Gesamtteilchenzahl $\quad N = \sum_p n_p$

Gesamtenergie $\quad E = \sum_p n_p \varepsilon_p$

Wir beschreiben nun einen Zustand dadurch, daß wir angeben, wieviele Teilchen im Zustand n_p sind:

$$|n_{p_1}\, n_{p_2}\, n_{p_3} \dots n_{p_N} \dots n_{p_\infty}\rangle$$

$$\sum_{p=p_1}^{p_\infty} n_p = N$$

Am einfachsten ist es nun, die großkanonische Zustandssumme zu berechnen, da dort die Gesamtteilchenzahl N offen ist, d.h. wir können rechnen:

$$Z_G = \mathrm{Sp}\, e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}$$

$$= \sum_{n_{p_1}} \sum_{n_{p_2}} \cdots \sum_{n_{p_\infty}} \langle n_{p_1} \cdots n_{p_\infty} | e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} \times | n_{p_1} \cdots n_{p_\infty} \rangle$$

$$= \sum_{n_{p_1}} \sum_{n_{p_2}} \cdots \sum_{n_{p_\infty}} e^{-\beta \sum_p (\varepsilon_p - \mu) n_p}$$

$$= \sum_{n_{p_1}} e^{-\beta(\varepsilon_{p_1}-\mu) n_{p_1}} \sum_{n_{p_2}} e^{-\beta(\varepsilon_{p_2}-\mu) n_{p_2}} \cdots \sum_{n_{p_\infty}}$$

$$= \prod_p \sum_{n_p} e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu) n_p}$$

Für Bosonen:

$$Z_G = \prod_p \sum_{n_p=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_p-\mu)n_p} \overset{\varepsilon_p>\mu}{=} \prod_p \frac{1}{1-e^{-\beta(\varepsilon_p-\mu)}}$$

Für Fermionen:

$$Z_G = \prod_p \sum_{n_p=0}^{1} e^{-\beta(\varepsilon_p-\mu)n_p} = \prod_p \left(1+e^{-\beta(\varepsilon_p-\mu)}\right).$$

Für das großkanonische Potential finden wir

$$\Phi = -kT \ln Z_G = \pm kT \sum_p \ln\left(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_p-\mu)}\right). \qquad (*)$$

Bosonen
Fermionen

Hieraus folgen alle thermodyn. Größen

Teilchenzahl:

$$N = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mu}\right)_T = \mp kT \sum_p \frac{1}{1\mp e^{\cdots}} (\mp\beta) e^{\cdots}$$

$-\beta(\varepsilon_p-\mu)$

$$= \sum_p \frac{e^{\cdots}}{1\mp e^{\cdots}} = \sum_p \frac{1}{e^{-\cdots} \mp 1}$$

$$\Rightarrow N = \sum_p n(\varepsilon_p)$$

$$\text{mit} \quad n(\varepsilon_p) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p-\mu)} \mp 1}. \qquad (**)$$

Bose- bzw. Fermi-Verteilungsfunktion.

$n(\varepsilon_q)$ ist die mittlere Besetzungszahl des Zustands $|q\rangle$, denn

$$\langle n_q\rangle = \mathrm{Sp}(\hat{\varrho}_G \hat{n}_q) = \frac{1}{Z_G}\Big(\sum_{n_{p_1}} e^{-\beta(\varepsilon_{p_1}-\mu)n_{p_1}}$$

$$\times \sum_{n_{p_2}} e^{-\beta(\varepsilon_{p_2}-\mu)n_{p_2}} \cdots \sum_{n_q} e^{-\beta(\varepsilon_q-\mu)n_q}\, n_q$$

$$\times \cdots\Big)$$

$$= \frac{\sum_{n_q} e^{-\beta(\varepsilon_q-\mu)n_q}\, n_q}{\sum_{n_q} e^{-\beta(\varepsilon_q-\mu)n_q}}$$

kürzt sich alles weg, bis auf Summen über n_q

$$= -\frac{\partial}{\partial x} \ln \sum_n e^{-xn}\Big|_{x=\beta(\varepsilon_q-\mu)}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial x} \ln \frac{1}{1-e^{-x}}$$

