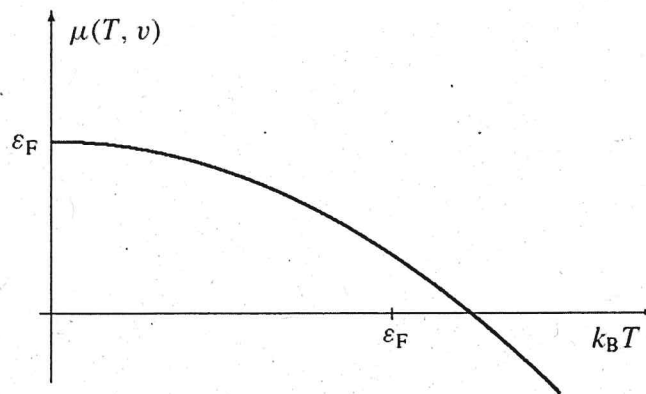


Abbildung 32.2 Chemisches Potenzial des idealen Fermigases in Abhängigkeit von der Temperatur ($v = \text{const.}$).

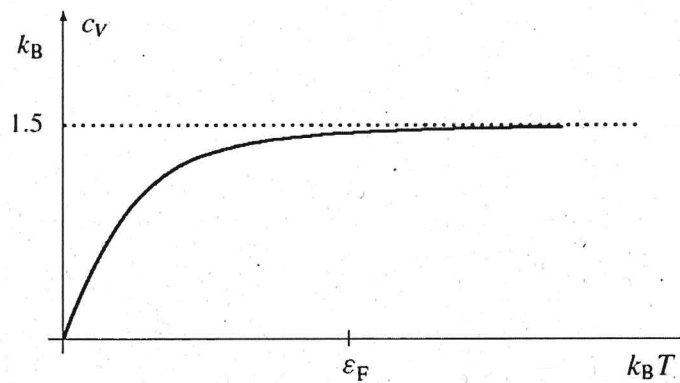


Abbildung 32.3 Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme des idealen Fermigases. Für die Anwendung auf die Metallelektronen ist nur der Bereich $k_B T \ll \varepsilon_F$ relevant.

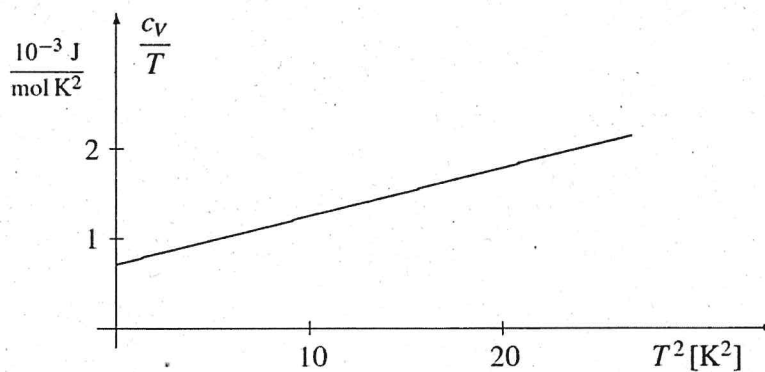


Abbildung 32.4 Beispiel für die spezifische Wärme eines Metalls. In einem Plot von c_V/T über T^2 ergibt die Form (32.39) eine Gerade. Indem man die Messergebnisse mit einer solchen Geraden fitet, erhält man experimentelle Werte für α und γ .

• Zuletzt bestimmen wir noch den Druck.

• Wie bereits beim Bosegas abgeleitet,

$$p(T, V, N) = \frac{2}{3} \frac{E(T, V, N)}{V}$$

$$= \frac{2}{3} \frac{E_0(V, N)}{V} + \frac{\pi^2}{6} \frac{N k_B T}{V} \frac{k_B T}{E_F}$$

• Offenbar geht im Gegensatz zum klassischen Gas und zum Bosegas der Druck nicht zu Null, wenn $T \rightarrow 0$.

• Stattdessen findet man einen endlichen Wert, den sogenannten Fermidruck.

• Mit $\frac{E_0(V, N)}{N} = \int_0^{E_F} dE z(E) E = \frac{3}{5} E_F$ berechnet sich dieser zu

$$p_{\text{Fermi}} = \frac{2}{5} \frac{N}{V} E_F = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3}$$

Bemerkungen:

169

- Fermi druck ist der Grund für die Inkompressibilität flüssiger und fester Materie.
- Fermigas kann als Modell für folgende Systeme dienen:
 - Elektronen in einem Atom
 - Nucleonen im Atomkern
 - Elektronen im Leitungsband eines Metalls
 - Weißer Zwerg

11

Van-der-Waals Gas

(170)

Wir betrachten ein einatomiges Gas
mit der Hamiltonfunktion

$$H = \underbrace{\sum_{\nu=1}^N \frac{\vec{p}_{\nu}^2}{2m}}_{\text{kinetische Energie}} + \underbrace{\sum_{\nu=2}^N \sum_{\nu'=1}^{\nu-1} U(|\vec{r}_{\nu} - \vec{r}_{\nu'}|)}_{\text{Wechselwirkung (für mehr als ein Atom)}}$$

kinetische
Energie

Wechselwirkung
(für mehr als ein Atom)

Die Berechnung der Zustandssumme für
solch ein wechselwirkendes Vielteilchen-
system ist kompliziert (und üblicher-
weise auf analytischem Wege unmöglich).

