13. Boltzmann-Systeme

Boltzmann-Gesetz

Zwei Nebenbedingungen:

Normierung von P : $\quad 0 \;=\; f_0(P) \;\equiv\; 1 - \sum_{i=1}^{K} P_i$

Mittlere Energie $=$ E : $\quad 0 \;=\; f_1(P) \;\equiv\; E - \sum_{i=1}^{K} E_i\, P_i$

Suche lokales Maximum von S(P) unter den Nebenbedingungen $0 = f_0(P) = f_1(P)$:

$$0 \;=\; -\kappa\,(\ln(P_i) + 1) - \lambda_0 + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial P_i} f_1(P) \;=\; -\kappa\,(\ln(P_i) + 1) - \lambda_0 - \lambda_1 E_i$$

$$\Rightarrow \quad P_i \;=\; \exp(-1 - \frac{\lambda_0}{\kappa})\ \exp(-\frac{\lambda_1}{\kappa} E_i)$$

Ludwig Boltzmann
(1844-1906)

Setze: $\quad \kappa \equiv k_B$ = Boltzmann-Konstante

$T \equiv 1/\lambda_1$ = absolute Temperatur [K]

Diese Temperatur mißt
das Gas-Thermometer

Normierung von P

$$\Rightarrow \quad \boxed{P_i \;=\; \frac{1}{Z}\exp(-\frac{E_i}{k_B T}) \quad \text{mit} \quad Z \;\equiv\; \sum_{i=1}^{K} \exp(-\frac{E_i}{k_B T})}$$

Merke: Das Besetzungsverhältnis zweier Zustände der Energien E_i, E_j bei der Temperatur T ist durch den Boltzmann-Faktor $\exp((E_j - E_i)/k_B T)$ gegeben

Fluktuationen der Energie für ein Boltzmann-System:

Energie E ist nur im Mittel konstant. Wie groß sind die Fluktuationen?

Mittelwert der Energie: $E = \sum_{i=1}^{K} E_i P_i$

Varianz: $\Delta E^2 \equiv \sum_{i=1}^{K} (E_i - E)^2 P_i = \left(\sum_{i=1}^{K} E_i^2 P_i\right) - E^2$

Es gilt: $\Delta E^2 = k_B T^2 \frac{\partial E}{\partial T}$

$\beta = 1/k_B T$

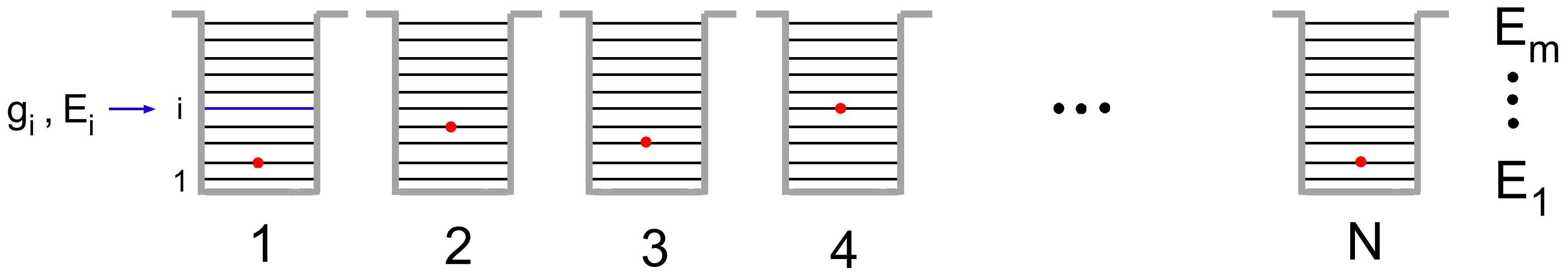
$$\Delta E^2 + E^2 = \sum_{i=1}^{K} E_i^2 P_i = \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^{K} E_i^2 \exp(-\beta E_i) = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{i=1}^{K} E_i \exp(-\beta E_i)$$

$$= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{i=1}^{K} Z E_i P_i = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} (Z E) = -\frac{\partial E}{\partial \beta} - \frac{E}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

$$= -\frac{\partial E}{\partial \beta} - \frac{E}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{i=1}^{K} \exp(-\beta E_i) = -\frac{\partial E}{\partial \beta} + \frac{E}{Z} \sum_{i=1}^{K} E_i \exp(-\beta E_i)$$

$$= -\frac{\partial E}{\partial \beta} + E \sum_{i=1}^{K} E_i P_i = -\frac{\partial E}{\partial \beta} + E^2, \quad \frac{\partial E}{\partial \beta} = \frac{\partial E}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} = -\frac{\partial E}{\partial T} k_B T^2$$

N Teilchen mit gleichem Einteilchen-Energiespektrum:



Betrachte N Kopien eines Teilchens mit Zuständen der Energie E_i , i=1,...,m

Annahme: Alle Teilchen verhalten sich thermodynamisch äquivalent

Einteilchenzustände seien g_i-fach entartet mit Energie E_i , $E_i \neq E_j$ für $i \neq j$

Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Teilchen die Einteilchenenergie E_i besitzt:

$$P_i = \frac{g_i}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right), \qquad Z \equiv \sum_{i=1}^{m} g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad \text{Zustandssumme} \tag{13.1}$$

Zustände gleicher Energie E_i haben gleiche Wahrscheinlichkeit P_i.

Mittlere Anzahl von Teilchen N_i mit Energie E_i:

$$N_i = N P_i = N \frac{g_i}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \tag{13.2}$$

Innere Energie U des Systems aus N Teilchen:

$$U = \sum_{i=1}^{m} E_i N_i$$

Bestimmung der inneren Energie aus der Zustandssumme

(13.3) $$U = N k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z)$$

Aus $Z \equiv \sum_{i=1}^{K} g_i \exp(-\frac{E_i}{k_B T})$ folgt $\frac{\partial}{\partial T}\ln(Z) = \frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{1}{Z}\sum_{i=1}^{K} g_i \exp(-\frac{E_i}{k_B T})\frac{E_i}{k_B T^2}$

und damit $N k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T}\ln(Z) = \sum_{i=1}^{K} N \frac{1}{Z} g_i \exp(-\frac{E_i}{k_B T}) E_i \underset{(13.2)}{=} \sum_{i=1}^{K} N_i E_i = U$

Bestimmung der Entropie aus der Zustandssumme

Fall 1: N unterscheidbare Teilchen

(13.4) $$S = -N k_B \sum_{i=1}^{m} P_i \ln(P_i/g_i) = \frac{U}{T} + N k_B \ln(Z)$$

Aus $S = -k_B \sum_{\substack{k=1,\dots,g_i \\ i=1,\dots,m \\ l=1,\dots,N}} P_{ikl} \ln(P_{ikl})$, $P_{ikl} = P_i/g_i$ folgt $S = -N k_B \sum_{\substack{k=1,\dots,g_i \\ i=1,\dots,m}} (P_i/g_i)\ln(P_i/g_i)$

$k=1,\dots,g_i$ summiert die Entartung

$i=1,\dots,m$ summiert die Zustände mit versch. Energie

$l=1,\dots,N$ summiert die beteiligten Teilchen

$$= -N k_B \sum_{i=1,\dots,m} g_i (P_i/g_i)\ln(P_i/g_i) \underset{(13.1)}{=} -N k_B \sum_{i=1}^{m} P_i \left(-\frac{E_i}{k_B T} - \ln(Z)\right) = \frac{U}{T} + N k_B \ln(Z)$$

Fall 2: Entropie für N ununterscheidbare Teilchen:

für ein Teilchen:

$$S[1] = k_B \ln(M_n[P]) / n = k_B \ln(M_n[P]^{1/n}) , \qquad M_n[P] = \frac{n!}{(nP_1)! \cdots (nP_K)!} = \text{Multiplizität von P}$$

$$= - k_B \sum_{i=1}^{m} P_i \ln(P_i)$$ hängt nicht von der Anzahl der Beobachtungen “n” ab

für N unterscheidbare Teilchen: $M_n[P]^{1/n} \rightarrow \left(M_n[P]^{1/n}\right)^N = M_n[P]^{N/n}$

$$S[N] = k_B \ln(M_n[P]^{N/n}) = k_B N \ln(M_n[P]^{1/n}) = N\, S[1]$$

für N ununterscheidbare Teilchen: $M_n[P]^{1/n} \rightarrow \left(M_n[P]^{1/n}\right)^N / N! = M_n[P]^{N/n} / N!$

$$S'[N] = k_B \ln(M_n[P]^{N/n} / N!) = k_B \ln(M_n[P]^{N/n}) - k_B \ln(N!) = S[N] - k_B \ln(N!)$$

Der Term N! berücksichtigt, dass alle N! möglichen Permutationen der Teilchen denselben Zustand darstellen, und somit die Multiplizität um N! kleiner ist als für N unterscheidbare Teilchen

Sackur-Tetrode Entropie (1912)

H. Tetrode, Ann. Phys., 343: 434–442 (1912)

Otto Sackur
1880-1914

Hugo Tetrode
1895-1931

Es gilt für N ununterscheidbare Teilchen:

(13.5)
$$S' = \frac{U}{T} + N k_B \ln(Z/N) + N k_B$$

$$S' \equiv S - k_B \ln(N!)$$

$$\underset{(13.4)}{=} - N k_B \sum_{i=1}^{m} P_i \ln(P_i/g_i) - k_B (N \ln(N) - N)$$

verwende (13.4) und Stirlingsche Formel: $\ln(k!) \approx k \ln(k) - k$

$$= - N k_B \sum_{i=1}^{m} (P_i \ln(P_i/g_i) + P_i \ln(N)) + N k_B$$

$$= - N k_B \sum_{i=1}^{m} P_i \ln(N P_i/g_i) + N k_B = - k_B \sum_{i=1}^{m} N_i \ln(N_i/g_i) + N k_B$$

$\ln(a) + \ln(b) = \ln(ab)$

$$\underset{(13.2)}{=} - k_B \sum_{i=1}^{m} N_i \left(- \frac{E_i}{k_B T} - \ln(Z/N) \right) + N k_B = \frac{U}{T} + N k_B \ln(Z/N) + N k_B$$

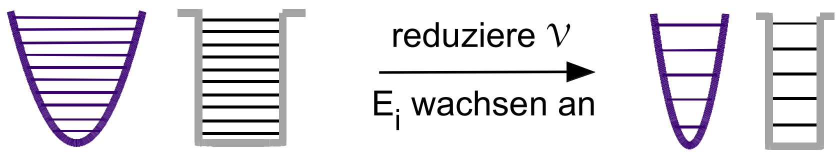
1. Hauptsatz für ein System aus N Teilchen

$$U = \sum_{i=1}^{m} N_i E_i \quad \Rightarrow \quad dU = \underbrace{\sum_{i=1}^{m} N_i \, dE_i}_{dW} + \underbrace{\sum_{i=1}^{m} E_i \, dN_i}_{dQ} \qquad (13.6a)$$

dQ: Die Änderung der Besetzungszahlen N_i entspricht einer Änderung der im System gespeicherten Wärme. dQ bezeichnet eine infinitesimale Änderung der Wärme.

dW: Die Änderung der Einteilchen-Energiewerte E_i ist mit mechanischer Arbeit dW verbunden

Es sei $\mathcal{V}$ ein Kontrollparameter über den die Energiewerte E_i verändert werden können, also $E_i = E_i(\mathcal{V})$ (in einem Kastenpotential z.B. das Volumen, in einem harmonischen Potential die Krümmung). Wir bezeichnen $\mathcal{V}$ als "verallgemeinertes Volumen".



Wir definieren den "verallgemeinerten" Druck zu $p = -\sum_{i=1}^{m} N_i \frac{dE_i}{d\mathcal{V}} \Rightarrow dW = -p \, d\mathcal{V}$ (13.6b)

Behauptung:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{\mathcal{V}} = T \,, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}}\right)_{S} = -p \,, \quad dQ = T\, dS \qquad (13.6c)$$

$$dU = T\, dS - p\, d\mathcal{V}$$

Beweis:

$$U \underset{(13.4,13.5)}{=} T\left(S - N k_B \ln(Z) + N k_B f(N)\right)$$

$$S = U/T + N k_B \ln(Z) - N k_B f(N) \quad (13.7)$$

$$f(N) \equiv \begin{cases} 0 & \text{für unterscheidbare Teilchen} \\ \ln(N) - 1 & \text{für ununterscheidbare Teilchen} \end{cases}$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial S}\right)_{\mathcal{V}} \underset{(13.1)}{=} \sum_{i=1}^{m} \frac{\partial}{\partial S} g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) = \sum_{i=1}^{m} g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \frac{E_i}{k_B T^2} \frac{\partial T}{\partial S} = \frac{\partial T}{\partial S} \frac{Z}{N} \frac{U}{k_B T^2}$$

(13.2) $g_i \exp\left(-\dfrac{E_i}{k_B T}\right) = Z N_i / N$, $U = \sum N_i E_i$

$$\Rightarrow \quad N k_B T \frac{\partial}{\partial S} \ln(Z) = \frac{\partial T}{\partial S} \frac{U}{T} \quad (13.8)$$

$$\Rightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{\mathcal{V}} = \left(S - N k_B \ln(Z) + N k_B f(N)\right) \frac{\partial T}{\partial S} + T \left(1 - N k_B \frac{\partial}{\partial S} \ln(Z)\right)$$

$$\Rightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{\mathcal{V}} \underset{(13.7)}{=} \left(S - N k_B \ln(Z) + N k_B f(N)\right) \frac{\partial T}{\partial S} + T \left(1 - \frac{U}{T^2} \frac{\partial T}{\partial S}\right)$$

$$\underset{(13.8)}{=} T + \left(S - N k_B \ln(Z) - \frac{U}{T} + N k_B f(N)\right) \frac{\partial T}{\partial S} = T$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial \mathcal{V}}\right)_S \underset{(13.1)}{=} \sum_{i=1}^{m} \frac{\partial}{\partial \mathcal{V}} g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) = \sum_{i=1}^{m} g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)\left(\frac{E_i}{k_B T^2}\frac{\partial T}{\partial \mathcal{V}} - \frac{1}{k_B T}\frac{\partial E_i}{\partial \mathcal{V}}\right)$$

$$\underset{(13.6b)\ \text{Definition}\ p}{\overset{(13.2)}{=}} \frac{Z}{N}\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{V}}\frac{U}{k_B T^2} + \frac{p}{k_B T}\right) \quad \Rightarrow \quad N k_B T \frac{\partial}{\partial \mathcal{V}} \ln(Z) = \frac{\partial T}{\partial \mathcal{V}}\frac{U}{T} + p \qquad (13.9)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}}\right)_S = \frac{\partial}{\partial \mathcal{V}}\Big(T\left(S - N k_B \ln(Z) + N k_B f(N)\right)\Big)$$

$$= \left(S - N k_B \ln(Z) + N k_B f(N)\right)\frac{\partial T}{\partial \mathcal{V}} - N k_B T \frac{\partial}{\partial \mathcal{V}} \ln(Z)$$

$$\underset{(13.9)}{=} \left(S - N k_B \ln(Z) - \frac{U}{T} + N k_B f(N)\right)\frac{\partial T}{\partial \mathcal{V}} - p \underset{(13.7)}{=} -p$$

Merke:

Die innere Energie $U(S,\mathcal{V})$ als Funktion der Entropie S und des Volumens $\mathcal{V}$ charakterisiert das System vollständig. Man bezeichnet $U(S,\mathcal{V})$ als termodynamisches Potential.

Eine Änderung dS bzw. $d\mathcal{V}$ führt zu einer Änderung dU der inneren Energie $U(S,\mathcal{V})$ gemäß:

$$dU = T\,dS - p\,d\mathcal{V}$$

Freie Energie: $F \equiv U - TS$ heißt freie Energie

Es gilt:

a. $F = -N k_B T\,(\ln(Z) - f(N))$

b. $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\mathcal{V}} = -S$

c. $\left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{V}}\right)_T = -p$

$$f(N) \equiv \begin{cases} 0 & \text{für unterscheidbare Teilchen} \\ \ln(N) - 1 & \text{für ununterscheidbare Teilchen} \end{cases}$$

a. Mit $\underset{(13.4,13.5)}{S = U/T + N k_B\,(\ln(Z) - f(N))}$ folgt $F = U - TS = -N k_B T\,(\ln(Z) - f(N))$

b. $$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\mathcal{V}} \overset{(a.)}{=} -N k_B(\ln(Z) - f(N)) - N k_B T \frac{\partial}{\partial T}\ln(Z) \quad (*)$$

Mit $\underset{(13.4,13.5)}{S = U/T + N k_B\,(\ln(Z) - f(N))}$ und $U \underset{(13.3)}{=} N k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T}\ln(Z)$ folgt

$$S = N k_B T \frac{\partial}{\partial T}\ln(Z) + N k_B\,(\ln(Z) - f(N)) \underset{(*)}{=} -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\mathcal{V}}$$

c. $$\left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{V}}\right)_T = -N k_B T \frac{\partial}{\partial \mathcal{V}}\ln(Z) \underset{(13.1)}{=} -N k_B T \frac{1}{Z}\sum_{i=1}^{m} \frac{\partial}{\partial \mathcal{V}} g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

$$= N \cancel{k_B T} \frac{1}{Z}\sum_{i=1}^{m} g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \cancel{\frac{1}{k_B T}} \frac{\partial E_i}{\partial \mathcal{V}} \underset{\substack{(13.6b)\\ \text{Definition } p}}{=} -p$$

Merke I:

Die freie Energie $F(T,\mathcal{V})$ als Funktion der Temperatur T und des Volumens $\mathcal{V}$ charakterisiert das System vollständig. Man bezeichnet $F(T,\mathcal{V})$ als termodynamisches Potential.

Eine Änderung dT bzw. $d\mathcal{V}$ führt zu einer Änderung dF der freien Energie $F(T,\mathcal{V})$ gemäß:

$$dF \underset{\text{b., c.}}{=} -\,p\,d\mathcal{V} - S\,dT$$

Merke II:

Aus $F \equiv U - TS$ und $\left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{V}}\right)_T = -p$ folgt: $\quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{V}}\right)_T$

Entropie-Term bei Gasen entscheidend

2. Hauptsatz:

für die Gesamtentropie S abgeschlossener Systeme gilt

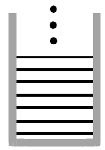
$dS = 0$ für reversible Prozesse

$dS > 0$ für irreversible Prozesse (Prozesse die von selbst ablaufen)

BSP Einatomiges ideales Gas in einem Kasten mit Volumen $V = L^3$:

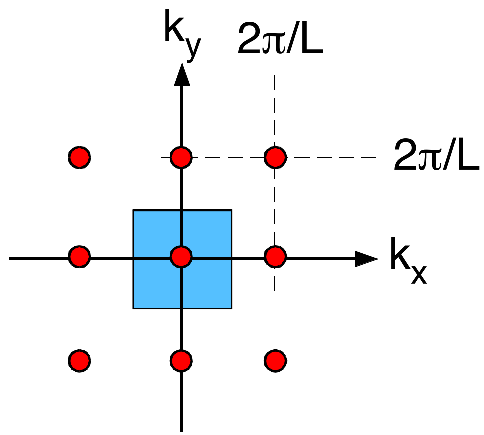
Bestimmung der Zustandsdichte & Energiewerte für ein Teilchen in einem Kasten mit Volumen $V = L^3$

Wellenfunktionen im Kasten: $\psi(x,y,z) = L^{-3/2} \exp(-i\,(k_x x + k_y y + k_z z))$



periodische Randbedingungen $k_i L = 2\pi\, z_i,\ z_i \in \mathbb{Z}$, $i = x,y,z$

$$\eta = \frac{\text{Anzahl von Zuständen}}{\text{k-Raum Volumen}} = \frac{1}{(2\pi/L)^3} = \frac{V}{(2\pi)^3}$$



Betrachte Anzahl der Zustände dn_k in Kugelschale $dS_k = 4\pi\ |k|^2\, d|k|$
der Dicke $d|k|$ und Radius $|k|$: $dn_k = \eta\, dS_k = \eta\, 4\pi\ |k|^2\, d|k|$

Mit $p = \hbar k$ und $E = p^2/2m$ folgt:

$$dn_k = \eta\, dS_k = \eta\, 4\pi\ |k|^2\, d|k| = \eta\, \hbar^{-3}\, 4\pi\ p^2\, d|p| = \eta\, \hbar^{-3}\, 4\pi\ 2m\,E\, d|p|$$

$$= \eta\, \hbar^{-3}\, 4\pi\ 2^{1/2}\, m^{3/2}\, E^{1/2}\ dE$$

$$\Rightarrow \quad \text{Zustandsdichte:} \quad g(E) \equiv \frac{dn_k}{dE} = \frac{(2m)^{3/2}\, E^{1/2}\, V}{4\, \hbar^3\, \pi^2} \qquad (13.10a)$$

Energiewerte im 3D Kastenpotential:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m}\,(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = n^2\, \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m\, V^{2/3}} \ , \quad n^2 = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)\ ,\ k_i L = \pi\, n_i,\ n_i \in \{1,2,\dots\} \qquad (13.10b)$$

Zustandssumme, Innere Energie, Entropie des idealen Gases im Kasten mit Volumen V:

$$Z \equiv \sum_{i=1}^{n} g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) = \int_0^\infty dE \; g(E) \exp(-E/k_B T) \underset{(13.10a)}{=} \frac{(2m)^{3/2} V}{4\hbar^3 \pi^2} \int_0^\infty dE \; E^{1/2} \exp(-E/k_B T)$$

$$= V \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2}\right)^{3/2} \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty dz \, z^{1/2} e^{-z} = V \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2}\right)^{3/2} = \frac{V}{\Lambda^3} \qquad (13.11)$$

$$\Lambda \equiv \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m k_B T}\right)^{1/2}$$

$$\Lambda^3 \frac{\partial \Lambda^{-3}}{\partial T} = \frac{3}{2} T^{-1} \qquad (*)$$

thermische deBroglie-Wellenlänge:

$$\frac{1}{2} m v^2 = \pi k_B T$$

$$m v = \hbar \frac{2\pi}{\Lambda}$$

Innere Energie des Gases: $$U \overset{(13.3)}{=} N k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z) \underset{(*)}{=} \frac{3}{2} N k_B T \qquad (13.12)$$

Spezifische Wärme: $$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{3}{2} N k_B$$

Entropie des einatomigen idealen Gases:

In der quantenmechanischen Beschreibung sind die Teilchen in einem Gas prinzipiell ununterscheidbar, i.e., die Entropie aus (13.5) ist anzuwenden

$$S \underset{(13.5)}{=} \frac{U}{T} + N k_B \ln(Z/N) + N k_B \underset{(13.12)}{=} \frac{5}{2} N k_B + N k_B \ln(Z/N) = \frac{5}{2} N k_B + N k_B \ln\left(\frac{1}{\rho \Lambda^3}\right)$$

$\rho \equiv N/V$ Teilchendichte, $\rho\Lambda^3$ Phasenraum-Dichte

$$\underset{(13.11)}{=} N k_B \left(\frac{5}{2} + \ln\left(\chi \frac{T^{3/2} V}{N} \right) \right) \underset{(13.12)}{=} N k_B \left(\frac{5}{2} + \ln\left(\zeta \frac{U^{3/2} V}{N^{5/2}} \right) \right) \qquad (13.13)$$

$$\zeta \equiv \left(\frac{m}{3\pi \hbar^2}\right)^{3/2}$$

$$\chi \equiv \left(\frac{m k_B}{2\pi \hbar^2}\right)^{3/2}$$

1. Hauptsatz für ein System aus N Teilchen im Kasten mit Volumen V

$$U = \sum_{i=1}^{n} N_i E_i \quad \Rightarrow \quad dU = \underbrace{\sum_{i=1}^{n} N_i\, dE_i}_{dW} + \underbrace{\sum_{i=1}^{n} E_i\, dN_i}_{dQ} \qquad (13.14a)$$

Für ein ideales Gas in einem Kasten mit Volumen V geschieht die Änderung dE_i der Einteilchen-Energiewerte E_i durch eine Volumenänderung dV.

$$\underset{(13.10b)}{E_i} = i^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m\, V^{2/3}} \quad , \qquad dE_i = -E_i \frac{2}{3V}\, dV$$

Für den Druck gilt dann

$$p = -\sum_{i=1}^{n} N_i \frac{dE_i}{dV} = \frac{2}{3V} \sum_{i=1}^{n} N_i E_i = \frac{2U}{3V}$$

$$\Rightarrow \quad 3\, pV = 2\, U \qquad (13.14b)$$

Zustandsgleichung des idealen Gases im Kasten mit Volumen V:

mit $pV \underset{(13.14b)}{=} \frac{2}{3} U$ und $U \underset{(13.12)}{=} N \frac{3}{2} k_B T$ folgt

$$\boxed{p\,V = N\,k_B\,T} \qquad (13.14c)$$

Gas-Thermometer:

Die Zustandsgleichung des idealen Gases ermöglicht eine direkte Messung von T über die leicht messbaren mechanischen Größen p (Druck) und V (Volumen)

es gilt $p = \cancel{-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T} + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ Nur Entropie-Term ≠ 0

Fluktuationen der inneren Energie:

Es gilt für Boltzmannsysteme: $(\Delta U)^2 = k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2} N (k_B T)^2$

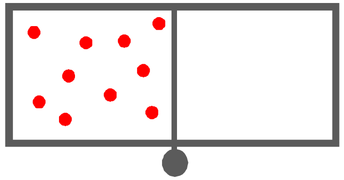
$$\Rightarrow \quad \Delta U/U = (2 / 3N)^{1/2}$$

Für große Teilchenzahl N ist $\Delta U/U$ extrem klein

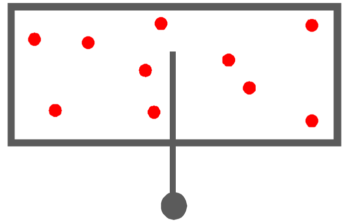
Expansion & Mischung idealer Gase

Die korrekte Beschreibung der Mischung gleicher bzw. verschiedener Gase erfordert die Verwendung des Entropieausdrucks für ununterscheidbare Teilchen

$$S = N k_B \left[5/2 + \ln(T^{3/2} V/N) + 3/2 \ln\left(\frac{m k_B}{2\pi \hbar^2} \right) \right] \quad (13.13)$$

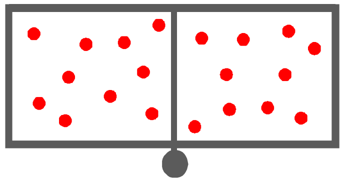


S(N,V)

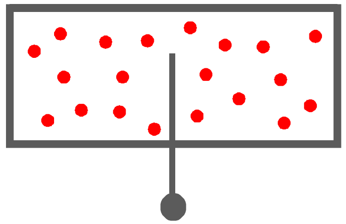


S(N,2V)

$S(N,2V) - S(N,V) = \ln(2)\, N k_B > 0$

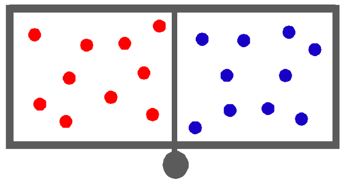


S(N,V) + S(N,V)

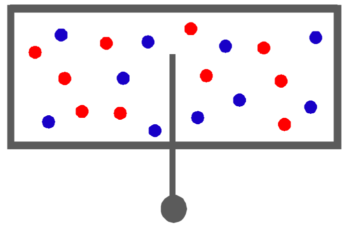


S(2N,2V)

$S(2N,2V) - 2\, S(N,V) = 0$



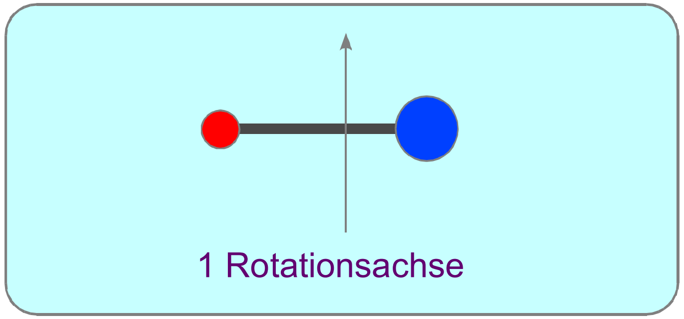
S(N,V) + S(N,V)



S(N,2V) + S(N,2V)

$2\, S(N,2V) - 2\, S(N,V) = 2 \ln(2)\, N k_B > 0$

Zweiatomige Gase: Rotation



Klassische Mechanik: $E = L^2/2\Theta$, L = Drehimpuls

$$E_\ell = \frac{\hbar^2\,\ell(\ell+1)}{2\,\Theta} = k_B T_{rot}\,\ell(\ell+1)\,,\quad g_\ell = 2\ell+1$$

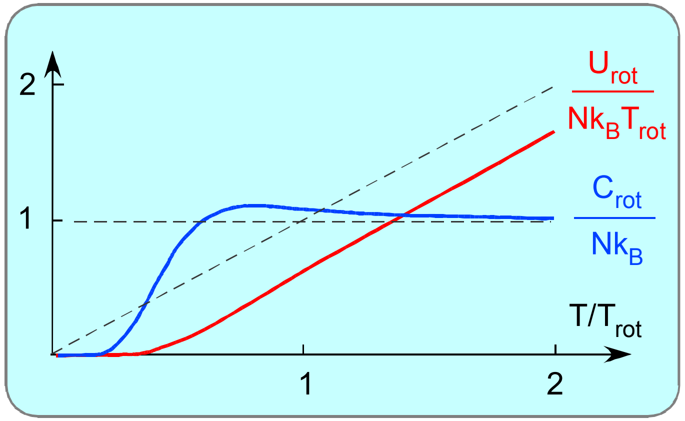
$$\Theta = \text{Trägheitsmoment}\,,\quad T_{rot} \equiv \frac{\hbar^2}{2\,\Theta\,k_B}$$ Rotationstemperatur

$$P_\ell = \frac{1}{Z_{rot}}\, g_\ell \exp\left(-\frac{E_\ell}{k_B T}\right)$$

Zustandssumme: $$Z_{rot} = \sum_{\ell=0} g_\ell \exp\left(-\frac{E_\ell}{k_B T}\right) = \sum_{\ell=0} (2\ell+1)\exp[-(T_{rot}/T)\,\ell(\ell+1)]$$

Innere Rotationsenergie: $$U_{rot} = N\,k_B T^2\,\frac{\partial}{\partial T}\ln(Z_{rot})$$ (13.3)

spez. Rotationswärme: $$C_{rot} = \left(\frac{\partial U_{rot}}{\partial T}\right)_N$$



Für $T \gg T_{rot}$:

$x = (T_{rot}/T)\,\ell^2$, $dx = (T_{rot}/T)2\ell d\ell$

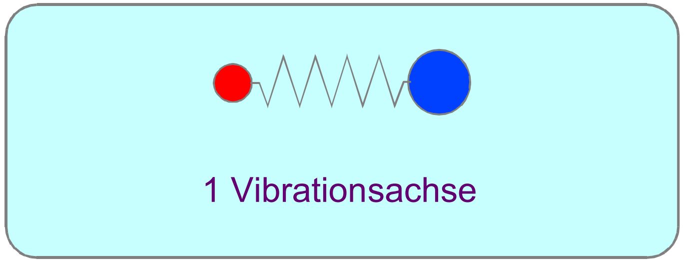
$$Z_{rot} \approx \int_0^\infty d\ell\; 2\ell\,\exp\left(-(T_{rot}/T)\,\ell^2\right) = T/T_{rot}$$

$$U_{rot} \approx N\,k_B T,\quad C_{rot} = N\,k_B$$

Für $T \ll T_{rot}$:

$$Z_{rot} \approx 1,\; U_{rot} \approx 0,\; C_{rot} \approx 0$$

Zweiatomige Gase: Vibration



Vibrationstemperatur

$$E_n = \hbar\Omega\,(n + 1/2)\,, \quad n = 0,1,\ldots.$$

Keine Entartung: $g_n = 1\,,\ \alpha \equiv \hbar\Omega / k_B T = T_{vib}/T$

Zustandssumme:

$$Z_{vib} = \sum_{n=0} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) = e^{-\alpha/2} \sum_{n=0} e^{-\alpha n} = e^{-\alpha/2} \frac{1}{1 - e^{-\alpha}} = \frac{e^{\alpha/2}}{e^{\alpha} - 1}$$

geom. Reihe

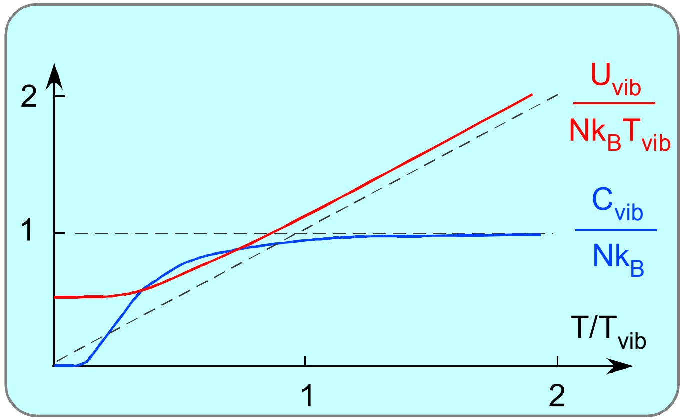
Innere Vibrationsenergie:

Nullpunktsenergie Thermische Anregung

$$U_{vib} \underset{(13.3)}{=} N k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z_{vib}) = \frac{1}{2} N \hbar\Omega \frac{e^{\alpha} + 1}{e^{\alpha} - 1} = N k_B T_{vib} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{T_{vib}/T} - 1} \right)$$

spezifische Vibrationswärme:

$$C_{vib} = \left(\frac{\partial U_{vib}}{\partial T}\right)_N = N k_B \frac{\alpha^2\, e^{\alpha}}{(e^{\alpha} - 1)^2}$$

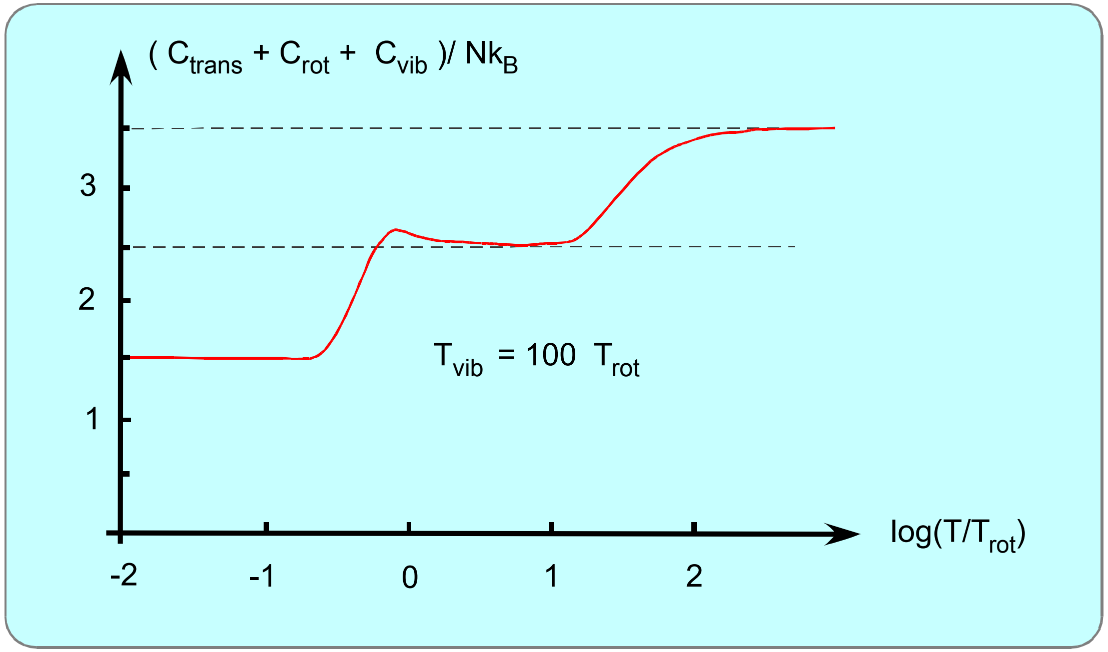


Für $T \ll T_{vib}$ bzw. $1 \ll \alpha$: $U_{vib} \approx \frac{1}{2} N k_B T_{vib}$

Für $T_{vib} \ll T$ bzw. $\alpha \ll 1$: $U_{vib} \approx Nk_BT\,,\ C_{vib} \approx N k_B$

Zweiatomige Gase: Translation, Rotation, Vibration

	T_{rot}[K]	T_{vib}[K]
H_2	85.5	6140
CO	2.77	3120
O_2	2.09	2260
Cl_2	0.35	810



Äquipartitionssatz: Die mittlere Energie pro Teilchen ist $k_B T/2$ pro Freiheitsgrad.