Wir betrachten daher im Folgenden den
Grenzfall eines stark verdünnten Gases.
Hier ist das Volumen pro Atom groß
gegenüber dem "Eigenvolumen" eines Atoms.

Zum Start betrachten wir die kanonische Zustandssumme für ein ($z(1) = z(T, V, 1)$) und zwei ($z(2) = z(T, V, 2)$) Atome.

Für ein Atom erhalten wir das bekannte Resultat $z(1) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_V d^3r \int d^3p e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} = \frac{V}{\lambda^3}$

thermische Wellenlänge

Die Berechnung von $z(2)$ ist komplizierter, da wir hier die Wechselwirkung berücksichtigen müssen.

$$z(2) = \frac{1}{2!} \underbrace{\left(\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_V d^3r_1 \int d^3p_1 \right)}_{\text{Phasenraum von Teilchen 1}} \underbrace{\left(\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_V d^3r_2 \int d^3p_2 \right)}_{\text{Phasenraum von Teilchen 2}} e^{-\beta \left[\frac{p_1^2 + p_2^2}{2m} + \omega(\vec{r}_{12}) \right]}$$

↑
gleichartige Teilchen

Gesamtenergie mit $\omega(\vec{r}_{12}) = \omega(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$

$$= \frac{1}{2!} \cdot \frac{1}{\lambda^3} \cdot \frac{1}{\lambda^3} \cdot \int_V d^3r_1 \int_V d^3r_2 e^{-\beta \omega(\vec{r}_{12})}$$

↑
 $\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}$

• Im nächsten Schritt behalten wir den Logarithmus der großkanonischen Zustandssumme

$$\ln \Psi(T, V, \mu) = \ln \sum_{N=0}^{\infty} z(T, V, N) e^{\beta \mu N}$$

$$= \ln (1 + z(1) e^{\beta \mu} + z(2) e^{2\beta \mu} + \dots)$$

• Jetzt nutzen wir aus, dass es sich um ein verdünntes Gas handelt. Hierfür

ist $\lambda^3 \ll \frac{V}{N}$.

⏟ ⏟
 "Volumen" Volumen pro
 eines Atoms Atom

• Für das ideale Gas ist $e^{\beta \mu} = \lambda^3 \frac{N}{V}$ (Seite 135),
 und damit liegt es nahe die Fugazität
 auch hier als kleinen Parameter zu
 behandeln: $e^{\beta \mu} \ll 1$.

- Wir entwickeln daher $\ln Y$ in eine Taylorreihe, und unter Benutzung von $\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \dots$ erhalten wir bis zur 2. Ordnung:

$$\ln Y = Z(1) e^{\beta\mu} + \left[Z(2) - \frac{Z(1)^2}{2} \right] e^{2\beta\mu} + \dots$$

- Im Grenzfall $\omega(\vec{r}_{12}) \rightarrow 0$ (verschwindende Wechselwirkung) wird der Term in den eckigen Klammern Null (auch alle höheren Korrekturen verschwinden) und wir erhalten die Zustandssumme des idealen Gases. Das zeigt, dass die Entwicklung von $\ln Y$ ein geeigneter Ausgangspunkt für die Analyse des verdünnten Gases ist.

Aus $\ln Y$ erhalten wir Druck und Teilchenzahl:

$$p = \frac{k_B T}{V} \ln Y \quad ; \quad N = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Y}{\partial \mu}$$

$$\hookrightarrow \frac{pV}{k_B T} = \ln Y = \underbrace{z(1)}_{z_1} e^{\beta \mu} + \underbrace{\left[z(2) - \frac{z(1)^2}{2} \right]}_{z_2} e^{2\beta \mu} + \dots$$

Abkürzung

$$N = z_1 e^{\beta \mu} + 2 z_2 e^{2\beta \mu} + \dots$$

$$\hookrightarrow \ln Y = N - z_2 e^{2\beta \mu} + \dots \quad \left(\begin{array}{l} \text{Einsetzen von Gleichung} \\ \text{für } N \text{ in Gleichung für } \frac{pV}{k_B T} \end{array} \right)$$
$$e^{\beta \mu} = \frac{N}{z_1} - \frac{2z_2}{z_1} e^{2\beta \mu} + \dots \quad \left(\begin{array}{l} \text{Umstellung von} \\ \text{Gleichung für } N \end{array} \right)$$

Wir setzen nun den Ausdruck für $e^{\beta \mu}$ in die Entwicklung von $\ln Y$ ein.

$$\frac{pV}{k_B T} = \ln Y = N - z_2 \left(\frac{N}{z_1} \right)^2 + \dots = N \left(1 - n \frac{V z_2}{z_1^2} + \dots \right)$$

$$= N \left(1 + n B(T) + \dots \right) \quad \text{Teilchendichte: } n = \frac{N}{V}$$

↑
Virialkoeffizient

• Diese Entwicklung kann auch bis zu höheren Potenzen von N durchgeführt werden. Dieses heißt dann Virialentwicklung.

$$\frac{pV}{Nk_B T} = 1 + \underbrace{nB(T) + n^2 B_2(T) + \dots}_{\text{Korrekturen}}$$

↳
ideales Gas

Der erste Virialkoeffizient ist

$$B(T) = - \frac{V z_2}{z_1^2} = - \frac{V}{z_1^2} \left(z(2) - \frac{z(1)^2}{2} \right)$$

$$= - \frac{1}{2V} \left(\int_V d^3r_1 \int_V d^3r_2 e^{-\beta w(\vec{r}_{12})} - \int_V d^3r_1 \int_V d^3r_2 \right)$$

Im nächsten Schritt transformieren wir auf Relativ- und Schwerpunktskoordinaten:

$$\vec{R} = \frac{\vec{r}_1 + \vec{r}_2}{2}, \quad \vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1, \quad \int_V d^3r_1 \int_V d^3r_2 \dots = \int_V d^3R \int_V d^3r$$

$$\hookrightarrow B(T) = - \frac{1}{2V} \int_V d^3R \int_V d^3r (e^{-\beta w(r)} - 1)$$