(für mehratomigen Gase müssen neben den drei Translationsfreiheitsgraden Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade berücksichtigt werden)

Zweiatomiges Gas:

3 Translationsfreiheitsgrade: $\Rightarrow$ $3 * k_B T/2$

2 Rotationssfreiheitsgrade: Festlegung der Rotationsachse erfordert zwei Winkel $\Rightarrow$ $2 * k_B T/2$

2 Vibrationsfreiheitsgrade: Festlegung der Vibrationsachse erfordert zwei Winkel $\Rightarrow$ $2 * k_B T/2$

Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung:

Gesucht: die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen in einem Gas in einem Kasten (Potentielle Energie = 0)

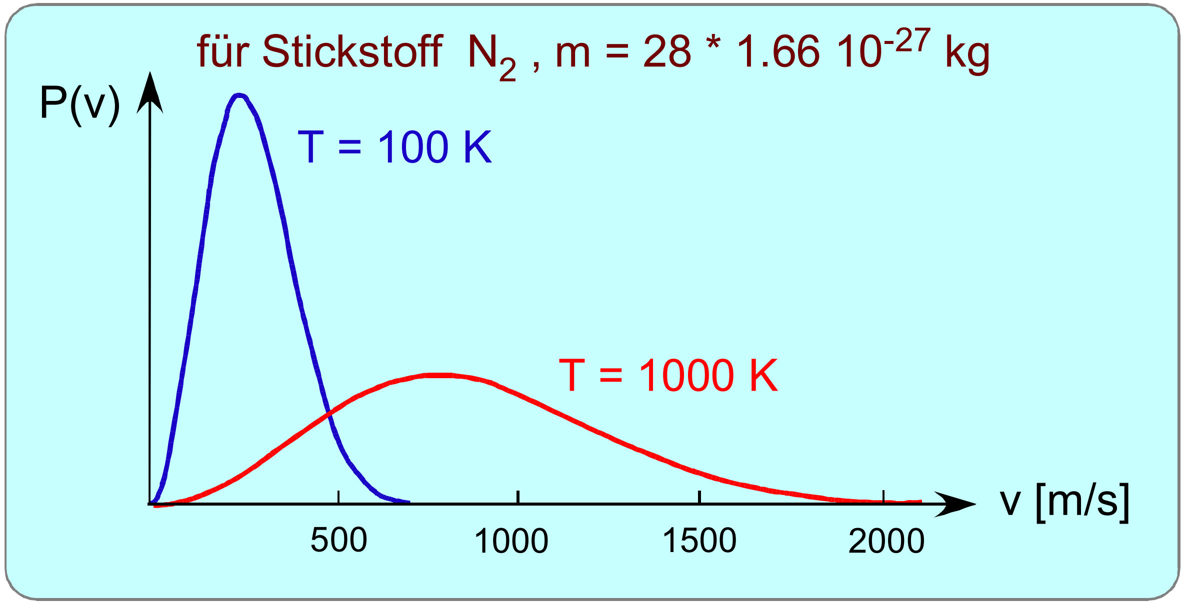
$$N_i \underset{(13.2)}{=} \frac{Ng_i}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad \Rightarrow$$

$$P(E)\,dE = \frac{1}{Z}\, g(E)\, \exp(-E/k_B T)\, dE \underset{(13.10,13.11)}{=} \frac{2}{\pi^{1/2}\,(k_B T)^{3/2}}\, E^{1/2} \exp(-E/k_B T)\, dE$$

Energie = kinetische Energie:

$$E = m v^2/2$$
$$dE = m\,v\,dv \quad \Rightarrow$$

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



$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} dv_x dv_y dv_z = 4\pi \int_0^{\infty} v^2\, dv \quad \Rightarrow \quad P(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi\, k_B T}\right)^{3/2} \exp(-mv^2 / 2k_BT)$$

$$P(v) = 4\pi\, v^2 \left(\frac{m}{2\pi\, k_B T}\right)^{3/2} \exp(-mv^2 / 2k_BT)$$

Maxwell-Boltzmann-Verteilung:

Gesucht: die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen in einem Gas in einem Potential

$$\left.\begin{aligned} P(\vec{r},\vec{v}) &= \frac{g(\vec{r},\vec{v})}{Z} \exp\left(-\frac{E(\vec{r},\vec{v})}{k_B T}\right) \\ E(\vec{r},\vec{v}) &= m\vec{v}^2/2 + W(\vec{r}\,) \\ \text{Zustandsdichte } g(\vec{r}, \vec{v}) &= 1 \end{aligned}\right\} \Rightarrow$$

$$P(\vec{r}, \vec{v}) = \frac{1}{Z_r Z_v} \exp(-mv^2 / 2k_BT) \exp(-W(\vec{r}\,)/k_BT)$$

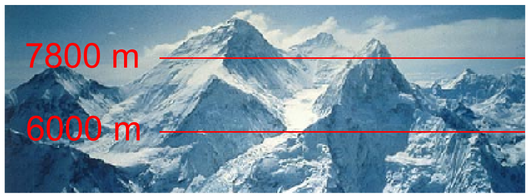
$$Z_r = \int \exp(-W(\vec{r}\,)/k_BT)\, d^3r$$

$$Z_v = \int \exp(-mv^2/2k_BT)\, d^3v = \left(\frac{2\pi\, k_B T}{m}\right)^{3/2}$$

BSP: Barometrische Höhenformel

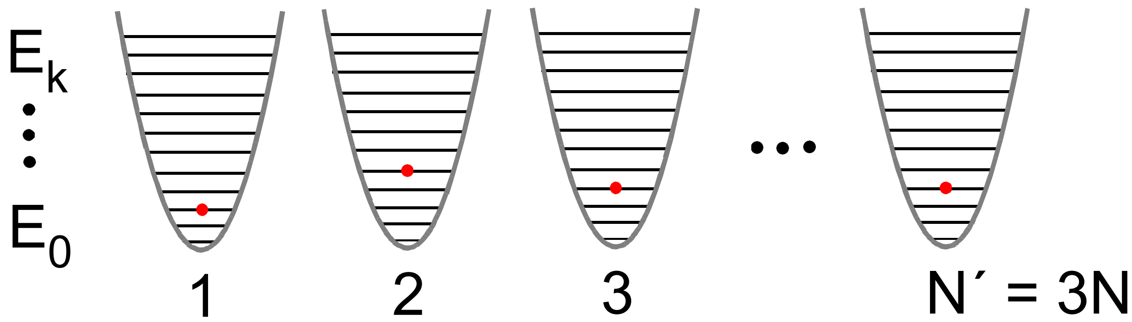
Gravitationspotential: $W(h) = m\,g\,h \quad \Rightarrow \quad P(h) = (mg / k_BT) \quad \exp(-\,mgh / k_BT)$

1/e-Höhe ($T = 300$ K, O_2 ($m = 32$ amu)): $h_{1/e} = k_BT/\,mg \quad \Rightarrow \quad h_{1/e} = 7800$ m



3N harmonische (1D) Oszillatoren (Einsteins Modell der spez. Wärme):

Betrachte N Teilchen mit je drei harmonischen Oszillationsfreiheitsgraden. Die Teilchen seien an verschiedenen Orten lokalisiert und damit unterscheidbar. Ein mögliches Beispiel sind die Atome in einem Kristallgitter.



$E_n = \hbar\Omega\,(n + 1/2)\,,\quad n = 0,1,....\qquad$ Keine Entartung: $g_n = 1\,,\quad \alpha \equiv \hbar\Omega/\,k_B T$

Zustandssumme:

$$Z \equiv \sum_n \exp\!\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) = e^{-\alpha/2} \sum_n e^{-\alpha n} = e^{-\alpha/2}\,\frac{1}{1-e^{-\alpha}} = \frac{e^{\alpha/2}}{e^{\alpha}-1} \qquad (13.15)$$

geom. Reihe

Innere Energie:

(13.16) $$U \underset{(13.3)}{=} N' k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z) \underset{(13.15)}{=} \frac{1}{2} N' \hbar\Omega \frac{e^\alpha + 1}{e^\alpha - 1} = \frac{1}{2} N' \hbar\Omega + \frac{N' \hbar\Omega}{e^\alpha - 1}$$

Nullpunktsenergie

Thermische Anregung

$$\frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{e^{\alpha/2}}{e^\alpha - 1} \frac{\partial \alpha}{\partial T} = \frac{\frac{1}{2} e^{\alpha/2} (e^\alpha - 1) - e^{\alpha/2} e^\alpha}{(e^\alpha - 1)^2} \frac{-\alpha}{T}$$

$$= \frac{e^{\alpha/2}}{(e^\alpha - 1)^2} \left[\tfrac{1}{2}(e^\alpha - 1) - e^\alpha\right] \frac{-\alpha}{T} = \frac{1}{2} Z \frac{e^\alpha + 1}{e^\alpha - 1} \frac{\alpha}{T}$$

spezifische Wärme:

(13.17) $$C_\Omega \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\Omega,N} \underset{(13.16)}{=} N' \hbar\Omega \frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{1}{e^\alpha - 1} \frac{\partial \alpha}{\partial T} = N' k_B \frac{\alpha^2 e^\alpha}{(e^\alpha - 1)^2}$$

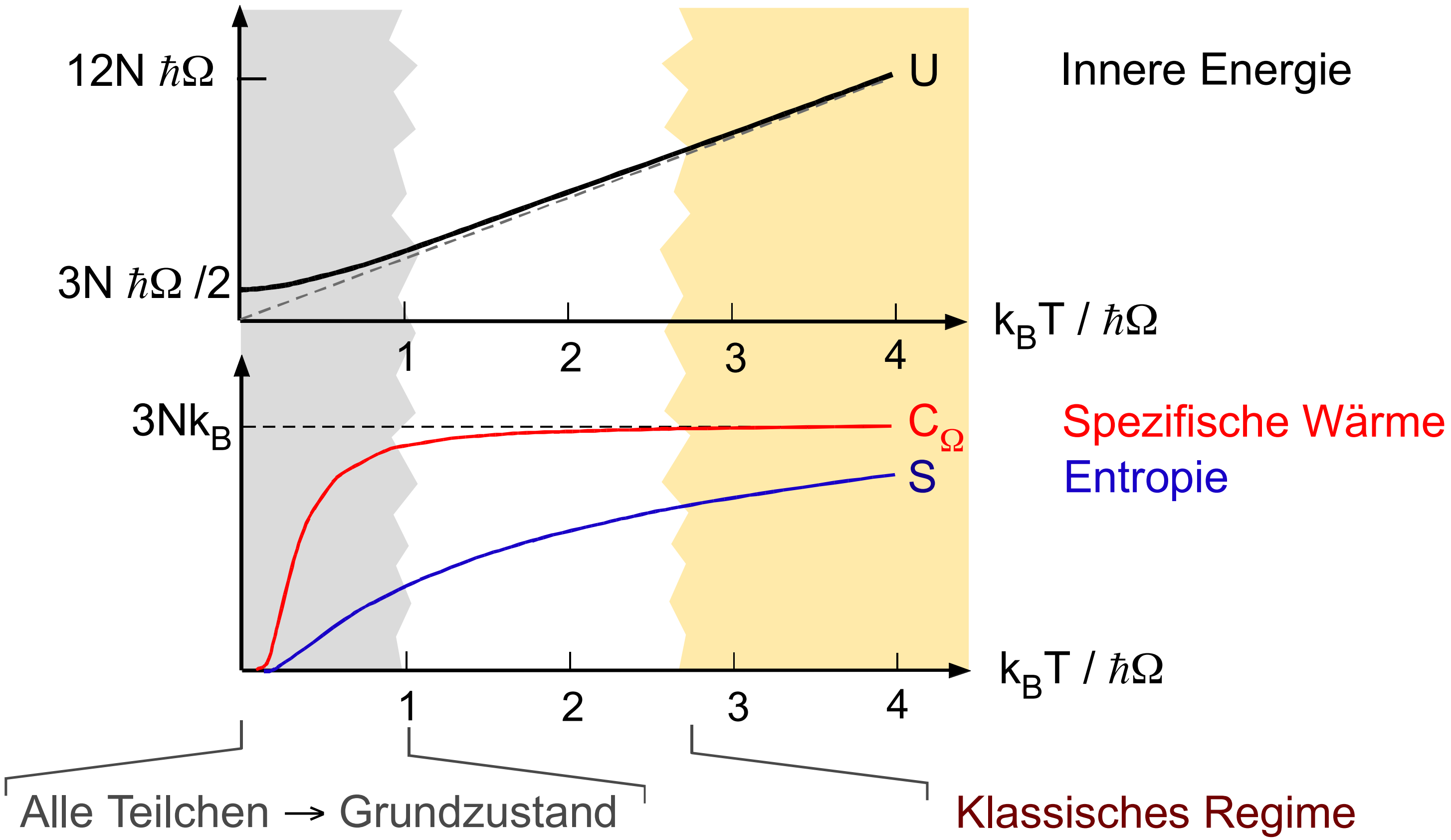
Entropie:

(13.18) $$S \underset{(13.4)}{=} \frac{U}{T} + N' k_B \ln(Z) \underset{(13.15,13.16)}{=} N' k_B \frac{\alpha}{e^\alpha - 1} - N' k_B \ln(1 - e^{-\alpha})$$

Grenzfälle:

Für $k_BT \ll \hbar\Omega$ bzw. $1 \ll \alpha$ folgt $U \approx N'k_B\,\hbar\Omega/2$ = Nullpunktsenergie, C_Ω, $S \rightarrow 0$

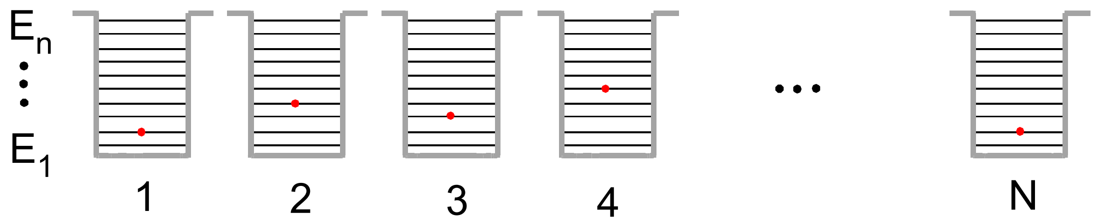
Für $\hbar\Omega \ll k_BT$ bzw. $\alpha \ll 1$ folgt $U \approx 3Nk_BT$, $C_\Omega \approx 3N\,k_B$, $S \approx 3Nk_B \ln(k_BT/\hbar\Omega)$



14. Bose-Einstein – und Fermi-Dirac-Statistik

Quantenstatistik von Vielteilchensystemen

Bisher:



N-Teilchen-System wurde als N Kopien eines Ein-Teilchen-Systems behandelt.

Besetzung des i-ten Zustands: $N_i = N P_i$

Innere Energie: $$U = \sum_{i=1}^{n} E_i N_i$$

Entropie: unterscheidbare Teilchen $$S = -k_B N \sum_{i=1}^{n} P_i \ln(P_i/g_i)$$

ununterscheidbare Teilchen $\Rightarrow$ Sackur-Tetrode Entropie

$$S' = -k_B N \sum_{i=1}^{n} P_i \ln(N P_i/g_i) + N k_B$$

Gesucht: Neue Buchhaltung für Vielteilchensystem aus ununterscheidbaren Teilchen, sodass die Anzahl der Teilchen nicht apriori festgelegt sondern echte Systemvariable ist.

Quantenstatistik von Vielteilchensystemen

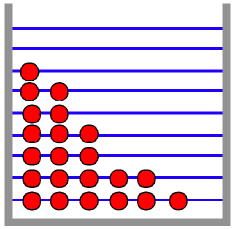
Beschreibe System durch Einteilchenzustände mit Energie ε_i , i = 0,1,2...

Vielteilchenzustände mit ununterscheidbaren Teilchen werden durch Besetzungszahlen n_i für die Einteilchenzustände charakterisiert, i.e. $|n_0, n_1, \ldots\rangle$.

Fermionen: $n_i \in \{0,1\}$,

Bosonen: $n_i \in \{0,1,2,\ldots\}$

Wechselwirkungen zwischen den Teilchen (z.B. durch Stöße) werden hier vernachlässigt.



$$E[n_0, n_1, \ldots] = n_0\varepsilon_0 + n_1\varepsilon_1 + \ldots \qquad \text{Energie von } |n_0, n_1, \ldots\rangle$$

$$N[n_0, n_1, \ldots] = n_0 + n_1 + \ldots \qquad \text{Gesamtteilchenzahl von } |n_0, n_1, \ldots\rangle$$

Für großes N ist es unmöglich die Besetzungen n_i für alle Zeiten exakt zu kennen.

Stattdessen beschreibt man das System durch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung $P[n_0, n_1, \ldots]$

$$P[n_0, n_1, \ldots] \in [0,1] \quad \text{mit} \quad \sum_{n_0, n_1, \ldots} P[n_0, n_1, \ldots] = 1$$

ENTROPIE:

Für das uns interessierende Vielteilchensystem sind die Zustände durch einen vektoriellen Index $\vec{n} \equiv [n_0, n_1, \ldots]$ gekennzeichnet $\Rightarrow$ $S(P) = -\kappa \sum_{\vec{n}} P_{\vec{n}} \ln(P_{\vec{n}})$

Grosskanonisches Ensemble:

Die mittlere Energie und die mittlere Teilchenzahl sei (durch Kopplung an ein Wärmebad und ein Teilchenbad) vorgegeben:

Drei Nebenbedingungen sind zu erfüllen:

$$\text{Normierung von P}: \quad 0 = f_0(P) \equiv 1 - \sum_{\vec{n}} P_{\vec{n}} \qquad \text{(G1)}$$

$$\text{Mittlere Energie} = U: \quad 0 = f_1(P) \equiv U - \sum_{\vec{n}} E_{\vec{n}} P_{\vec{n}} \qquad \text{(G2)}$$

$$\text{Mittlere Teilchenzahl} = N: \quad 0 = f_2(P) \equiv N - \sum_{\vec{n}} N_{\vec{n}} P_{\vec{n}} \qquad \text{(G3)}$$

Suche lokales Maximum von S(P) unter den Nebenbedingungen $0 = f_0(P) = f_1(P) = f_2(P)$:

$$0 = \frac{\partial}{\partial P_{\vec{n}}} \left(S(P) + \lambda_0 f_0(P) + \lambda_1 f_1(P) + \lambda_2 f_2(P) \right), \qquad S(P) = -\kappa \sum_{\vec{n}} P_{\vec{n}} \ln(P_{\vec{n}})$$

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial P_{\vec{n}}} S(P) = -\kappa \left(\ln(P_{\vec{n}}) + 1\right), \quad \frac{\partial}{\partial P_{\vec{n}}} f_0(P) = -1, \quad \frac{\partial}{\partial P_{\vec{n}}} f_1(P) = -E_{\vec{n}}, \quad \frac{\partial}{\partial P_{\vec{n}}} f_2(P) = -N_{\vec{n}}}$$

$$\Rightarrow \quad 0 = -\kappa \left(\ln(P_{\vec{n}}) + 1\right) - \lambda_0 - \lambda_1 E_{\vec{n}} - \lambda_2 N_{\vec{n}}$$

$$\Rightarrow \quad P_{\vec{n}} = \exp\left(-1 - \frac{\lambda_0}{\kappa}\right) \exp\left(-\frac{\lambda_1}{\kappa} E_{\vec{n}}\right) \exp\left(-\frac{\lambda_2}{\kappa} N_{\vec{n}}\right)$$

$$P_{\vec{n}} = \exp(-1 - \frac{\lambda_0}{\kappa}) \exp(- \frac{\lambda_1}{\kappa} E_{\vec{n}}) \exp(- \frac{\lambda_2}{\kappa} N_{\vec{n}})$$

$$\Rightarrow \quad P_{\vec{n}} = \frac{1}{Z} \exp(- \frac{\lambda_1}{\kappa} E_{\vec{n}}) \exp(- \frac{\lambda_2}{\kappa} N_{\vec{n}}) \quad \text{mit} \quad Z \equiv \exp(1 + \frac{\lambda_0}{\kappa})$$

Normierung von P $\Rightarrow$ $Z = \sum_{\vec{n}} \exp(- \frac{\lambda_1}{\kappa} E_{\vec{n}}) \exp(- \frac{\lambda_2}{\kappa} N_{\vec{n}})$ Zustandssumme

setze

$\kappa \equiv k_B$ = Boltzmann-Konstante
$T \equiv 1/\lambda_1$ = absolute Temperatur [K]
$\mu \equiv - T \lambda_2$ = chemisches Potential

$\Rightarrow$

$$\boxed{P_{\vec{n}} = \frac{1}{Z} \exp(\frac{\mu N_{\vec{n}}}{k_B T}) \exp(- \frac{E_{\vec{n}}}{k_B T}) \quad \text{mit} \quad Z = \sum_{\vec{n}} \exp(\frac{\mu N_{\vec{n}}}{k_B T}) \exp(- \frac{E_{\vec{n}}}{k_B T})} \quad (14.1)$$

Die natürlichen Variablen der Zustandssumme Z sind T und μ: $Z = Z(T, \mu)$

Innere Energie und mittlere Teilchenzahl:

$$U \underset{(G2)}{=} \sum_{\vec{n}} E_{\vec{n}} P_{\vec{n}} = \sum_{\vec{n}} \sum_{i=0}^{\infty} n_i \varepsilon_i \, P[n_0,n_1,\ldots] = \sum_{i=0}^{\infty} \varepsilon_i \sum_{\vec{n}} n_i \, P[n_0,n_1,\ldots] = \sum_{i=0}^{\infty} \varepsilon_i \bar{n}_i \qquad (14.2)$$

$$N \underset{(G3)}{=} \sum_{\vec{n}} N_{\vec{n}} P_{\vec{n}} = \sum_{\vec{n}} \sum_{i=0}^{\infty} n_i \, P[n_0,n_1,\ldots] = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{\vec{n}} n_i \, P[n_0,n_1,\ldots] = \sum_{i=0}^{\infty} \bar{n}_i \qquad (14.3)$$

Entropie & Innere Energie:

$$S = -k_B \sum_{\vec{n}} P_{\vec{n}} \ln(P_{\vec{n}}) \underset{(14.1)}{=} -k_B \sum_{\vec{n}} P_{\vec{n}} \left(-\frac{E_{\vec{n}}}{k_B T} + \frac{\mu N_{\vec{n}}}{k_B T} - \ln(Z) \right)$$

$$= \frac{1}{T} \sum_{\vec{n}} P_{\vec{n}} E_{\vec{n}} - \frac{\mu}{T} \sum_{\vec{n}} P_{\vec{n}} N_{\vec{n}} + k_B \ln(Z) \sum_{\vec{n}} P_{\vec{n}}$$

$$\underset{(G2,G3,G1)}{=} \frac{U}{T} - \frac{\mu N}{T} + k_B \ln(Z) \qquad (14.4)$$

$$\Rightarrow \quad U = \mu N + TS - k_B T \ln(Z) \qquad (14.5)$$

Nützliche Beziehungen zwischen Z, S, U, N als Funktionen von T und μ

(14.6) $$U = \mu N + k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z)$$

(14.7) $$N = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(Z)$$

(14.8) $$U = k_B T \left(\mu \frac{\partial}{\partial \mu} + T \frac{\partial}{\partial T} \right) \ln(Z)$$

(14.9) $$S = k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z) + k_B \ln(Z)$$

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} &= \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_\mu \\ \frac{\partial}{\partial \mu} &= \left(\frac{\partial}{\partial \mu}\right)_T \end{aligned}}$$

BEW (14.6) $$U = \mu N + k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z)$$

$$Z = \sum_{\vec{n}} \exp\left(\frac{\mu N_{\vec{n}}}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_{\vec{n}}}{k_B T}\right) \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial Z}{\partial T} = \sum_{\vec{n}} \exp\left(\frac{\mu N_{\vec{n}}}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_{\vec{n}}}{k_B T}\right) \frac{(E_{\vec{n}} - \mu N_{\vec{n}})}{k_B T^2}$$

$$\Rightarrow k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z) = k_B T^2 \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{1}{Z} \sum_{\vec{n}} (E_{\vec{n}} - \mu N_{\vec{n}}) \exp\left(\frac{\mu N_{\vec{n}}}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_{\vec{n}}}{k_B T}\right) \underset{(G2,G3)}{=} U - \mu N$$

$$\text{BEW (14.7)}\quad N = k_B T \frac{\partial}{\partial\mu} \ln(Z)$$

$$k_B T \frac{\partial}{\partial\mu} \ln(Z) = k_B T \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial\mu} \underset{(14.1)}{=} \frac{k_B T}{Z} \sum_{\vec{n}} \frac{\partial}{\partial\mu} \exp\left(\frac{\mu N_{\vec{n}}}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_{\vec{n}}}{k_B T}\right) = N$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_{\vec{n}} N_{\vec{n}} \exp\left(\frac{\mu N_{\vec{n}}}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_{\vec{n}}}{k_B T}\right) \underset{(G3,14.1)}{=} N$$

$$\text{BEW (14.8)}\quad U = k_B T \left(\mu \frac{\partial}{\partial\mu} + T \frac{\partial}{\partial T}\right) \ln(Z)$$

$$U \underset{(14.6)}{=} \mu N + k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z) \underset{(14.7)}{=} \mu\, k_B T \frac{\partial}{\partial\mu} \ln(Z) + k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z)$$

$$\text{BEW (14.9)}\quad S = k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z) + k_B \ln(Z)$$

$$S - k_B \ln(Z) \underset{(14.4)}{=} (U - \mu N)/T \underset{(14.6)}{=} k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z)$$

Großkanonisches Potential

(14.10) $J(T,\mu) \equiv U(T,\mu) - TS(T,\mu) - \mu N(T,\mu)$ heißt großkanonisches Potential

$$\Rightarrow \begin{cases} J = -k_B T \ln(Z) \\ S = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_\mu \\ N = -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_T \\ U = J(T,\mu) - T\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_\mu - \mu\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_T \end{cases}$$

Das großkanonische Potential $J(T, \mu)$ als Funktion der Temperatur T und des chemischen Potentials μ charakterisiert das System vollständig. Es gilt

$$dJ = -S\,dT - N\,d\mu$$

In den Variablen T, μ können S, U, N, Z durch J dargestellt werden

BEW (14.10)

(a) $J(T,\mu) \equiv U(T,\mu) - TS(T,\mu) - \mu N(T,\mu) \underset{(14.6)}{=} k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T}\ln(Z) - TS \underset{(14.9)}{=} -k_B T \ln(Z)$

(b) $\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_\mu \underset{(a)}{=} -k_B T \frac{\partial}{\partial T}\ln(Z) - k_B \ln(Z) \underset{(14.9)}{=} -S$

(c) $\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_T \underset{(a)}{=} -k_B T \frac{\partial}{\partial \mu}\ln(Z) \underset{(14.7)}{=} -N$

(d) mit (b) und (c) folgt $U = J(T,\mu) - T\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_\mu - \mu\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_T$

Innere Energie als Funktion von S und N:

BEH: a) $\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_S = \mu$

b) $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_N = T$

klärt die Bedeutung des chemischen Potentials

$$dU = \mu\, dN + TdS$$

a) Aus (14.5) : $U = \mu N + TS - k_B T \ln(Z) \Rightarrow$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_S = \mu + N\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_S + S\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_S - k_B\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_S \ln(Z) - k_B T\left(\frac{\partial}{\partial N}\ln(Z)\right)_S$$

$Z = Z(\,T(S,N), \mu(S,N)\,) \Rightarrow$

$$\left(\frac{\partial}{\partial N}\ln(Z)\right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial T}\ln(Z)\right)_\mu \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_S + \left(\frac{\partial}{\partial \mu}\ln(Z)\right)_T \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_S$$

$$\underset{(14.6,14.7)}{=} \frac{U - \mu N}{k_B T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_S + \frac{N}{k_B T}\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_S$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_S = \mu + \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_S \left(S - k_B \ln(Z) - (U - \mu N)/T \right) \underset{(14.5)}{=} \mu$$

b) ähnliche Rechnung wie in a) Ü

Zustandssumme Z :

$$Z \underset{(14.1)}{=} \sum_{\vec{n}} \exp\left(\frac{\mu N_{\vec{n}}}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_{\vec{n}}}{k_B T}\right) = \sum_{\vec{n}} \exp\left(\frac{\sum\limits_{j=0} n_j (\mu - \varepsilon_j)}{k_B T}\right)$$

$$N_{\vec{n}} = \sum_{j=0} n_j$$

$$E_{\vec{n}} = \sum_{j=0} n_j \varepsilon_j$$

$e^{a+b+c...}$

$= e^a e^b e^c \cdots$

$$= \sum_{n_0, n_1, ...} \exp\left(\frac{n_0(\mu - \varepsilon_0)}{k_B T}\right) .... \exp\left(\frac{n_i(\mu - \varepsilon_i)}{k_B T}\right) ....$$

$$A_i \equiv \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{k_B T}\right)$$

$$= \left(\sum_{n_0} A_0^{n_0}\right) .... \left(\sum_{n_i} A_i^{n_i}\right) .... = \prod_{i=0}^{\infty} \left(\sum_{n_i} A_i^{n_i}\right)$$

$$\Rightarrow \quad Z = \prod_{i=0}^{\infty} \left(\sum_{n_i} A_i^{n_i}\right), \quad \ln(Z) = \sum_{i=0}^{\infty} \ln\left(\sum_{n_i} A_i^{n_i}\right) \qquad (14.11)$$

Mittlere Besetzung des i-ten Einteilchenzustands: (Herleitung $\cancel{P}$)

$$\langle n_i^k \rangle \equiv \sum_{n_0, n_1, \dots} n_i^k \, P[n_0, n_1, \dots] \underset{(14.1)}{=} \frac{\displaystyle\sum_{n_0, n_1, \dots} n_i^k \exp\!\left(\frac{\mu N_{\vec{n}}}{k_B T}\right) \exp\!\left(-\frac{E_{\vec{n}}}{k_B T}\right)}{\displaystyle\sum_{n_0, n_1, \dots} \exp\!\left(\frac{\mu N_{\vec{n}}}{k_B T}\right) \exp\!\left(-\frac{E_{\vec{n}}}{k_B T}\right)}$$

$e^{a+b+c+\dots} = e^a e^b e^c \dots$

$$N_{\vec{n}} = \sum_{j=0}^{\infty} n_j$$

$$E_{\vec{n}} = \sum_{j=0}^{\infty} n_j \varepsilon_j$$

$$= \frac{\displaystyle\sum_{n_0, n_1, \dots} n_i^k \exp\!\left(\frac{\mu n_0}{k_B T}\right) \exp\!\left(-\frac{n_0 \varepsilon_0}{k_B T}\right) \dots \exp\!\left(\frac{\mu n_i}{k_B T}\right) \exp\!\left(-\frac{n_i \varepsilon_i}{k_B T}\right) \dots}{\displaystyle\sum_{n_0, n_1, \dots} \exp\!\left(\frac{\mu n_0}{k_B T}\right) \exp\!\left(-\frac{n_0 \varepsilon_0}{k_B T}\right) \dots \exp\!\left(\frac{\mu n_i}{k_B T}\right) \exp\!\left(-\frac{n_i \varepsilon_i}{k_B T}\right) \dots}$$

$$A_i \equiv \exp\!\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{k_B T}\right)$$

$$= \frac{\displaystyle\sum_{n_0, n_1, \dots} n_i^k \, A_0^{n_0} \dots A_i^{n_i} \dots}{\displaystyle\sum_{n_0, n_1, \dots} A_0^{n_0} \dots A_i^{n_i} \dots} = \frac{\left(\displaystyle\sum_{n_0} A_0^{n_0}\right) \dots \left(\displaystyle\sum_{n_i} n_i^k A_i^{n_i}\right) \dots}{\left(\displaystyle\sum_{n_0} A_0^{n_0}\right) \dots \left(\displaystyle\sum_{n_i} A_i^{n_i}\right) \dots}$$

$$= \frac{\cancel{\left(\sum_{n_0} A_0^{n_0}\right)} \cdots \left(\sum_{n_i} n_i^k A_i^{n_i}\right) \cdots}{\cancel{\left(\sum_{n_0} A_0^{n_0}\right)} \cdots \left(\sum_{n_i} A_i^{n_i}\right) \cdots} = \frac{\sum_{n_i} n_i^k A_i^{n_i}}{\sum_{n_i} A_i^{n_i}} = \frac{\left(A_i \frac{\partial}{\partial A_i}\right)^k \sum_{n_i} A_i^{n_i}}{\sum_{n_i} A_i^{n_i}} \qquad (14.12)$$

$$A_i \equiv \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{k_B T}\right)$$

Fermionen:

$n_i = 0,1 \qquad \bar{n}_i \equiv \langle n_i \rangle \qquad A_i \equiv \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{k_B T}\right)$

$$\langle n_i^k \rangle \underset{(14.12)}{=} \frac{\sum_{n_i} n_i^k A_i^{n_i}}{\sum_{n_i} A_i^{n_i}} = \frac{A_i}{1 + A_i} = \frac{1}{A_i^{-1} + 1} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}\right) + 1} \qquad (14.13)$$

unabhängig von k

$$\boxed{\bar{n}_i = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}\right) + 1}}$$

Fermi-Dirac Verteilung (14.14)

$\langle n_i^2 \rangle = \langle n_i \rangle \quad \Rightarrow \quad \Delta n_i^2 \equiv \langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2 = \langle n_i \rangle (1 - \langle n_i \rangle)$

somit $\Delta n_i^2 \to 0$ für $\langle n_i \rangle \to 1$

$\to$ Pauli-Prinzip

$$\ln(Z) \underset{(14.11)}{=} \sum_{i=0}^{\infty} \ln\left(\sum_{n_i} A_i^{n_i}\right) = \sum_{i=0}^{\infty} \ln(1 + A_i) \underset{(14.14)}{=} \sum_{i=0}^{\infty} \ln\left(\frac{1}{1 - \bar{n}_i}\right) \qquad (14.15)$$

Bosonen:

$n_i = 0,1,2,\ldots$

verwende $\sum_{n=0}^{\infty} q^n = 1/(1-q)$ falls $q<1$

$$\langle n_i^k\rangle \underset{(14.12)}{=} \frac{\left(A_i \frac{\partial}{\partial A_i}\right)^k \sum_{n_i} A_i^{n_i}}{\sum_{n_i} A_i^{n_i}} = (1-A_i)\left(A_i \frac{\partial}{\partial A_i}\right)^k \frac{1}{1-A_i}$$

Bose-Einstein Verteilung

$$\bar{n}_i = \langle n_i\rangle = (1-A_i)\left(A_i \frac{\partial}{\partial A_i}\right)\frac{1}{1-A_i} = \frac{A_i}{1-A_i} = \frac{1}{A_i^{-1}-1} = \boxed{\frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_B T}\right) - 1}} \qquad (14.16)$$

$$\langle n_i^2\rangle = \frac{A_i(1+A_i)}{(1-A_i)^2} = \frac{A_i}{(1-A_i)^2} + \frac{A_i^2}{(1-A_i)^2} \underset{(14.16)}{=} \langle n_i\rangle\,(1+2\langle n_i\rangle) \quad \Rightarrow \quad \Delta n_i^2 = \langle n_i\rangle\,(1+\langle n_i\rangle)$$

$$\ln(Z) \underset{(14.11)}{=} \sum_{i=0}^{\infty} \ln\left(\sum_{n_i} A_i^{n_i}\right) = \sum_{i=0}^{\infty} \ln\left(\frac{1}{1-A_i}\right) \underset{(14.16)}{=} \sum_{i=0}^{\infty} \ln(1+\bar{n}_i) \qquad (14.17)$$

Ü

(1) $i \neq j \Rightarrow \langle n_i^q \, n_j^p \rangle = \langle n_i^q \rangle \, \langle n_j^p \rangle$ (14.18)

$$\langle n_i^q n_j^p \rangle = \frac{\sum_{n_i} n_i^q A_i^{n_i}}{\sum_{n_i} A_i^{n_i}} \, \frac{\sum_{n_j} n_j^p A_j^{n_j}}{\sum_{n_j} A_j^{n_j}} = \langle n_i^q \rangle \langle n_j^p \rangle$$

Annahme $n_i = n_{\varepsilon,\nu}$, $\nu \in \{1,\ldots,g_\varepsilon\}$ mit Entartungsgrad g_ε für Zustände der Energie ε

(2) $n_\varepsilon \equiv \sum_\nu n_{\varepsilon,\nu} \underset{(1)}{\Rightarrow} \Delta n_\varepsilon^2 = \sum_\nu \Delta n_{\varepsilon,\nu}^2$

(3) $\langle n_\varepsilon \rangle = g_\varepsilon \langle n_{\varepsilon,\nu} \rangle$, $\Delta n_{\varepsilon,\nu}^2 = \langle n_{\varepsilon,\nu} \rangle \, (1 \pm \langle n_{\varepsilon,\nu} \rangle) \Rightarrow \Delta n_\varepsilon^2 = \langle n_\varepsilon \rangle \, (1 \pm g_\varepsilon^{-1} \langle n_\varepsilon \rangle)$

15. Bose-Systeme

Bose-Systeme

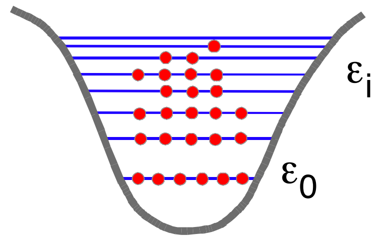
Bose-Einstein-Verteilung: $\bar{n}_i = \dfrac{g_i}{\xi^{-1} \exp(\varepsilon_i/k_B T) - 1}$ $\xi = \exp(\mu/k_B T)$

ε_i , $i = 0,1,2....$ Einteilchen-Energien, wähle $\varepsilon_0 = 0$

g_i , $i = 0,1,2....$ Entartungsgrade, $g_0 = 1$

μ = chemisches Potential $\in [-\infty,0]$, ξ = Fugazität $\in [0, 1]$

T = Temperatur

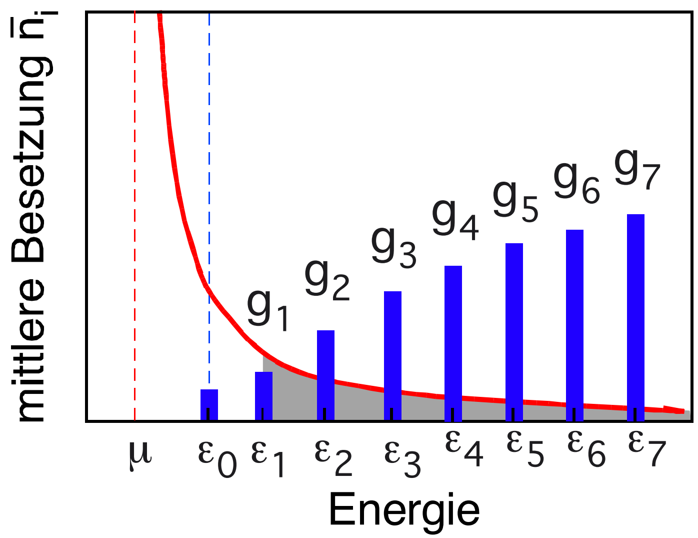


Fluktuationen:

Aus (14.18): $\Delta n_i^2 \equiv \langle n_i^2\rangle - \langle n_i\rangle^2 = \langle n_i\rangle\,(1+ g_i^{-1}\langle n_i\rangle)$

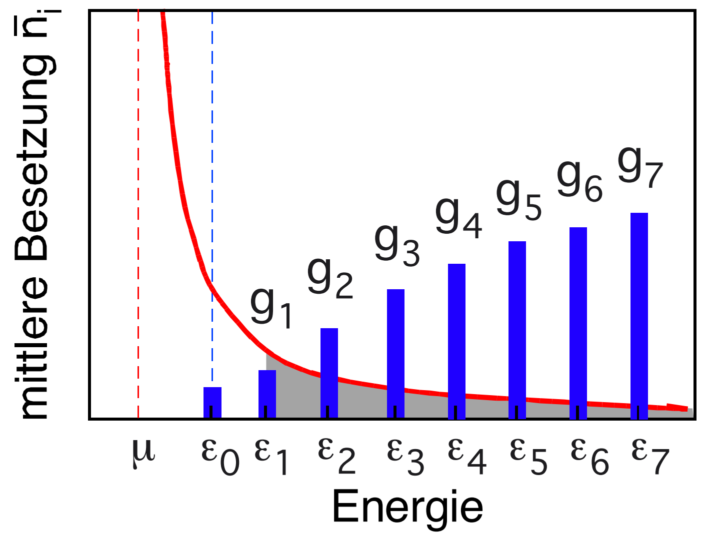
Ü $n_i >> 1 \;\Rightarrow\; \Delta n_i \approx \bar{n}_i\, g_i^{-1/2}$

thermisches Rauschen



Bose-Einstein-Kondensation:

$$\bar{n}_i = \frac{g_i}{\xi^{-1} \exp(\varepsilon_i / k_B T) - 1}$$



Normalisierung für N Teilchen:

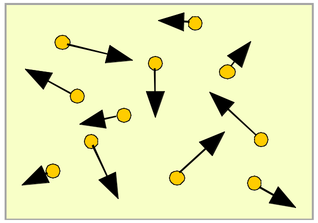
$$N \underset{(14.3)}{=} \sum_{i=0}^{\infty} \bar{n}_i = \bar{n}_0 + G(\xi) \qquad (15.1)$$

Für hinreichend vernünftige Einteilchen-Parameter ε_i, g_i
wächst G(z) monoton und ist beschränkt auf [0,1]

Bose-Einstein-Kondensation: $N > N_C \equiv G(1), \quad \xi = 1$

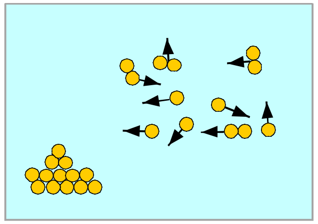
$\Rightarrow$ Alle zusätzlichen $N - N_C$ Teilchen bevölkern den Grundzustand

Bose-Einstein-Kondensation: physikalische Interpretation

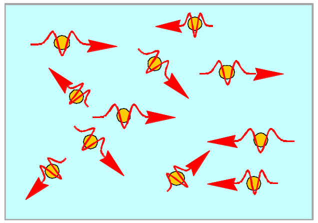


kühlen bei hoher Dichte

Dreikörperstöße führen zu Molekülbildung



kühlen bei geringer Dichte

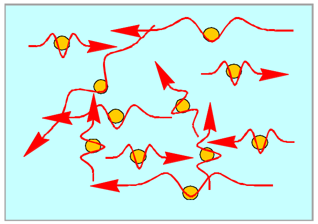


$$\pi\, k_B T \approx \tfrac{1}{2} m\bar{v}^2 \quad \Rightarrow$$

Thermische de Broglie Wellenlänge:

$$\Lambda \;=\; 2\pi\hbar/m\bar{v} \;=\; \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_BT}\right)^{1/2}$$

Luis Victor de Broglie 1923

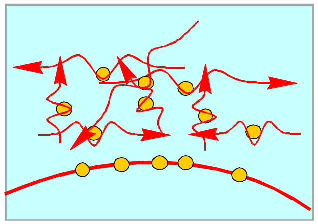


Kritische Temperatur:

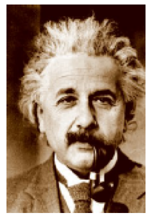
de Broglie Wellenlänge $\Lambda \approx$ mittlerer Teilchenabstand $d \approx 1/\rho^{1/3}$

$$\Rightarrow \quad T = \frac{2\pi^2\hbar^2\rho^{2/3}}{m\, k_B}$$

vergl. (15.5)



Bose-Einstein-Kondensat



Satyendra Nath Bose, Albert Einstein

S. N. Bose, Z. Phys. 26, 178 (1924)
A. Einstein, Sitzber. Kgl. Akad. Wiss. 3 (1924/25)

Herstellung und Beobachtung eines Bose-Einstein-Kondensats

Nobelpreis 2001 E. Cornell, C. Wieman, W. Ketterle

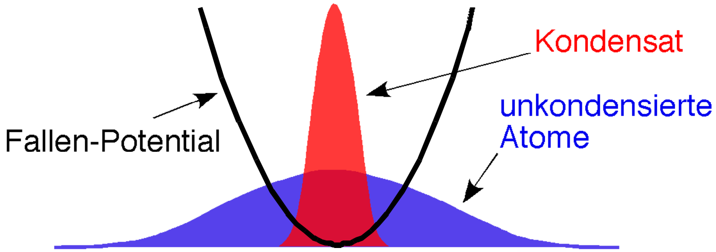
M. Anderson et al., Science 269,198 (1995)
C. Bradley, et al.,Phys. Rev. Lett. 75, 1687 (1995)
K. Davis et al., Phys. Rev. Lett. 75,3969 (1995).

→ Laserkühlung

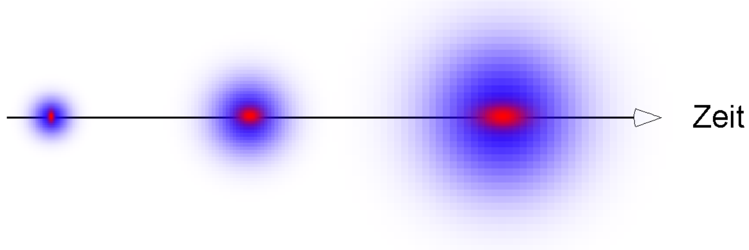
→ Magneto-Optische Falle

→ Magnetische Falle

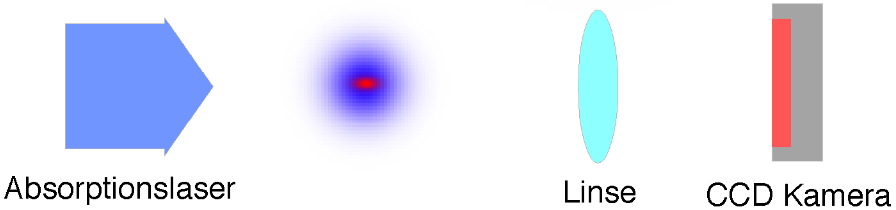
→ Verdampfungskühlung

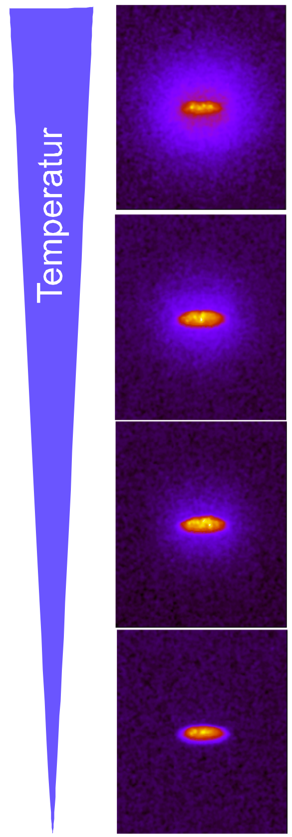


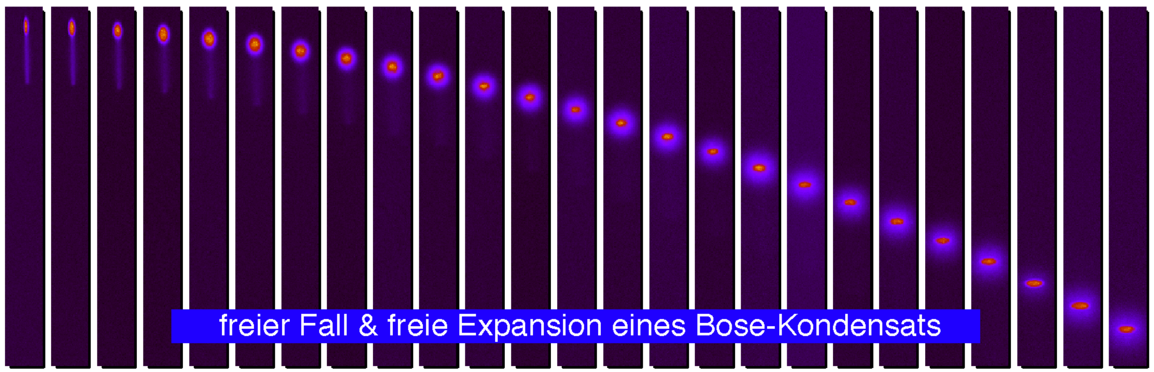
→ Freie Expansion



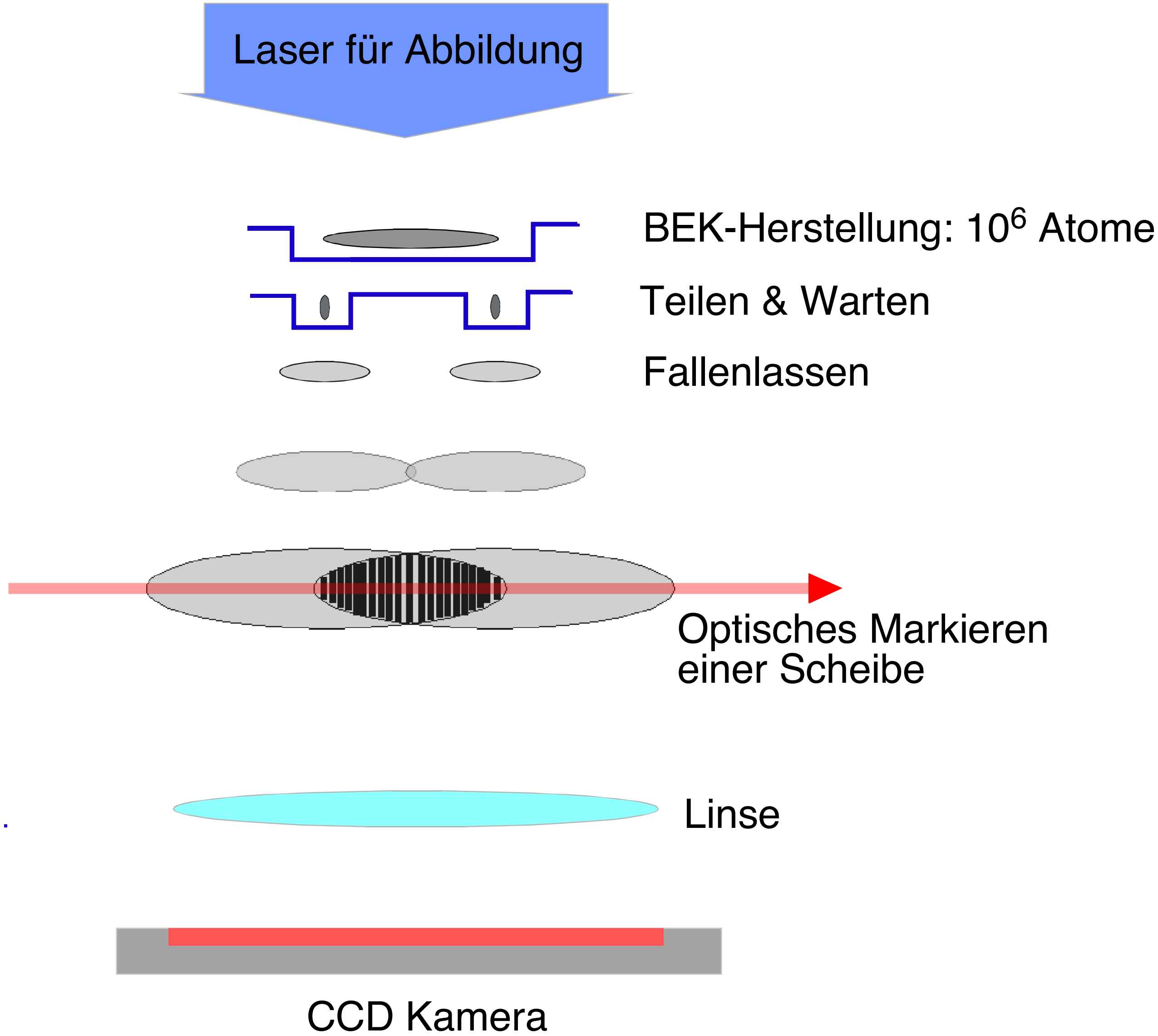
→ Absorptionsabbildung



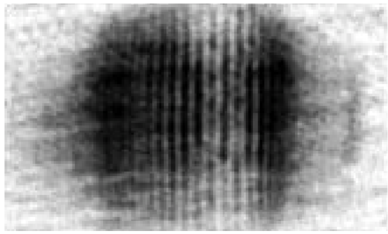




Bose-Einstein-Kondensate interferieren



M. Andrews et al., Science 275, 637 (1997).

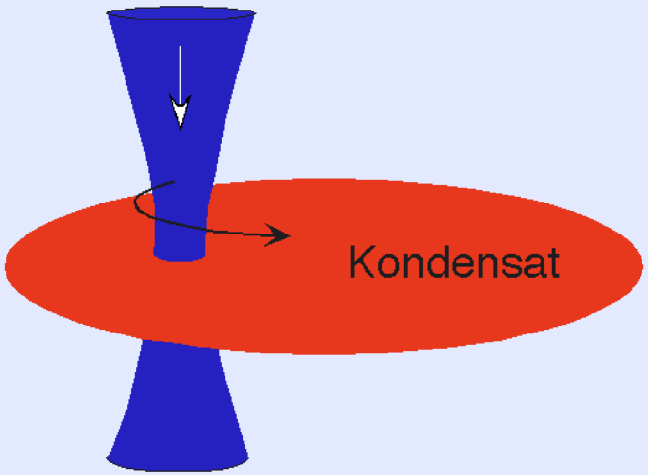


Bose-Einstein-Kondensate sind superfluid

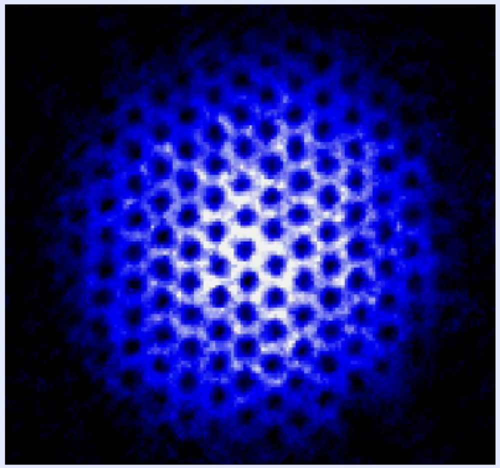
Anregungen bei kleinen Energien haben lineare Dispersionsrelation wie Phononen

Klassische Teilchen bewegen sich unterhalb der Schallgeschwindigkeit reibungsfrei

Einbringung von Rotationsenergie führt zu reibungsfreien Wirbeln mit quantisiertem Drehimpuls



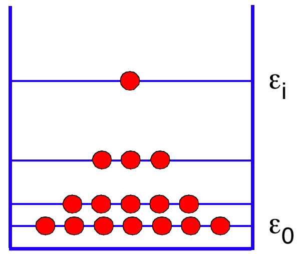
Rotierender Laserstrahl



Vortex-Gitter (NIST)

BSP1: N Bosonen in einem (großen) Kasten mit Volumen V

(15.2) $$G(\xi) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{g_i}{\xi^{-1}\exp(\varepsilon_i/k_BT) - 1} \approx \int_0^\infty d\varepsilon \, \frac{g(\varepsilon)}{\xi^{-1}\exp(\varepsilon/k_BT) - 1}$$



Zustandsdichte: $$g(\varepsilon) = \frac{(2m)^{3/2}\,\varepsilon^{1/2}\,V}{4\hbar^3\,\pi^2}$$

$$= \frac{V}{\Lambda^3}\,\frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty dx \, \frac{x^{1/2}}{\xi^{-1}\exp(x) - 1} = \frac{V}{\Lambda^3}\, g_{3/2}(\xi)$$

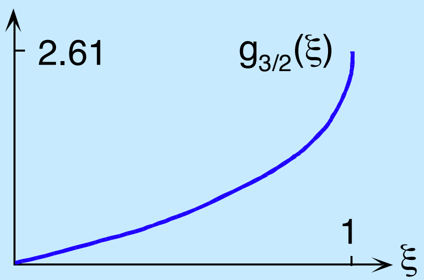
$x = \varepsilon/k_BT$

Thermische deBroglie Wellenlänge: $\Lambda \equiv \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_BT}\right)^{1/2}$, $k \equiv 2\pi/\Lambda \quad \Rightarrow \quad \frac{\hbar^2k^2}{2m} = \pi\, k_BT$

Die Funktion $g_{3/2}(\xi)$:

(15.3) $$g_{3/2}(\xi) \equiv \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty dx \, \frac{x^{1/2}}{\xi^{-1}\exp(x) - 1} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\xi^n}{n^{3/2}}$$

$g_{3/2}(\xi)$ ist monoton auf [0,1], $g_{3/2}(1) \approx 2.61$



Bose-Einstein-Kondensation in einem Kasten mit Volumen V:

Normalisierung für N Teilchen: $N = \bar{n}_0 + g_{3/2}(\xi)\,\frac{V}{\Lambda^3}$, $\bar{n}_0 = \frac{1}{\xi^{-1}-1} = \frac{\xi}{1-\xi}$ (15.4)

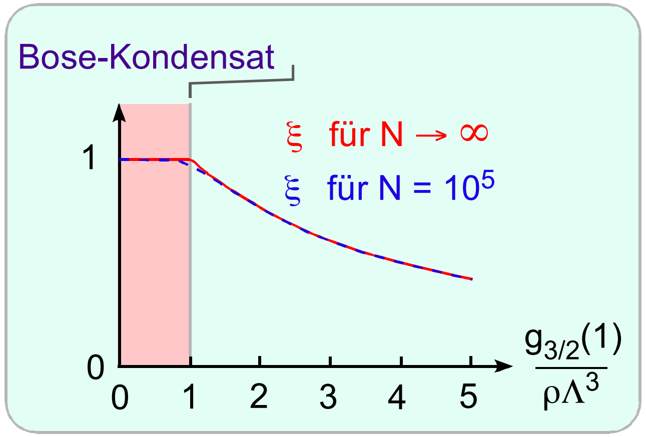
(15.1, 15.2)

Kritische Teilchenzahl N_c : $N_c \equiv g_{3/2}(1)\,\frac{V}{\Lambda_c^3}$, $\Lambda_c \equiv \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_BT_c}\right)^{1/2} \Leftrightarrow \rho_c\Lambda_c^3 = g_{3/2}(1) \approx 2.61$

$\rho \equiv N/V$ Dichte, $\rho\Lambda^3$ Phasenraum-Dichte

Kritische Temperatur T_c bzw. Λ_c : $k_BT_c \equiv \frac{2\pi\hbar^2}{m}\left(\frac{\rho_c}{g_{3/2}(1)}\right)^{2/3}$ (15.5)

(BSP: Λ-Punkt ^{4}He: $T_c = 2.177$ K, ^{87}Rb bei $\rho_c = 10^{14}$ cm^{-3} $\Rightarrow T_c = 400$ nK)



Berechnung des chemisches Potentials $\mu(T,V,N)$:

Mit (15.4) folgt $1 = \frac{1}{N}\,\frac{\xi}{1-\xi} + \frac{1}{\rho\Lambda^3}\,g_{3/2}(\xi) \Rightarrow \xi = \xi(T,V,N)$

Thermodynamischer Limes: $V, N \to \infty$ so, dass $\rho\Lambda^3$ konstant:

$$\Rightarrow \quad \xi(T,V,N) = \begin{cases} g_{3/2}^{-1}(\rho\Lambda^3) & \text{falls } \xi < 1 \text{ bzw. } \rho\Lambda^3 < g_{3/2}(1) \\ 1 & \text{falls } \rho\Lambda^3 > g_{3/2}(1) \text{ i.e. für Bose-Kondensat} \end{cases} \qquad (15.6)$$

$$\mu(T,V,N) = k_BT\,\ln(\,\xi(T,V,N)\,)$$

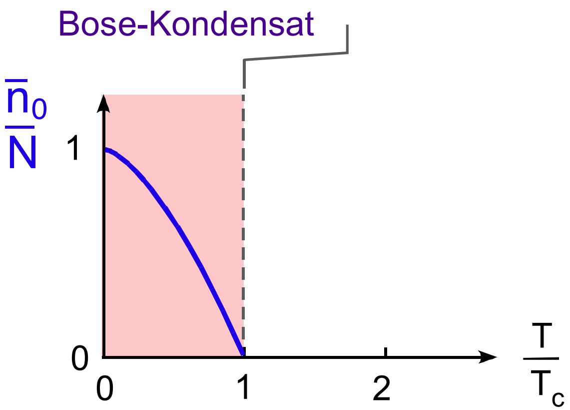
Besetzung des Grundzustands:

Mit (15.4) folgt $\frac{\bar{n}_0}{N} = 1 - \frac{1}{\rho\Lambda^3}\, g_{3/2}(\xi)$

Einsetzen von (15.6) $\xi(T,V,N) = \begin{cases} g_{3/2}^{-1}(\rho\Lambda^3) & \text{falls} \quad \rho\Lambda^3 < g_{3/2}(1) \\ 1 \quad \text{falls} \quad \rho\Lambda^3 > g_{3/2}(1) & \end{cases}$

führt zu

$$\frac{\bar{n}_0}{N} = \begin{cases} 0 & \text{falls} \quad \rho\Lambda^3 < g_{3/2}(1) \\ 1 - \frac{g_{3/2}(1)}{\rho\Lambda^3} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} & \text{falls} \quad \rho\Lambda^3 > g_{3/2}(1) \end{cases} \qquad (15.7)$$



Innere Energie, Zustandsgleichung:

$$U = \sum_{i=0}^{\infty} \bar{n}_i \, \varepsilon_i \approx \int_0^\infty d\varepsilon \, \frac{g(\varepsilon)\,\varepsilon}{\xi^{-1}\exp(\varepsilon/k_BT) - 1} \overset{g(\varepsilon)}{=} \frac{(2m)^{3/2} V}{4\hbar^3 \pi^2} \int_0^\infty d\varepsilon \, \frac{\varepsilon^{3/2}}{\xi^{-1}\exp(\varepsilon/k_BT) - 1}$$

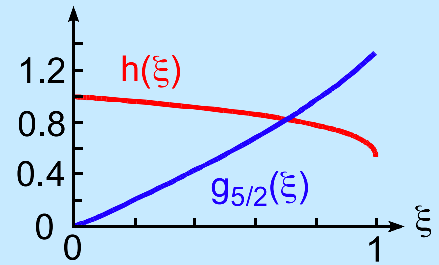
$$\underset{x = \varepsilon/k_BT}{=} \frac{V}{\Lambda^3} k_BT \, \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty dx \, \frac{x^{3/2}}{\xi^{-1}\exp(x) - 1} = \frac{3}{2} k_BT \, \frac{V}{\Lambda^3} \, g_{5/2}(\xi) \qquad (15.8)$$

$$g_{5/2}(\xi) \equiv \frac{4}{3\pi^{1/2}} \int_0^\infty dx \, \frac{x^{3/2}}{\xi^{-1}\exp(x) - 1} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\xi^n}{n^{5/2}}$$

monoton auf [0,1], $g_{5/2}(1) \approx 1.34$

$$h(\xi) \equiv \frac{g_{5/2}(\xi)}{g_{3/2}(\xi)} \qquad h(\xi) = 1 - \frac{\xi}{2^{5/2}} + \ldots$$

$$0.513 \le h(\xi) \le 1$$



Für kleine Werte von ξ erhält man die Relationen für ein Boltzmann-Gas:

$$\frac{V}{\Lambda^3} \underset{(15.4)}{=} \frac{N - \bar{n}_0}{g_{3/2}(\xi)} \underset{(15.8)}{\Rightarrow} U = \frac{3}{2} k_BT \, (N - \bar{n}_0) \, h(\xi) = \frac{3}{2} k_BT \, (N - \bar{n}_0) \left(1 - \frac{\xi}{2^{5/2}} + \ldots\right) \qquad (15.9)$$

$$pV \underset{(13.14b)}{=} \frac{2}{3} U \underset{(15.8)}{=} k_BT \, \frac{V}{\Lambda^3} \, g_{5/2}(\xi) \underset{(15.4)}{=} k_BT \, (N - \bar{n}_0) \, h(\xi) = k_BT \, (N - \bar{n}_0) \left(1 - \frac{\xi}{2^{5/2}} + \ldots\right) \qquad (15.10)$$

Spezifische Wärme: (Herleitung)

$$\frac{C_V}{N} \equiv \frac{1}{N}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} \underset{(15.8)}{=} \frac{d}{dT}\left(\frac{3}{2}\, k_B T\, \frac{1}{\rho\Lambda^3}\, g_{5/2}(\,\xi(T,V,N)\,)\right)$$

$$= \frac{3}{2}\, k_B\, \frac{d}{dT}\left(\frac{T}{\rho\Lambda^3}\right) g_{5/2}(\,\xi(T,V,N)\,) \;+\; \frac{3}{2}\,\frac{k_B T}{\rho\Lambda^3}\,\frac{d}{dT}\, g_{5/2}(\,\xi(T,V,N)\,)$$

$$= \frac{15}{4}\, k_B\, \frac{1}{\rho\Lambda^3}\, g_{5/2}(\,\xi(T,V,N)\,) \;+\; \frac{3}{2}\,\frac{k_B T}{\rho\Lambda^3}\,\frac{d}{d\xi}\, g_{5/2}(\,\xi(T,V,N)\,)\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{V,N} \qquad (15.11)$$

$$\frac{d}{d\xi}\, g_{3/2}(\,\xi(T,V,N)\,) = \frac{d}{d\xi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\xi^n}{n^{3/2}} = \xi^{-1}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\xi^n}{n^{1/2}} = \xi^{-1}\, g_{1/2}(\,\xi(T,V,N)\,)$$

$$\frac{d}{d\xi}\, g_{5/2}(\,\xi(T,V,N)\,) = \frac{d}{d\xi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\xi^n}{n^{5/2}} = \xi^{-1}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\xi^n}{n^{3/2}} = \xi^{-1}\, g_{3/2}(\,\xi(T,V,N)\,) \qquad (15.12)$$

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{V,N} \overset{\xi<1}{\underset{(15.6)}{=}} \frac{d}{dy}\, g_{3/2}^{-1}(\rho\Lambda^3)\,\frac{d}{dT}(\rho\Lambda^3) = \frac{\frac{d}{dT}(\rho\Lambda^3)}{\frac{d}{d\xi}\, g_{3/2}(\,\xi)} = -\,\frac{3}{2}\,\frac{\rho\Lambda^3}{T}\,\frac{\xi}{g_{1/2}(\xi)}$$

gilt auch für $\xi=1$ wegen $g_{1/2}(1) = \infty$

$$\Rightarrow \quad \frac{C_V}{N} = \frac{15}{4} k_B \frac{1}{\rho\Lambda^3} g_{5/2}(\xi) - \frac{9}{4} k_B \frac{g_{3/2}(\xi)}{g_{1/2}(\xi)} \qquad (15.13)$$

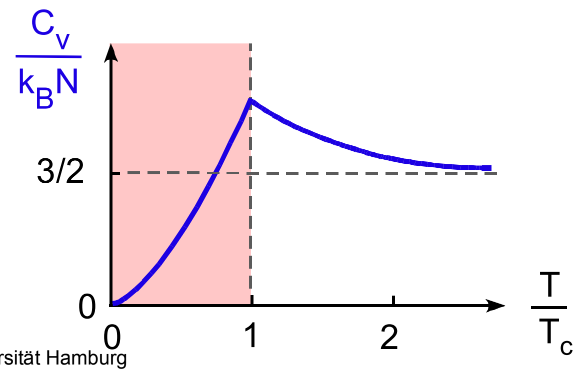
$$\xi(T,V,N) \underset{(15.6)}{=} \begin{cases} g_{3/2}^{-1}(\rho\Lambda^3) & \text{falls } T > T_c \\ 1 & \text{falls } T < T_c \end{cases} \qquad \rho\Lambda^3 = \frac{N}{V}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_BT}\right)^{3/2}$$

Grenzfälle:

$$T > T_c \Rightarrow \rho\Lambda^3 = g_{3/2}(\xi) \Rightarrow \frac{C_V}{k_BN} \underset{(15.13)}{=} \frac{15}{4}\frac{g_{5/2}(\xi)}{g_{3/2}(\xi)} - \frac{9}{4}\frac{g_{3/2}(\xi)}{g_{1/2}(\xi)}$$

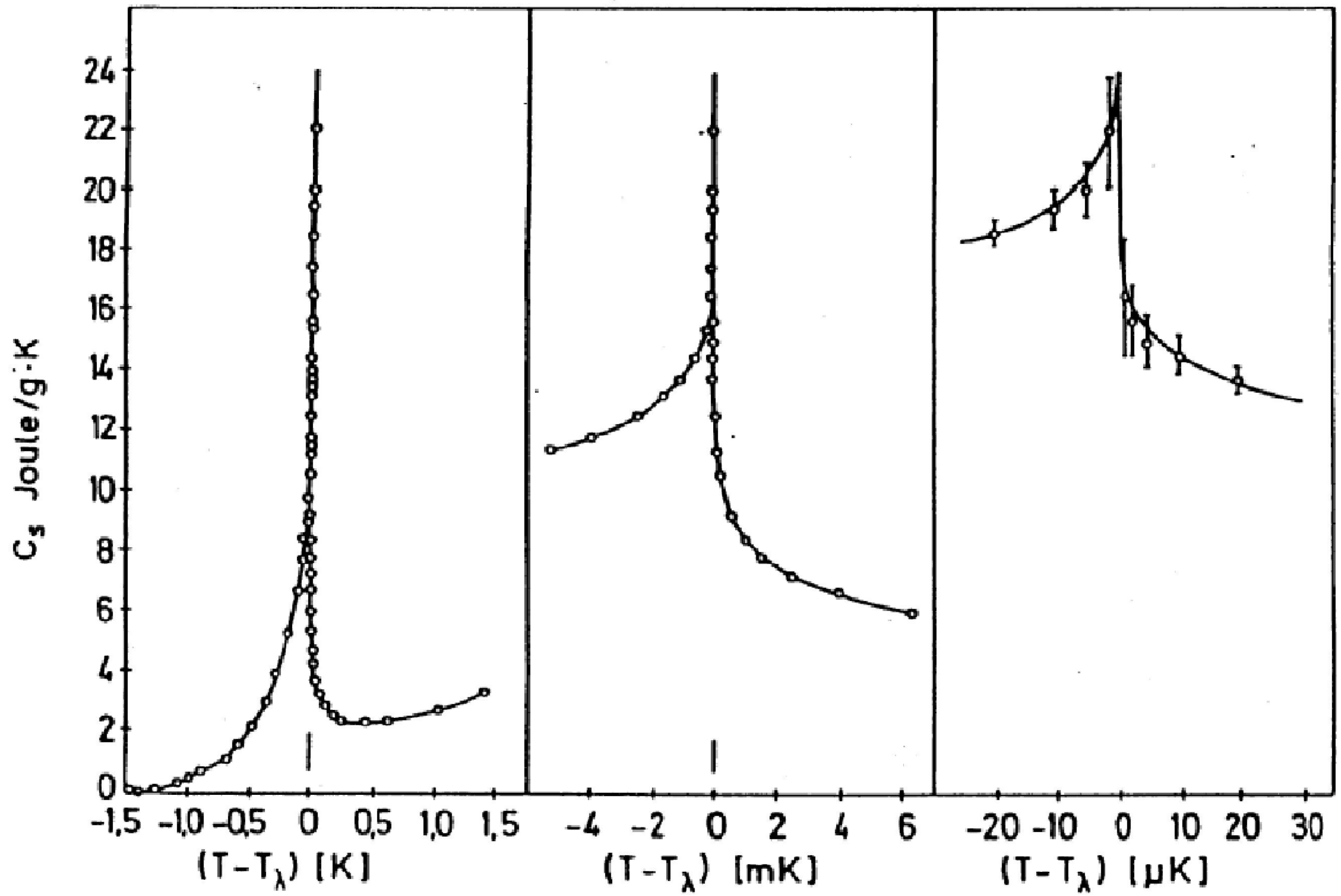
$$T < T_c \Rightarrow 1 = \xi,\ g_{1/2}(1) = \infty \Rightarrow \frac{C_V}{k_BN} \underset{(15.13)}{=} \frac{15}{4}\frac{g_{5/2}(1)}{\rho\Lambda^3} \underset{(15.5)}{=} \frac{15}{4}\frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)}\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$

$$T \to \infty \Rightarrow \rho\Lambda^3 \to 0 \Rightarrow \xi = g_{3/2}^{-1}(\rho\Lambda^3) \to 0 \Rightarrow \frac{C_V}{k_BN} = \frac{15}{4} - \frac{9}{4} = \frac{3}{2}$$



vergl. klassisches ideales Gas

$$\frac{C_V}{k_BN} = 3/2$$



Λ-Punkt von ^{4}He

Nützliche Darstellung von $g^{\pm}_{n+1/2}(\xi)$, n =0,1,... :

für $n \in \{1,2,\dots\}$ sei $(n-1/2)! \equiv (n-1/2)(n-3/2)\cdots 1/2\,, \quad (-1/2)! \equiv 1$

für $n \in \{0,1,\dots\}$:

$$g^{\pm}_{n+1/2}(\xi) \equiv \frac{1}{(n-1/2)!}\frac{1}{\pi^{1/2}}\int_0^\infty dx\,\frac{x^{(n-1/2)}}{\xi^{-1}\exp(x)\pm 1} \overset{\xi\,\equiv\,e^{-\alpha}}{=} \frac{1}{(n-1/2)!}\frac{1}{\pi^{1/2}}\int_0^\infty dx\,\frac{x^{(n-1/2)}\,e^{-(x+\alpha)}}{1\pm e^{-(x+\alpha)}}$$

geometrische Reihe $\sum_{\nu=0}^{\infty}(\mp q)^\nu = \frac{1}{1\pm q}$ mit $q = e^{-(x+\alpha)}$

$$= \frac{1}{(n-1/2)!}\frac{1}{\pi^{1/2}}\int_0^\infty dx\;x^{(n-1/2)}\sum_{\nu=1}^{\infty}(\mp 1)^{(\nu-1)}e^{-\nu(x+\alpha)} = \frac{1}{(n-1/2)!}\frac{1}{\pi^{1/2}}\sum_{\nu=1}^{\infty}(\mp 1)^{(\nu-1)}\xi^\nu\int_0^\infty dx\;x^{(n-1/2)}\,e^{-\nu x}$$

n -fache partielle Integration

$$= \frac{1}{(n-1/2)!}\frac{1}{\pi^{1/2}}\sum_{\nu=1}^{\infty}(\mp 1)^{(\nu-1)}\xi^\nu\int_0^\infty dx\,(n-1/2)!\;x^{-1/2}\,\frac{e^{-\nu x}}{\nu^n} = \frac{1}{\pi^{1/2}}\sum_{\nu=1}^{\infty}(\mp 1)^{(\nu-1)}\xi^\nu\int_0^\infty dx\;x^{-1/2}\,\frac{e^{-\nu x}}{\nu^n}$$

Variablentransformation $z = \nu x$ Variablentransformation $y^2 = z$

$$= \sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{(\mp 1)^{(\nu-1)}\xi^\nu}{\nu^{(n+1/2)}}\frac{1}{\pi^{1/2}}\int_0^\infty dz\;z^{-1/2}\,e^{-z} = \sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{(\mp 1)^{(\nu-1)}\xi^\nu}{\nu^{(n+1/2)}}\underbrace{\frac{2}{\pi^{1/2}}\int_0^\infty dy\;e^{-y^2}}_{=1} = \sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{(\mp 1)^{(\nu-1)}\xi^\nu}{\nu^{(n+1/2)}}$$

Nützliche Darstellung von $g^{\pm}_n(\xi)$, $n = 1,2\ldots$:

$$g^{\pm}_n(\xi) \equiv \frac{1}{(n-1)!}\int_0^\infty dx\,\frac{x^{(n-1)}}{\xi^{-1}\exp(x)\pm 1} \overset{\xi\,\equiv\, e^{-\alpha}}{=} \frac{1}{(n-1)!}\int_0^\infty dx\,\frac{x^{(n-1)}\,e^{-(x+\alpha)}}{1\pm e^{-(x+\alpha)}}$$

geometrische Reihe

$$= \frac{1}{(n-1)!}\int_0^\infty dx\;x^{(n-1)}\sum_{\nu=1}^{\infty}(\mp 1)^{(\nu-1)}e^{-\nu(x+\alpha)} = \frac{1}{(n-1)!}\sum_{\nu=1}^{\infty}(\mp 1)^{(\nu-1)}\,\xi^{\nu}\int_0^\infty dx\;x^{(n-1)}\;e^{-\nu x}$$

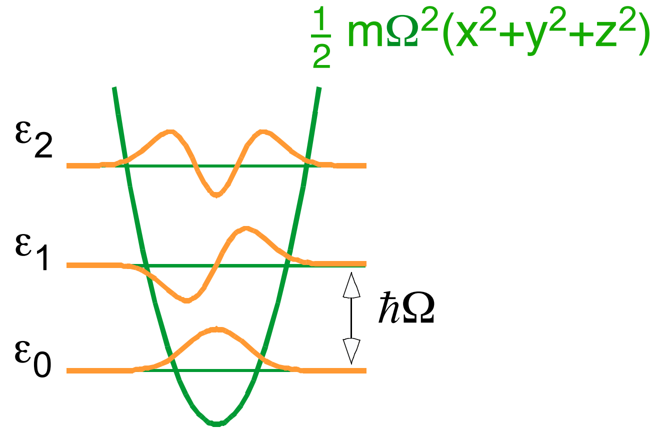
(n-1) -fache partielle Integration

Variablentransformation $z = \nu x$

$$= \frac{1}{(n-1)!}\sum_{\nu=1}^{\infty}(\mp 1)^{(\nu-1)}\,\xi^{\nu}\int_0^\infty dx\;(n-1)!\,\frac{e^{-\nu x}}{\nu^{(n-1)}} = \sum_{\nu=1}^{\infty}(\mp 1)^{(\nu-1)}\,\xi^{\nu}\int_0^\infty dx\,\frac{e^{-\nu x}}{\nu^{(n-1)}}$$

$$= \sum_{\nu=1}^{\infty}(\mp 1)^{(\nu-1)}\frac{\xi^{\nu}}{\nu^{n}}\underbrace{\int_0^\infty dz\;e^{-z}}_{=\,1} = \sum_{\nu=1}^{\infty}(\mp 1)^{(\nu-1)}\frac{\xi^{\nu}}{\nu^{n}}$$

BSP2: N Bosonen in einem 3D harmonischen Potential



Zustände: $|i_x,i_y,i_z\rangle$, $i_x,i_y,i_z = 0,1,2,....$

Energiewerte: $\varepsilon_i = i\,\hbar\Omega$, $i = (i_x+i_y+i_z) = 0,1,...$

Enartungsgrade: $g_i = \frac{1}{2}(i+1)(i+2) \approx \frac{1}{2} i^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon_i}{\hbar\Omega}\right)^2$

Zustandsdichte: $g(\varepsilon) = \dfrac{g_i}{\hbar\Omega} = \dfrac{\varepsilon^2}{2\,(\hbar\Omega)^3}$ (15.14)

$$G(\xi) = \int_0^\infty d\varepsilon \frac{g(\varepsilon)}{\xi^{-1}\exp(\varepsilon/k_BT) - 1} \overset{x\,=\,\varepsilon/k_BT}{=} \left(\frac{k_BT}{\hbar\Omega}\right)^3 \frac{1}{2}\int_0^\infty dx \frac{x^2}{\xi^{-1}\exp(x) - 1}$$

$$g_3(\xi) \equiv \frac{1}{2}\int_0^\infty dx \frac{x^2}{\xi^{-1}\exp(x) - 1} = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{\xi^n}{n^3}$$ monoton auf [0,1] mit $g_3(1) \approx 1.202$