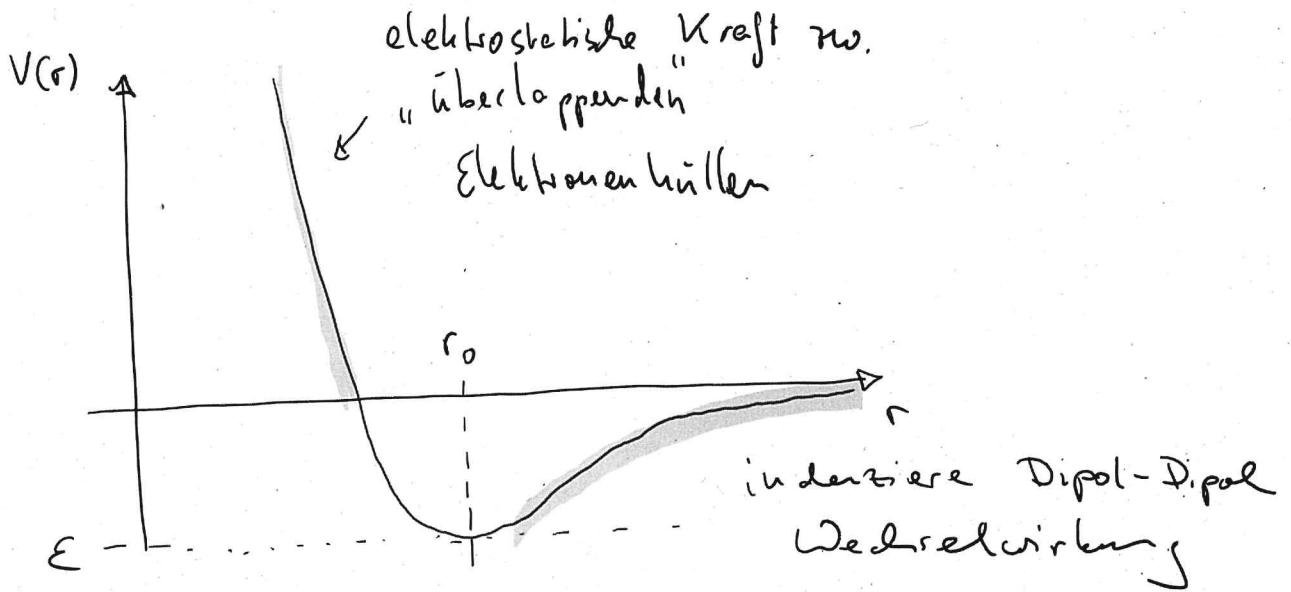
Kugelkoordinaten, mit $r = |\vec{r}|$

$$= - 2\pi \int_0^\infty dr r^2 (e^{-\beta w(r)} - 1)$$

Lennard-Jones Potential

Teilchenabstand

$$V(r) = \epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

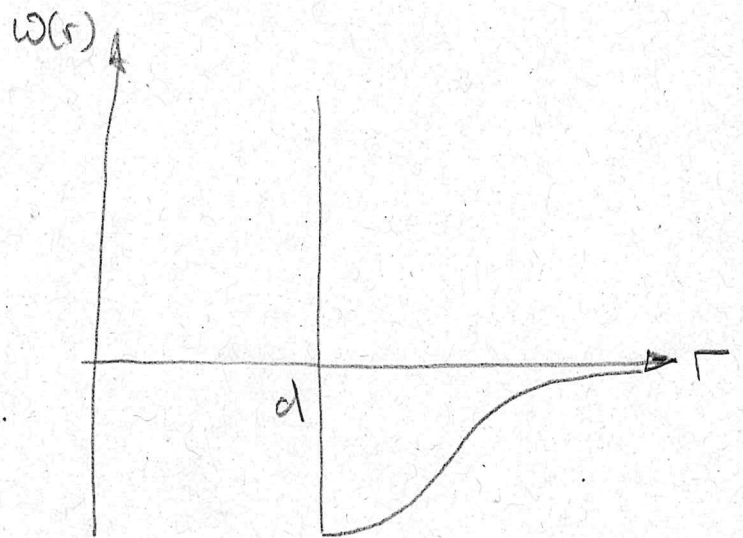


• Interessanterweise verknüpft der Virialkoeffizient also das mikroskopische Wechselwirkungspotential zweier Teilchen mit makroskopischen (durch thermische Zustandsgleichung messbaren) Größen.

• Das Wechselwirkungspotential ist durch die elektrostatischen Kräfte zwischen Atomen bestimmt.

• Hier machen wir einen einfachen Modellansatz:

$$w(r) = \begin{cases} \infty & , r < d \\ < 0 & , r \geq d \\ \approx 0 & , r \gg d \end{cases}$$



• Wir verlangen, dass $|w(r)| \ll k_B T$ ($r > d$), d.h. die thermische / kinetische Energie ist viel größer als die Bindungsenergie im Potential.

- Diese Gleichung wurde von J. D. van der Waals empirisch aufgestellt (Nobelpreis 1910)
- Die Parameter a und b können folgendermaßen interpretiert werden:

b: Verringerung des zur Verfügung stehenden Volumens durch repulsive Wechselwirkung = "endliche Größe der Atome"

a: Der attraktive Teil der Wechselwirkung hat die Tendenz die Teilchen zusammen zu halten und verringert dadurch den Druck auf die Gefäßwände.

Bemerkung Die Interpretation bezieht sich auf die, angegebene van der Waals Gleichung. Diese würde gültig sein, wenn die Teilchen als Kugeln betrachtet werden könnten. In der Realität sind die Teilchen jedoch nicht als Kugeln, sondern als komplexe Moleküle zu betrachten, was die Interpretation von a und b beeinflusst.

↳

$$e^{-\beta w(r)} - 1 = \begin{cases} -1 & (r < d) \\ -\beta w(r) + \dots & (r > d) \end{cases}$$

↑ Taylorentwicklung

• Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} B(T) &\approx \underbrace{2\pi \int_0^d dr r^2}_{b} + \underbrace{2\pi \beta \int_d^\infty dr r^2 w(r)}_{-\frac{a}{k_B T}} \\ &= b - \frac{a}{k_B T} \end{aligned}$$

• Die Zustandsgleichung des verdünnten wechselwirkenden Gases wird dann

$$p \approx \frac{N k_B T}{V} \left(1 + n B(T) \right) = \frac{k_B T}{v} \left(1 + \frac{b}{v} \right) - \frac{a}{v^2}$$

↑ spezifisches Volumen
 $v = \frac{V}{N}$

• Mit $1 + \frac{b}{v} = \frac{1}{1 - \frac{b}{v}} + \mathcal{O}\left(\frac{b^2}{v^2}\right)$ erhalten wir die so-genaunte van-der-Waals Gleichung

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{k_B T}{v - b}$$

• zuletzt bestimmen wir noch die kalorische Zustandsgleichung:

$$\begin{aligned}
 E &= -\frac{\partial \ln \mathcal{V}}{\partial \beta} + \mu N = -\frac{\partial}{\partial \beta} (z_1 e^{\beta \mu} + z_2 e^{2\beta \mu}) + \mu N \\
 &= -\mu \underbrace{(z_1 e^{\beta \mu} + 2z_2 e^{2\beta \mu})}_{=N} - \frac{\partial z_1}{\partial \beta} e^{\beta \mu} - \frac{\partial z_2}{\partial \beta} 2e^{2\beta \mu} + \mu N \\
 &= -\frac{\partial z_1}{\partial \beta} e^{\beta \mu} - \frac{\partial z_2}{\partial \beta} 2e^{2\beta \mu}
 \end{aligned}$$

Seite 175



Aus $z_1 = \frac{V}{\lambda^3} \propto \beta^{-3/2}$ und $z_2 = -\frac{z_1^2}{V} B(T) = -\frac{V}{\lambda^6} B(T)$

folgt $\frac{\partial z_1}{\partial \beta} = -\frac{3}{2\beta} z_1$, und $\frac{\partial z_2}{\partial \beta} = -\frac{3}{\beta} z_2 - \frac{V}{\lambda^6} \frac{\partial B(T)}{\partial \beta}$

$$\hookrightarrow E = \frac{3}{2\beta} \underbrace{(z_1 e^{\beta \mu} + 2z_2 e^{2\beta \mu})}_N + \underbrace{e^{2\beta \mu}}_{\approx \lambda^6 \left(\frac{M}{V}\right)^2} \frac{V}{\lambda^6} \underbrace{\frac{\partial B(T)}{\partial \beta}}_{=-a}$$

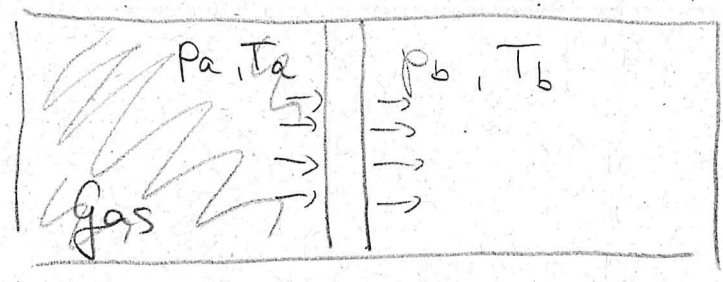
(ideales Gas)

$$\hookrightarrow E(T, V, N) = N \left(\frac{3}{2} k_B T - a \frac{N}{V} \right)$$

• Im Gegensatz zum idealen Gas hängt hier die Energie von Volumen ab.

11.1 Joule - Thomson Effekt

- Die wechselwirkungsbedingten Korrekturen der Zustandsgleichungen machen sich beim Joule - Thomson Effekt bemerkbar.
- Hierbei wird ein Gas mit einem Druck p_a durch einen porösen Stopfen oder ein Ventil gepresst. Im Bereich dahinter sei der Druck p_b .



- Hat ein Mol des Gases vor dem Stopfen das Volumen V_a , dann ist die Arbeit $p_a V_a$ zum Verschieben dieses Volumens zu leisten (Durchdrücken durchs Hindernis).
- Im Bereich hinter dem Stopfen gibt das Gas die Arbeit $p_b V_b$ ab (durch Expansion).

Dem Gas wird daher insgesamt die Arbeit $\Delta W = p_a V_a - p_b V_b$ zugeführt.

Wir nehmen an, dass keine Wärme ausgetauscht wird: $\Delta Q = 0$.

Damit ist nach dem ersten Hauptsatz

$$\Delta E = E_b - E_a = \underbrace{\Delta Q}_{=0} + \Delta W = p_a V_a - p_b V_b$$

$$\hookrightarrow \underbrace{E_b + p_b V_b}_{H_b} = \underbrace{E_a + p_a V_a}_{H_a}$$

Die Enthalpie ist demnach bei diesem Prozess konstant.

Die Beziehung $\overbrace{H(T_b, p_b) = H(T_a, p_a)}^{„dH=0“}$ legt demnach fest, wie sich die Temperatur bei gegebener Druckdifferenz ändert.

Mit $dH = T ds + V dp$ und dem

$$\text{Differenzial } ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp$$

erhalten wir

$$dH = T \left[\underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}_{C_p} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}_{-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} dp \right] + V dp$$

Wärmekapazität bei konstantem Druck $\rightarrow \frac{C_p}{T}$

$-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \leftarrow$ Maxwellrelation

$$= C_p dT - \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right] dp$$

Mit dem Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \text{ erhalten wir}$$

$$dH = C_p dT + V(1 - T\alpha) dp.$$

Mit $dH = 0$ erhalten wir für die Temperaturänderung bei konstanter Enthalpie

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p} (T\alpha - 1)$$

Joule-Thomson Koeffizient

2 zur Berechnung des Joule-Thomson

Koeffizienten leiten wir die Zustands-

gleichung $pV = Nk_B T + \frac{N^2 k_B T}{V} B(T)$

nach T ab (bei konstantem p).

$p \frac{\partial V}{\partial T} = Nk_B - \frac{\partial V}{\partial T} \frac{N^2}{V^2} k_B T B(T) + \frac{N^2 k_B}{V} B(T) + \frac{N^2 k_B T}{V} \frac{\partial B(T)}{\partial T}$

L) $\frac{\partial V}{\partial T} \left(p + \frac{N^2}{V^2} k_B T B(T) \right) = Nk_B + \frac{N^2}{V} k_B B(T) + \frac{N^2}{V} k_B T \frac{\partial B(T)}{\partial T}$
 $\frac{N}{V} k_B T + 2 \frac{N^2}{V^2} k_B T B(T)$

• Damit erhalten wir den Ausdehnungskoeffizienten

$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \frac{1 + n B(T) + n T \frac{\partial B(T)}{\partial T}}{1 + 2n B(T)}$

• Für das ideale Gas ist $\alpha = \frac{1}{T}$, und damit ist der Joule-Thomson Koeffizient gleich Null.

• Beim van-der-Waals Gas ist dies hingegen nicht der Fall und die Expansion bewirkt eine Temperaturänderung.