Normalisierung auf N Teilchen: $N = \bar{n}_0 + \left(\frac{k_BT}{\hbar\Omega}\right)^3 g_3(\xi) \quad \Rightarrow$ (15.15)

Bose-Einstein-Kondensation: $N_c \equiv \left(\frac{k_BT_c}{\hbar\Omega}\right)^3 g_3(1)$ bzw. $\Theta_c = g_3(1)$, $\Theta_c \equiv N_c \left(\frac{\hbar\Omega}{k_BT_c}\right)^3$

Θ Phasenraum-Dichte

Kritische Temperatur T_c : $k_BT_c \equiv (N_c / g_3(1))^{1/3}\,\hbar\Omega$

(vergl. Boltzmann: $k_BT_c = \hbar\Omega$)

Chemisches Potential $\mu(T,\Omega,N)$:

Mit (15.15) folgt $$1 = \frac{1}{N}\frac{\xi}{1-\xi} + \frac{1}{\Theta}\, g_3(\xi) \quad \Rightarrow \quad \xi = \xi\,(T,\Omega,N) \tag{15.16}$$

Thermodynamischer Limes: $N \to \infty$ so, dass Θ konstant:

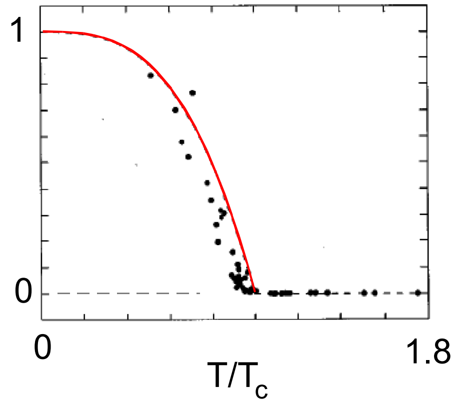
$$\Rightarrow \quad \xi(T,\Omega,N) = \begin{cases} g_3^{-1}(\Theta) & \text{falls } \Theta < g_3(1) \\ 1 & \text{falls } \Theta > g_3(1) \end{cases} \tag{15.17}$$

$$\mu(T,\Omega,N) = k_B T \,\ln(\,\xi(T,\Omega,N)\,)$$

$$\frac{\bar{n}_0}{N} = \begin{cases} 0 & \text{falls } \Theta < g_3(1) \\ 1 - \dfrac{g_3(1)}{\Theta} = 1 - \left(\dfrac{T}{T_c}\right)^3 & \text{falls } \Theta > g_3(1) \end{cases} \tag{15.18}$$

Bose-Einstein-Kondensat aus Rubidiumatomen

J. Ensher et al. Phys. Rev. Lett. 77, 4984 (1996)



Innere Energie, Zustandsgleichung:

(Herleitung)

$$U = \sum_{i=0}^{\infty} \bar{n}_i \, \varepsilon_i \approx \int_0^\infty d\varepsilon \, \frac{g(\varepsilon)\,\varepsilon}{\xi^{-1}\exp(\varepsilon/k_BT)-1} \underset{(15.14)}{=} \frac{1}{2(\hbar\Omega)^3} \int_0^\infty d\varepsilon \, \frac{\varepsilon^3}{\xi^{-1}\exp(\varepsilon/k_BT)-1}$$

$$= \frac{N}{\Theta} k_BT \, \frac{1}{2} \int_0^\infty dx \, \frac{x^3}{\xi^{-1}\exp(x)-1} = 3\,k_BT \, \frac{N}{\Theta} \, g_4(\xi) \qquad (15.19)$$

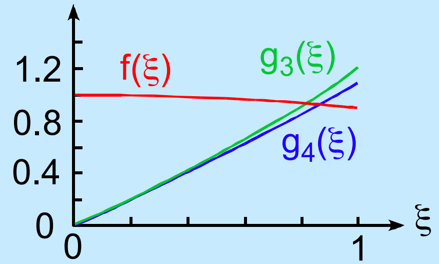
$$g_4(\xi) \equiv \frac{1}{6} \int_0^\infty dx \, \frac{x^3}{\xi^{-1}\exp(x)-1} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\xi^n}{n^4}$$

monoton auf [0,1] mit $g_4(1) \approx 1.082$

$$f(\xi) \equiv \frac{g_4(\xi)}{g_3(\xi)}$$

$$f(\xi) = 1 - \frac{\xi}{16} + \ldots$$

$$0.9004 \le f(\xi) \le 1$$



Für kleine Werte von ξ erhält man den Ausdruck für ein klassisches Boltzmann-Gas:

$$\frac{N}{\Theta} \underset{(15.16)}{=} \frac{N-\bar{n}_0}{g_3(\xi)} \underset{(15.19)}{\Rightarrow} U = 3\,k_BT\,(N-\bar{n}_0)\,f(\xi) = 3\,k_BT\,(N-\bar{n}_0)\left(1-\frac{\xi}{16}+\ldots\right) \qquad (15.20)$$

Spezifische Wärme:

(Herleitung $\cancel{P}$)

$$\frac{C_\Omega}{N} \equiv \frac{1}{N}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\Omega,N} \underset{(15.8)}{=} \frac{d}{dT}\left(3\,k_B T\,\frac{1}{\Theta}\;g_4(\,\xi(T,\Omega,N)\,)\right)$$

$$= 3k_B\,\frac{d}{dT}\left(\frac{T}{\Theta}\right) g_4(\,\xi(T,\Omega,N)\,) + 3k_B\,\frac{T}{\Theta}\,\frac{d}{d\xi}\,g_4(\,\xi(T,\Omega,N)\,)\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= 12k_B\,\frac{1}{\Theta}\;g_4(\,\xi(T,\Omega,N)\,) - 9k_B\,\frac{g_3(\,\xi(T,\Omega,N)\,)}{g_2(\,\xi(T,\Omega,N)\,)}$$

$$\frac{d}{d\xi}\,g_4(\,\xi(T,\Omega,N)\,) = \frac{d}{d\xi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\xi^n}{n^4} = \xi^{-1}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\xi^n}{n^3} = \xi^{-1}\,g_3(\,\xi(T,\Omega,N)\,)$$

$$\frac{d}{d\xi}\,g_3(\,\xi(T,\Omega,N)\,) = \frac{d}{d\xi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\xi^n}{n^3} = \xi^{-1}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\xi^n}{n^2} = \xi^{-1}\,g_2(\,\xi(T,\Omega,N)\,)$$

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{\Omega,N} = \frac{d}{d\Theta}\,g_3^{-1}(\Theta)\,\frac{d\Theta}{dT} = \frac{\dfrac{d\Theta}{dT}}{\dfrac{d}{d\xi}\,g_3(\xi)} = -\,3\,\frac{\xi\,\Theta}{T\,g_2(\xi)}$$

gilt auch für $\xi=1$ wegen $g_2(1) = \infty$

$$\Rightarrow \qquad \frac{C_\Omega}{N} = 12k_B \frac{g_4(\xi)}{\Theta} - 9k_B \frac{g_3(\xi)}{g_2(\xi)} \qquad (15.21)$$

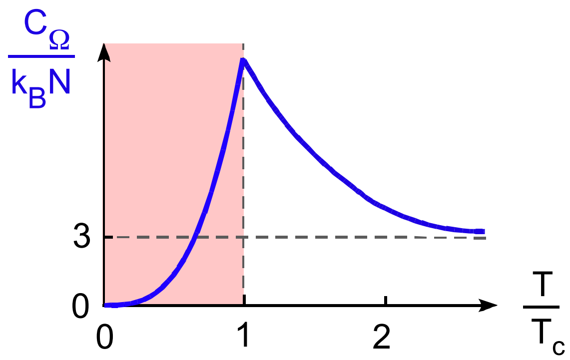
$$\xi(T,\Omega,N) \underset{(15.17)}{=} \begin{cases} g_3^{-1}(\Theta) & \text{falls } \Theta < g_3(1) \\ 1 & \text{falls } \Theta > g_3(1) \end{cases}$$

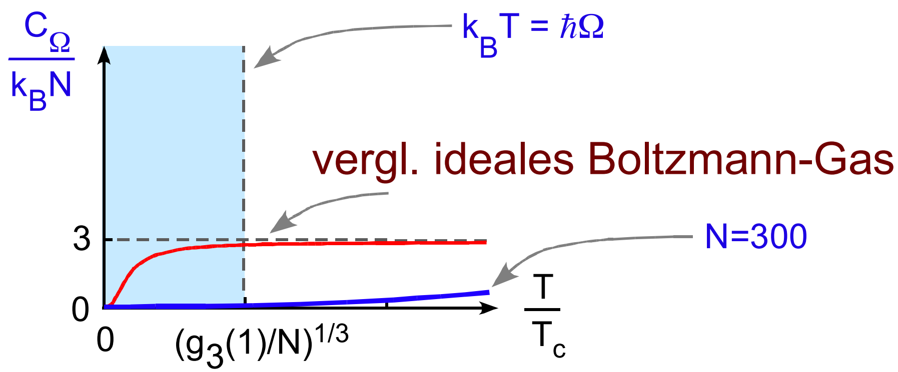
Grenzfälle:

$$T > T_c \;\Rightarrow\; \Theta = g_3(\xi) \;\Rightarrow\; \frac{C_\Omega}{k_B N} = 12\frac{g_4(\xi)}{g_3(\xi)} - 9\frac{g_3(\xi)}{g_2(\xi)}$$

$$T < T_c \;\Rightarrow\; 1 = \xi,\; g_2(1) = \infty \;\Rightarrow\; \frac{C_\Omega}{k_B N} = 12\frac{g_4(1)}{\Theta} = 12\frac{g_4(1)}{g_3(1)}\left(\frac{T}{T_c}\right)^3 \qquad (15.22)$$

$$T \to \infty \;\Rightarrow\; \Theta \to 0 \;\Rightarrow\; \xi = g_3^{-1}(\Theta) \to 0 \;\Rightarrow\; \frac{C_\Omega}{k_B N} = 12 - 9 = 3$$





Kanonisches Ensemble:

Mittlere Teilchenzahl nicht erhalten $\Rightarrow$ Nebenbedingung (G3) entfällt, i.e. $\mu = 0$ in Gleichung (14.1)

$$\Rightarrow \quad \boxed{P_{\vec{n}} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_{\vec{n}}}{k_B T}\right) \quad \text{mit} \quad Z = \sum_{\vec{n}} \exp\left(-\frac{E_{\vec{n}}}{k_B T}\right)} \qquad (15.23)$$

Mittlere Besetzung des Einteilchenzustands mit Energie ε_i :

(Herleitung P)

$$\bar{n}_i \equiv \sum_{n_0, n_1, \ldots} n_i \; P[n_0, n_1, \ldots] = \frac{\sum_{n_0, n_1, \ldots} n_i \exp\left(-\frac{E_{\vec{n}}}{k_B T}\right)}{\sum_{n_0, n_1, \ldots} \exp\left(-\frac{E_{\vec{n}}}{k_B T}\right)}$$

$$\boxed{E_{\vec{n}} = \sum_{i=0}^{\infty} n_i \, \varepsilon_i} \qquad \boxed{A_i \equiv \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)}$$

$$= \frac{\sum_{n_0, n_1, \ldots} n_i \exp\left(-\frac{n_0 \varepsilon_0}{k_B T}\right) \cdots \exp\left(-\frac{n_i \varepsilon_i}{k_B T}\right) \cdots}{\sum_{n_0, n_1, \ldots} \exp\left(-\frac{n_0 \varepsilon_0}{k_B T}\right) \cdots \exp\left(-\frac{n_i \varepsilon_i}{k_B T}\right) \cdots} = \frac{\sum_{n_0, n_1, \ldots} n_i \; A_0^{n_0} \cdots A_i^{n_i} \cdots}{\sum_{n_0, n_1, \ldots} A_0^{n_0} \cdots A_i^{n_i} \cdots}$$

$$= \frac{\sum_{n_0, n_1, \ldots} n_i \; A_0^{n_0} \cdots A_i^{n_i} \cdots}{\sum_{n_0, n_1, \ldots} A_0^{n_0} \cdots A_i^{n_i} \cdots} = \frac{\left(\sum_{n_0} A_0^{n_0}\right) \cdots \left(\sum_{n_i} n_i A_i^{n_i}\right) \cdots}{\left(\sum_{n_0} A_0^{n_0}\right) \cdots \left(\sum_{n_i} A_i^{n_i}\right) \cdots} = \frac{\sum_{n_i} n_i A_i^{n_i}}{\sum_{n_i} A_i^{n_i}}$$

$$= \frac{\sum_{n_i} A_i \frac{\partial}{\partial A_i} A_i^{n_i}}{\sum_{n_i} A_i^{n_i}} = \frac{A_i \frac{\partial}{\partial A_i} \sum_{n_i} A_i^{n_i}}{\sum_{n_i} A_i^{n_i}} = \frac{A_i \frac{\partial}{\partial A_i} \frac{1}{1-A_i}}{\frac{1}{1-A_i}} = \frac{1}{A_i^{-1} - 1} = \frac{1}{e^{\varepsilon_i/k_B T} - 1} \qquad (15.24)$$

BSP: Photonengas (thermische Photonen)

Mittlere Photonenzahl bei der Frequenz $\omega \equiv \varepsilon / \hbar$: $\quad \bar{n}(\omega) = \dfrac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$

Spektrale Energiedichte (Plancks Strahlungsformel):

$$\frac{1}{V}\frac{dE}{d\omega} = \frac{1}{V}\frac{d\rho}{d\omega} \; \bar{n}(\omega) \; \hbar\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{1}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)} \hbar\omega \qquad (15.25)$$

spektrale Modendichte

mittlere Anzahl von Photonen pro Mode

Energie pro Photon

Debye-Modell der spezifischen Wärme eines Festkörpers:

Peter Debye
(1884 - 1966)
Nobelpreis 1936

Die Atome eines Festkörpers sind durch starke elektrische Kräfte verbunden. Deshalb muss die Wärmebewegung eines Festkörpers durch kollektive Schwingungen des ganzen Gitters beschrieben werden (Schallwellen). Die Quantisierung dieser Schallwellen führt (analog zu den Photonen) zum Begriff der Phononen.

Modendichte der Phononen in einem Kasten mit Volumen V:

Wie viele Phononen gibt es pro Frequenzintervall? Analoge Überlegung wie für thermische Photonen (Skript Teil1) führt zu

$$\frac{1}{V}\frac{dg}{d\omega} = \frac{\omega^2}{2\pi^2 c^3}$$

spektrale Modendichte, c = Schallgeschwindigkeit

transversale und longitudinale Moden:
Es gibt zwei verschiedene Klassen transveraler Phononen (2 Polarisationen) und eine Klasse longitudinaler Phononen jeweils mit verschiedener Schallgeschwindigkeit c_l bzw. c_t

$$\frac{1}{V}\frac{dg}{d\omega} = 2\,\frac{1}{V}\frac{dg_t}{d\omega} + \frac{1}{V}\frac{dg_l}{d\omega} = \frac{\omega^2}{2\pi^2}\left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3}\right)$$

Schallgeschwindigkeiten c_l bzw. c_t für longitudinale bzw. transversale Wellen

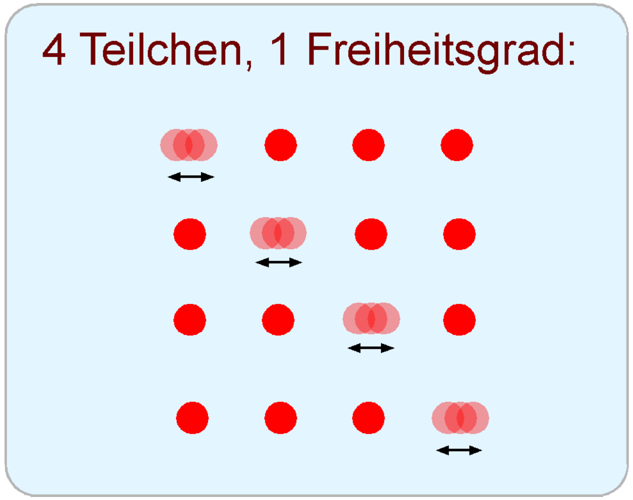
Die maximale Anzahl kollektiver Schwingungen von N Teilchen mit je 3 Freiheitsgraden ist 3N:

$$\Rightarrow \quad \frac{3N}{V} = \int_0^{\omega_D} d\omega \, \frac{1}{V} \frac{dg}{d\omega} = \frac{\omega_D^{\,3}}{6\pi^2} \left(\frac{1}{c_l^{\,3}} + \frac{2}{c_t^{\,3}} \right)$$

$\rho = N/V$ = Teilchendichte

$$\Rightarrow \quad \omega_D^{\,3} = 18\pi^2 \rho \left(\frac{1}{c_l^{\,3}} + \frac{2}{c_t^{\,3}} \right)^{-1} \quad \Rightarrow \quad \frac{dg}{d\omega} = \frac{9N\,\omega^2}{\omega_D^{\,3}}$$

Debye-Grenzfrequenz



Phononen gehorchen Bose-Statistik analog zu Photonen:

Innere Energie:

$$U = \int_0^{\omega_D} d\omega \, \frac{9N\,\omega^2}{\omega_D^{\,3}} \, \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

spez. Wärme/Teilchen:

$$\frac{C_v}{N} = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \int_0^{\omega_{db}} d\omega \, \frac{9\omega^2}{\omega_D^{\,3}} \, \frac{\frac{(\hbar\omega)^2}{k_B T^2} \, e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2}$$

$$= \int_0^{\omega_D} d\omega \; \frac{9\hbar^2\omega^4}{\omega_D^3 k_B T^2} \; \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} = 9k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} dx \; \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \qquad (15.26)$$

$$\theta_D \equiv \hbar\omega_D/k_B = \text{Debye-Temperatur} = \hbar/k_B \; \frac{(18\pi^2 \rho)^{1/3}}{\left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}\right)^{1/3}}$$

(Herleitung P)

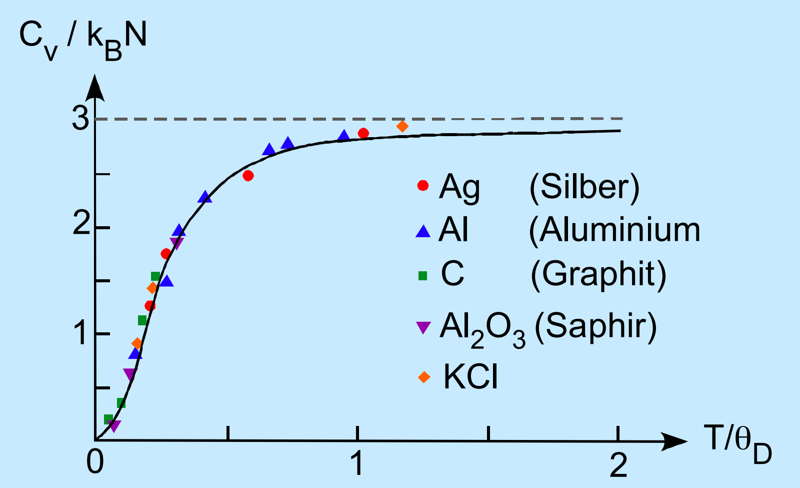
	Cs	Pb	Cd	Ag	Cu	Al	Fe	Be	C*
θ_D[K]	38	88	168	215	315	398	453	1440	2230

Gesetz von Dulong/Petit: $\theta_D \ll T$

$$\frac{C_v}{N} \approx 9k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} dx \; x^2 = 3k_B$$

Verhalten bei niedrigen Temperaturen: $T \ll \theta_D$

$$\frac{C_v}{N} \approx 9k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\infty} dx \; \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} = 9k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \frac{\pi^4}{15}$$