11.2 Gas-Flüssigkeit Phasenübergang

- Ein interessanter Aspekt des van-der-Waals Gases ist, dass es einen Phasenübergang zwischen einer Flüssigkeit (hohe Dichte bzw. niedriges spezifisches Volumen) und einem Gas (niedrige Dichte bzw. hohes spezifisches Volumen) zeigt.

Hierzu behalten wir die Isothermen der van-der-Waals Gleichung

$$p(T, v) = \frac{k_B T}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

↑
spezifisches Volumen

- Gegenüber dem idealen Gas sind die Isothermen nach rechts verschoben

$\frac{k_B T}{v} \rightarrow \frac{k_B T}{v-b}$ und außerdem führt der Term $-\frac{a}{v^2}$ zu einer Absenkung des Drucks.

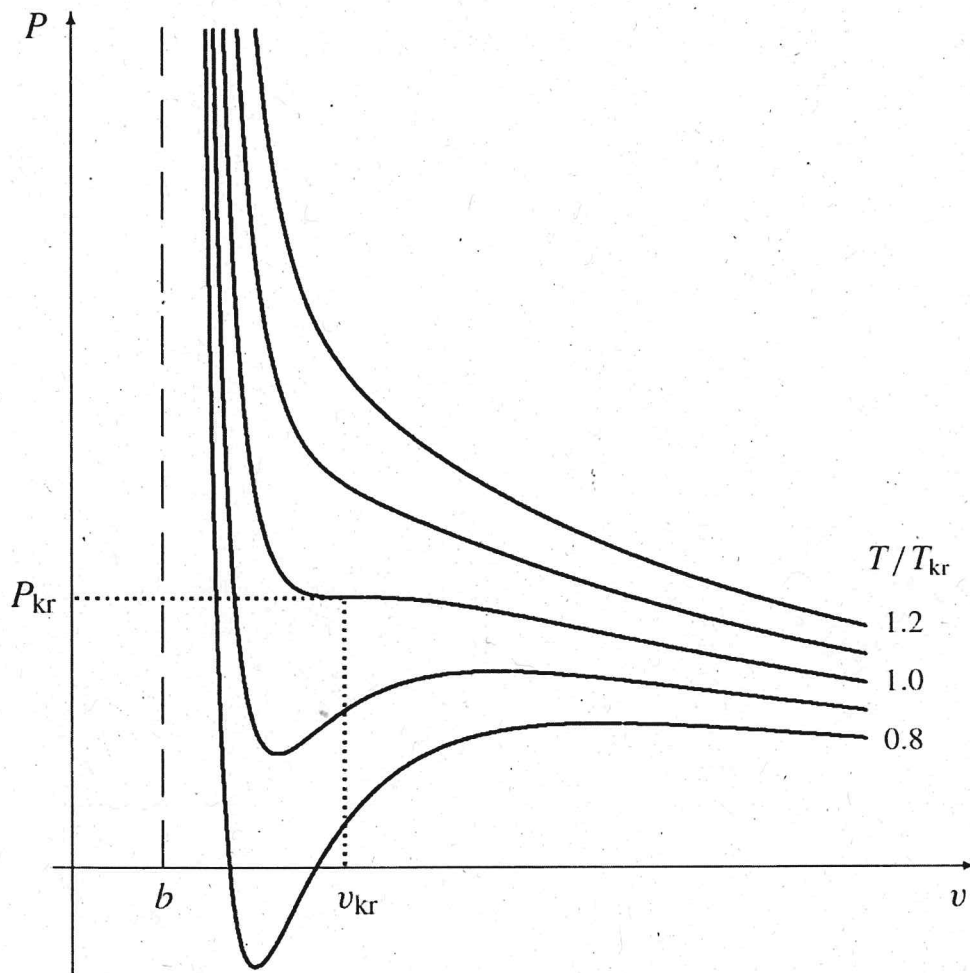


Abbildung 37.1 Isothermen des van der Waals-Gases für einige Werte von T/T_{kr} . Für $T > T_{kr}$ fallen die Isothermen monoton ab, für $T < T_{kr}$ haben sie ein Minimum und ein Maximum.

- Für hohe Temperaturen ist $-\frac{a}{V^2}$ vernachlässigbar und die Isothermen sind ähnlich denen des idealen Gases. D.h. der Druck sinkt monoton mit steigendem spezifischen Volumen bzw. fallender Dichte.

- Bei niedrigeren Temperaturen zeigen die Isothermen ein nicht monotonen Verhalten. D.h. es gibt Bereiche, in denen der Druck mit steigendem Volumen ansteigt: $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$

- Das signalisiert mechanisch instabiles Verhalten, und daher können diese Abschnitte der Isothermen nicht physikalisch sinnvoll sein. (Wenn wir das Gas komprimieren, verringert sich der Druck.)

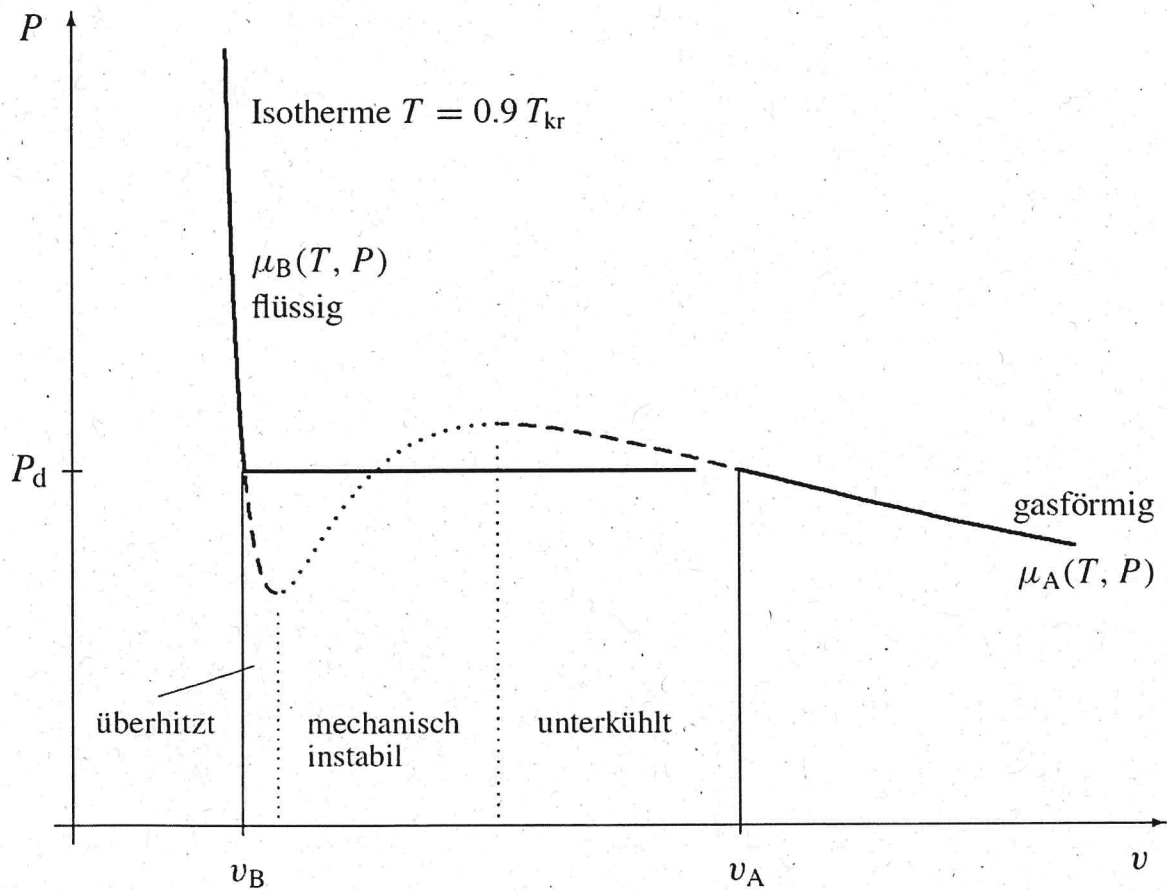


Abbildung 37.2 Phasenübergang im van der Waals-Modell: Der linke Teil der Isotherme entspricht der flüssigen Phase, der rechte der gasförmigen. Der horizontale Teil beschreibt den Übergang von der flüssigen zur gasförmigen Phase; längs der Horizontalen wächst der Gasanteil von 0% auf 100%. Die Lage der Horizontalen ist dadurch bestimmt, dass die mit der theoretischen Isothermen (gestrichelt und gepunktet eingezeichnet) eingeschlossenen Flächen gleich groß sind.

• Dieses Problem wird durch die sogenannte Maxwell Konstruktion gelöst.

• Diese Grundlage ist die Idee, dass im unphysikalischen Bereich in Wirklichkeit eine flüssige (B) und eine gasförmige (A) Phase koexistieren, die sich bei Veränderung des spezifischen Volumens unter konstantem Druck, p_d , ineinander umwandeln.

• Bei diesem Druck sind die chemischen Potentiale der beiden Phasen gleich:

$$\mu_A(T, p_d) = \mu_B(T, p_d).$$

• Wir verwenden nun die Beziehung

$$\mu = \frac{G}{N} = \frac{F}{N} + \frac{pV}{N} = f + p v$$

freie Enthalpie
freie Energie
pro Teilchen

Aus der Gleichheit der chemischen Potentiale folgt:

$$f_B - f_A = p_d (v_A - v_B)$$

↑ ↑
spezifische Volumina
beider Phasen

Die Differenz $f_B - f_A$ kann allerdings auch aus der Integration entlang der Isotherme bestimmt werden.

$$f_B - f_A = f(T, v_B) - f(T, v_A) = \int_{v_A}^{v_B} dv \frac{\partial f(T, v)}{\partial v} = \int_{v_B}^{v_A} dv p(T, v)$$

$$L) \quad p_d (v_A - v_B) = \int_{v_B}^{v_A} dv p(T, v) \quad \frac{\partial F}{\partial v} = -p$$

Diese Beziehung legt den Druck p_d eindeutig fest.