16. Fermi-Systeme

Fermi-Systeme

Fermi-Dirac-Verteilung: $\bar{n}_i = \dfrac{g_i}{\exp\left(\dfrac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}\right) + 1}$

ε_i, $i = 0,1,2....$ Einteilchen-Energien

g_i, $i = 0,1,2....$ Entartungsgrade (39)

$\mu \in]-\infty,\infty[$ chemisches Potential

$\xi = \exp(\mu/k_BT) \in [0, \infty[$ Fugazität

T = Temperatur

Fluktuationen: $\Delta n_i^2 \underset{(24)}{=} \langle n_i \rangle \left(1 - g_i^{-1} \langle n_i \rangle\right)$

Für die Zustände mit $\varepsilon_i << \mu$ folgt $\langle n_i \rangle \to g_i$, $\Delta n_i \to 0$

Normierung für N Teilchen:

$$N = \sum_{i=0}^{\infty} \bar{n}_i \quad \Rightarrow \quad \mu(N,T)$$

Notationen:

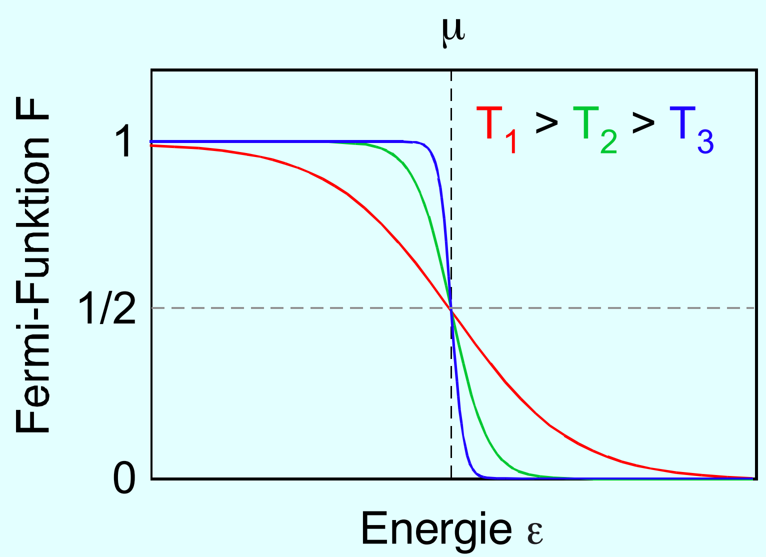
$F(\varepsilon,\mu,T) \equiv \dfrac{1}{\exp\left(\dfrac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1}$ Fermi-Funktion

$\varepsilon_F(N) \equiv \mu(T=0, N)$ Fermi-Energie

$\{Z_i: E(Z_i) \leq \varepsilon_F\}$ Fermi-Kugel

$\{Z_i: E(Z_i) = \varepsilon_F\}$ Fermi-Fläche

für konstantes chemisches Potential μ



Fermi-Gas in einem Kasten mit Volumen V:

Spin-Entartung

Normalisierung:

$$N = \sum_{i=0}^{\infty} \bar{n}_i \approx \int_0^\infty d\varepsilon \frac{g(\varepsilon)}{\xi^{-1}\exp(\varepsilon/k_B T) + 1} = \frac{(2m)^{3/2} V}{4\hbar^3 \pi^2} (2s+1) \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{1/2}}{\xi^{-1}\exp(\varepsilon/k_B T) + 1}$$

$$= \frac{V}{\Lambda^3}(2s+1) \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{\xi^{-1}\exp(x) + 1} = (2s+1)\frac{V}{\Lambda^3} f_{3/2}(\xi) \qquad \Lambda \equiv \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m k_B T}\right)^{1/2} \quad (40a)$$

Thermische deBroglie Wellenlänge

Chemisches Potential: mit Invertierung von Gl. (40a) folgt

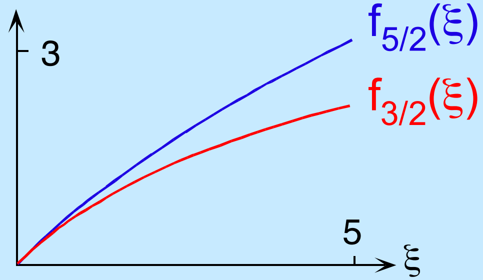
$$\mu(T, \rho) = k_B T \ln(f_{3/2}^{-1}(\Theta)), \qquad \Theta \equiv \rho\Lambda^3/(2s+1) \text{ Phasenraumdichte}$$

$$\rho \equiv N/V \text{ Teilchendichte}$$

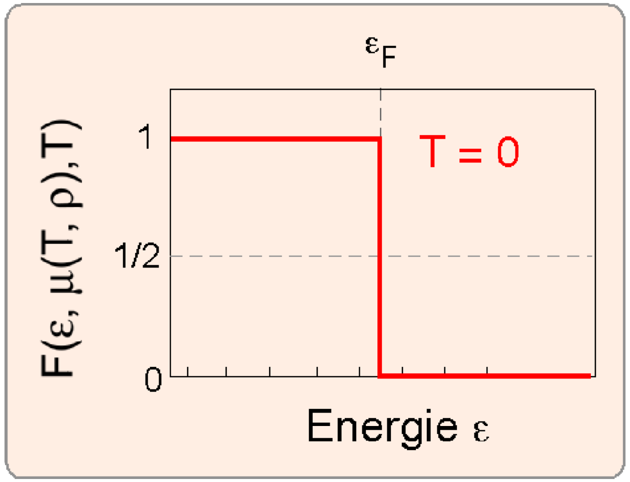
Die Funktionen $f_{3/2}(\xi)$, $f_{5/2}(\xi)$:

$$f_{3/2}(\xi) = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\xi)^n}{n^{3/2}}, \quad f_{5/2}(\xi) = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\xi)^n}{n^{5/2}} \quad (40b)$$

$f_{3/2}(\xi)$, $f_{5/2}(\xi)$ sind monoton steigend auf $[0,\infty[$



Fermi-Energie im Kasten mit Volumen V:



Grenzfall $T \to 0$ bzw. $\xi \to \infty$:

$$\mu(T, \rho) \to \varepsilon_F(\rho) = \mu(T{=}0, \rho)$$

$$F(\varepsilon, \mu(T, \rho), T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu(T, \rho)}{k_B T}\right) + 1}$$

$$\to \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F(\rho)}{k_B T}\right) + 1} \to \chi_{[0,\, \varepsilon_F]}(\varepsilon)$$

charak. Funktion auf $[0, \varepsilon_F\,]$

$$N = \frac{(2m)^{3/2}\, V}{4\hbar^3 \pi^2} (2s+1) \int_0^\infty d\varepsilon\ \varepsilon^{1/2}\, F(\varepsilon, \mu(T, \rho), T) \underset{k_B T \to 0}{\approx} \frac{(2m)^{3/2}\, V}{4\hbar^3 \pi^2} (2s+1) \int_0^\infty d\varepsilon\ \varepsilon^{1/2}\ \chi_{[0,\, \varepsilon_F]}(\varepsilon)$$

$$= \frac{(2m)^{3/2}\, V}{4\hbar^3 \pi^2} (2s+1) \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\ \varepsilon^{1/2} = \frac{(2m)^{3/2}\, V}{4\hbar^3 \pi^2} (2s+1)\, \frac{2}{3}\ \varepsilon_F^{3/2}$$

$\Rightarrow\ \varepsilon_F = (2s+1)^{-2/3} (9/2)^{1/3}\, \hbar^2\, \pi^{4/3}\, \rho^{2/3} / m$ hängt nur von Teilchendichte ab (41)

Innere Energie:

$$U = \sum_{i=0}^{\infty} \bar{n}_i \varepsilon_i \approx \int_0^\infty d\varepsilon \frac{g(\varepsilon)\,\varepsilon}{\xi^{-1}\exp(\varepsilon/k_BT) + 1} = \frac{(2m)^{3/2}V}{4\hbar^3\pi^2}(2s+1)\int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{\xi^{-1}\exp(\varepsilon/k_BT) + 1}$$

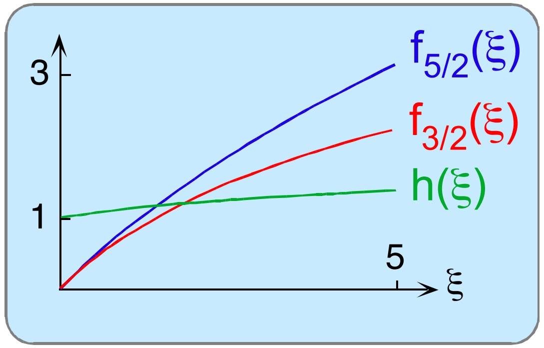
$$= \frac{3}{2}\frac{V}{\Lambda^3}k_BT\frac{4}{3\pi^{1/2}}(2s+1)\int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{\xi^{-1}\exp(x)+1} = \frac{3}{2}k_BT\,(2s+1)\frac{V}{\Lambda^3}f_{5/2}(\xi) \qquad (42a)$$

$$\frac{V}{\Lambda^3} \overset{(40a)}{=} \frac{N}{(2s+1)f_{3/2}(\xi)} \quad \Rightarrow$$

$$h(\xi) \equiv f_{5/2}(\xi)/f_{3/2}(\xi)$$

$$U = \frac{3}{2}Nk_BT\;h(\xi) = \frac{3}{2}Nk_BT\left(1+\frac{\xi}{2^{5/2}} - \ldots\right) \qquad (42b)$$

$$pV = \frac{2}{3}U = Nk_BT\;h(\xi) = Nk_BT\left(1+\frac{\xi}{2^{5/2}} - \ldots\right)$$



Im Grenzfall $k_BT \to \infty$ bzw. $\xi \to 0$ erhält man die Relationen für ein Boltzmann-Gas:

$$U = \frac{3}{2}Nk_BT\,, \quad pV = Nk_BT$$

Grenzfall $T \to 0$ bzw. $\xi \to \infty$:

$$\mu(T, \rho) \;\to\; \varepsilon_F = \mu(T=0, \rho)$$

$$F(\varepsilon, \mu(T,\rho), T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu(T,\rho)}{k_B T}\right) + 1} \;\to\; \chi_{[0,\, \varepsilon_F]}(\varepsilon)$$

$$U(T=0) = \sum_{i=0}^{\infty} \bar{n}_i\, \varepsilon_i = \frac{(2m)^{3/2}\, V}{4\hbar^3 \pi^2}\,(2s+1) \int_0^{\infty} d\varepsilon\;\; \varepsilon^{3/2}\, F(\varepsilon,\mu,T=0) = \frac{(2m)^{3/2}\, V}{4\hbar^3 \pi^2}\,(2s+1) \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\;\; \varepsilon^{3/2}$$

$$\underset{(41)}{=} \frac{3}{2} N\, \varepsilon_F^{-3/2} \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\;\; \varepsilon^{3/2} = \frac{3}{5} N\, \varepsilon_F \qquad (43)$$

$$p(T=0) = \frac{2}{3}\, U(T=0)\,/\,V = \frac{2}{5}\, \frac{N\, \varepsilon_F}{V} = \frac{1}{5}\, (6/(2s+1))^{2/3}\, \hbar^2\, \pi^{4/3}\;\; \rho^{5/3} / m$$

Pauli-Prinzip führt bei Fermi-Gasen zu endlichem Druck bei T=0: Quantendruck bzw. Nullpunktsdruck

Näherung für tiefe Temperaturen

für $k_BT \ll \varepsilon_F$ hat die Fermi-Verteilung nahezu Kastenform (blaue Kurve: $F(\varepsilon,\mu,T) \approx F(\varepsilon,\varepsilon_F,T)$).

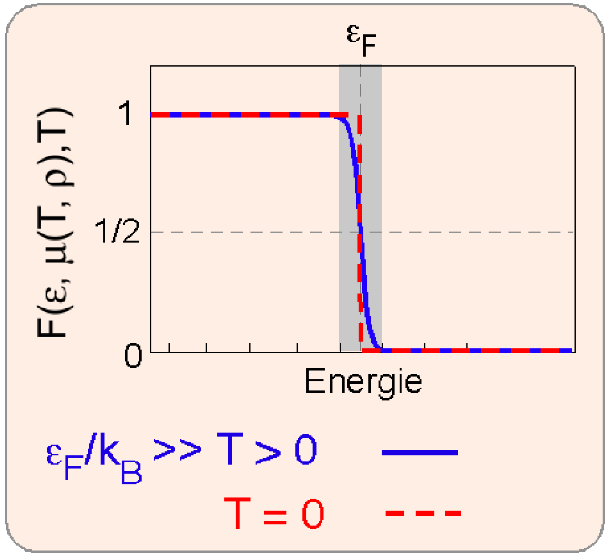
Pauli-Prinzip: die meisten Elektronen finden keine freien Zustände, nur Elektronen in unmittelbarer Umgebung der Fermi-Fläche (grauer Bereich: Breite $\approx k_BT\,\pi^2/2$) tragen zur thermischen Anregung bei.

$$\Rightarrow \quad U \approx \frac{3}{5} N \varepsilon_F + \underbrace{N\,(\pi^2 k_BT / 2\varepsilon_F)}_{\text{Anteil der Teilchen im grauen Bereich}}\,(k_BT/2) \quad \Rightarrow \quad \frac{C_v}{k_BN} \approx \pi^2/2 \quad T/T_F$$

$\Rightarrow$ spezifische Wärme $C_V \to 0$ für $T \to 0$

Halbe Breite des grauen Bereichs $\approx k_BT\,\pi^2/4$:

$$\frac{1}{\exp(\frac{\varepsilon-\varepsilon_F}{k_BT})+1} = \frac{1}{\exp(\frac{\pi^2}{4})+1} \approx 0.08$$



Spezifische Wärme:

(Herleitung $\not{P}$)

$$\frac{C_V}{N} \equiv \frac{1}{N}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} \underset{(40a)}{=} \frac{d}{dT}\left(\frac{3}{2} k_B T \frac{1}{\Theta} f_{5/2}(\xi(T,V,N))\right) \qquad \Theta = \rho\Lambda^3/(2s+1)$$

$$= \frac{3}{2} k_B \frac{d}{dT}\left(\frac{T}{\Theta}\right) f_{5/2}(\xi(T,V,N)) + \frac{3}{2}\frac{k_B T}{\Theta}\frac{d}{dT} f_{5/2}(\xi(T,V,N))$$

$$= \frac{15}{4} k_B \frac{1}{\Theta} f_{5/2}(\xi(T,V,N)) + \frac{3}{2}\frac{k_B T}{\Theta}\frac{d}{d\xi} f_{5/2}(\xi(T,V,N)) \left(\frac{\partial\xi}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{43a}$$

$$\frac{d}{d\xi} f_{3/2}(\xi) = \frac{d}{d\xi} -\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-\xi)^n}{n^{3/2}} = -\xi^{-1}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-\xi)^n}{n^{1/2}} = \xi^{-1} f_{1/2}(\xi)$$

$$\frac{d}{d\xi} f_{5/2}(\xi) = \frac{d}{d\xi} -\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-\xi)^n}{n^{5/2}} = -\xi^{-1}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-\xi)^n}{n^{3/2}} = \xi^{-1} f_{3/2}(\xi) \tag{43b}$$

$$\left(\frac{\partial\xi}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{d}{dy} f_{3/2}^{-1}(\Theta)\frac{d\Theta}{dT} = \frac{\frac{d\Theta}{dT}}{\frac{d}{d\xi} f_{3/2}(\xi)} = -\frac{3}{2}\frac{\xi\,\Theta}{T\, f_{1/2}(\xi)}$$

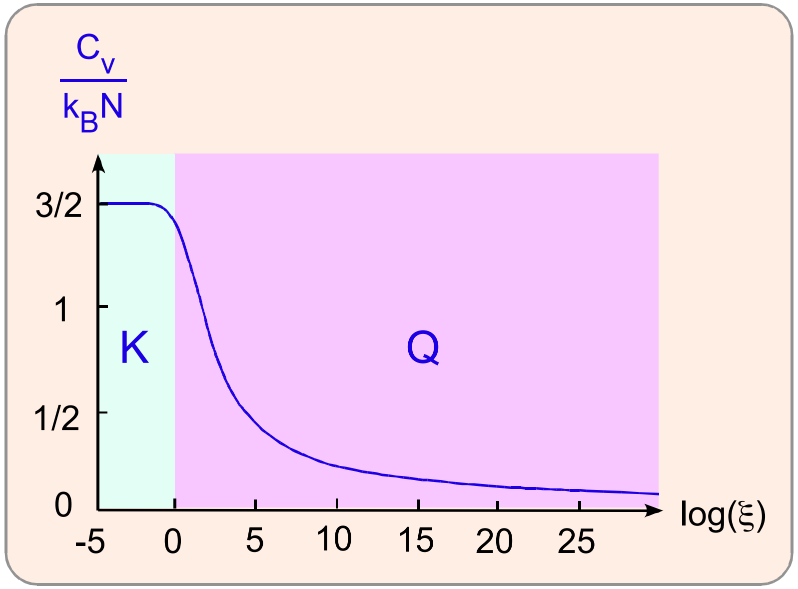
$$\Rightarrow \quad \frac{C_V}{Nk_B} = \frac{15}{4}\frac{1}{\Theta} f_{5/2}(\xi) - \frac{9}{4}\frac{f_{3/2}(\xi)}{f_{1/2}(\xi)} = \frac{15}{4}\frac{f_{5/2}(\xi)}{f_{3/2}(\xi)} - \frac{9}{4}\frac{f_{3/2}(\xi)}{f_{1/2}(\xi)}$$

$$\xi(T,V,N) = f_{3/2}^{-1}(\Theta)$$

Grenzfälle:

$$T \to \infty \quad \Rightarrow \quad \Theta \to 0, \xi \to 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{C_V}{k_B N} = \frac{15}{4} - \frac{9}{4} = \frac{3}{2}$$

$$T \to 0 \quad \Rightarrow \quad \Theta \to \infty, \xi \to \infty \quad \Rightarrow \quad \frac{C_V}{k_B N} = \frac{15}{4}\frac{f_{5/2}(\xi)}{f_{3/2}(\xi)} - \frac{9}{4}\frac{f_{3/2}(\xi)}{f_{1/2}(\xi)} \to 0$$



K: Klassischer Bereich
jedes Elektron trägt im Mittel 3/2 $k_B T$ bei

Q: Quantenentarteter Bereich
nur wenige Elektronen nahe an der Fermi-Fläche können angeregt werden

Beispiele für entartete Fermi-Gase

1. Elektronen in Metallen: Fermi-Energien der Elektronen in Metallen liegen im eV-Bereich.

   BSP Kupfer $\rightarrow$ $\varepsilon_F = 7$ eV , $\varepsilon_F / k_B = 82.000$ K

2. Weiße Zwerge

   Erloschene Sterne, deren Quantendruck $p(T=0) = \frac{2}{5} \frac{N \varepsilon_F}{V} = \frac{1}{5} (6/(2s+1))^{2/3} \hbar^2 \pi^{4/3} \rho^{5/3} / m$

   die Gravitation kompensiert: $\rightarrow$ Radius^3 * Masse = konstant

   Fermi-Energie des Elektronengas des Stern-Plasmas im Bereich 300 keV.

   Relativistische Behandlung $\rightarrow$ Chandrasekhar-Grenze: Masse < 1.4 M_{Sonne}

3. Kernmaterie: Fermi-Energie der Nukleonen im Kern im Bereich 30 MeV.

4. Neutronensterne: Fermi-Energie der Neutronen im Bereich 300 MeV.