Für das Verhalten der chemischen Potentiale in der Umgebung von $p = p_d$ und $\mu_A = \mu_B$ erhalten wir mit Hilfe der Duhamel-Gibbs Relation:

$$\frac{\partial \mu_A(T, p)}{\partial p} = v_A = v_{\text{Gas}} ; \quad \frac{\partial \mu_B(T, p)}{\partial p} = v_B = v_{\text{Flüssigkeit}}$$

Wegen $v_{\text{Gas}} > v_{\text{Flüssigkeit}}$ ist demnach die Steigung von μ_A und μ_B unterschiedlich groß.

Der hier diskutierte Phasenübergang ist ein sogenannter Phasenübergang erster Ordnung.

D.h. der Ordnungsparameter (hier ist dies das spezifische Volumen v) macht einen Sprung, wenn der kritische Druck p_d überschritten wird.

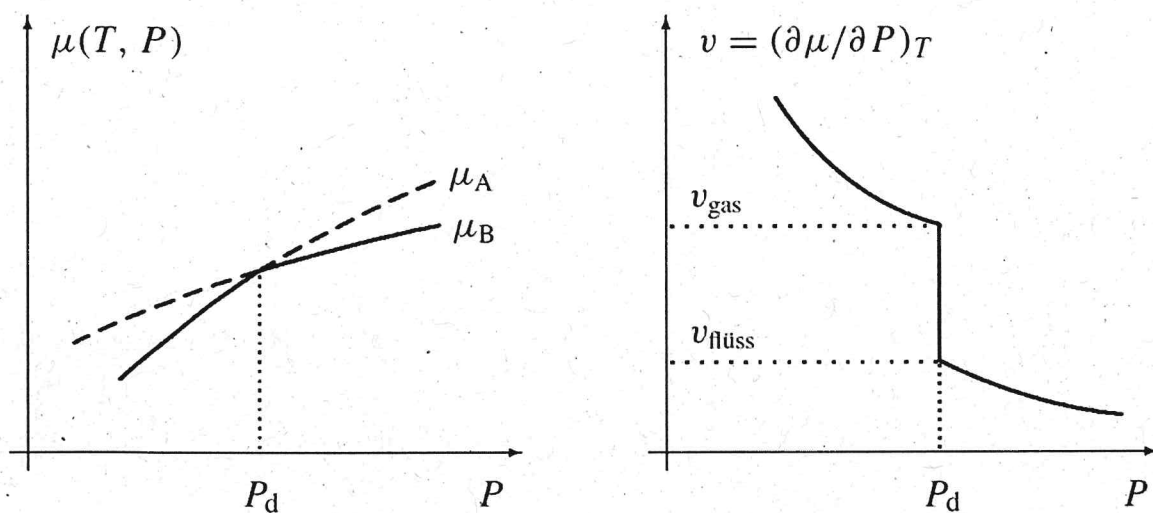
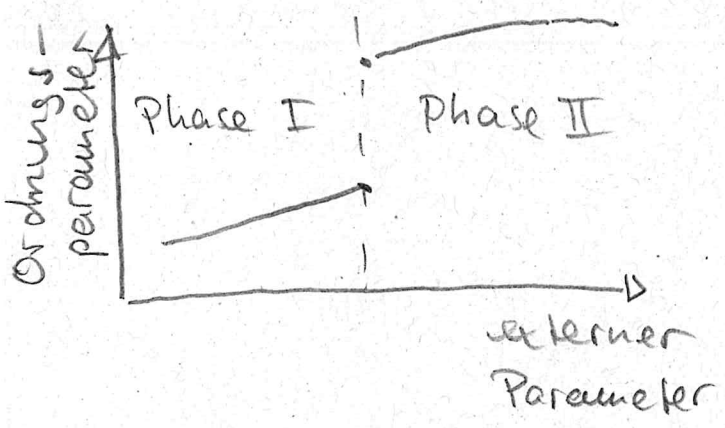


Abbildung 37.3 Am Übergangspunkt sind die chemischen Potentiale der beiden Phasen gleich groß, sie haben aber verschiedene Steigungen als Funktion vom Druck (links). Im Gleichgewicht liegt jeweils die Phase mit dem niedrigeren μ vor. Die Ableitung des chemischen Potentials (durchgezogene Linie im linken Teil) ergibt das im rechten Teil gezeigte Volumen v . Der rechte Teil entspricht Abbildung 37.2 mit vertauschtem P und v .

Der Phasenübergang zum Bose-Einstein Kondensat war dagegen ein Übergang Zweiter Ordnung. Hier geht der Ordnungsparameter kontinuierlich vom Wert Null zu einem endlichen Wert über.

Phasenübergang

1. Ordnung



2. Ordnung