Bosonen

$$= +\frac{\partial}{\partial x} \ln(1-e^{-x})$$

$$= \frac{e^{-x}}{1-e^{-x}} = \frac{1}{e^{x}-1} = n(\varepsilon_q)$$

Für Fermionen $\longrightarrow$ Übung.

laut Tabelle auf Seite 63:

$$E = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_G + \mu N$$

Fermionen

$$= -\frac{\partial}{\partial\beta} \sum_p \ln\left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)}\right) + \mu N$$

$$= -\sum_p \frac{e^{\cdots}\left(-(\varepsilon_p - \mu)\right)}{1 + e^{\cdots}} + \mu N$$

$$= \sum_p \frac{\varepsilon_p - \mu}{e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)} + 1} + \mu \sum_p \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)} + 1}$$

$$= \sum_p \varepsilon_p \, n(\varepsilon_p) \qquad (*)$$

$\rightarrow$ $n(\varepsilon_p)$ Verteilungsfunktion, die angibt, wieviele Teilchen in Zustand mit Energie ε_p.

Für Bosonen $\rightarrow$ Übung

Aus (*), Seite 68

$$\Phi = \pm kT \sum_p \ln\left(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)}\right)$$

folgt für $s = 0$ (keine Spin-Entartung der Energien ε_p) im Grenzfall $\underbrace{e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)}}_{x} \ll 1$

$$\Phi = \pm kT \sum_p \left\{ 0 + \frac{\mp 1}{1 \mp x}\bigg|_{x=0} x + \ldots \right\}$$

$$= -kT \sum_p e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)}$$

Mit Fugazität $z = e^{\beta\mu}$

$$\Rightarrow \quad \Phi = -\frac{z}{\beta}\frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\int d^3p\; e^{-\beta p^2/2m}$$

$$= -\frac{zV}{\beta\lambda^3}\,, \quad \lambda = \frac{h}{(2\pi m kT)^{1/2}}$$

(gleiches Ergebnis wie (*), Seite 58 für das klassische ideale Gas)

Jetzt wieder allgemeiner ...

Für $s \neq 0$ erscheint lediglich ein Entartungsfaktor, da die Einteilchen-energien ε_p unabhängig vom Spin sind.

$$\sum_r = g\sum_{\vec{p}} = g\frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\int d^3p \qquad (*)$$

Mittlere Teilchenzahl:

$$N = \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3}\int d^3p\; n(\varepsilon_p)$$

$$= \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3}\,4\pi\int_0^\infty dp\, p^2\, n(\varepsilon_p) \qquad \varepsilon = \frac{p^2}{2m}$$

$$d\varepsilon = \frac{1}{m}p\,dp = \frac{1}{m}\sqrt{2m\varepsilon}\,dp = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}\,dp$$

$$= \frac{gV}{\cancel{2}\pi^2\hbar^3}\cdot\int_0^\infty\sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}}\,d\varepsilon\,\cancel{2}m\varepsilon\; n(\varepsilon_p)$$

$$= \frac{gVm^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty\frac{d\varepsilon\,\sqrt{\varepsilon}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}\mp 1}$$

Mit dem spezifischen Volumen

$$v = \frac{V}{N}$$

und $x = \beta \varepsilon$

$$\Rightarrow \frac{1}{v} = \frac{g\, m^{3/2}}{\sqrt{2}\, \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{dx}{\beta} \left(\frac{x}{\beta}\right)^{1/2} \frac{1}{e^x z^{-1} \mp 1}$$

$$= \frac{2g}{\lambda^3 \sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \, \frac{x^{1/2}}{e^x z^{-1} \mp 1}$$

$$= \frac{g}{\lambda^3} \begin{cases} g_{3/2}(z) & \text{für Bosonen} \\ f_{3/2}(z) & \text{für Fermionen} \end{cases} \qquad (*)$$

wobei

$$\left.\begin{matrix} g_\nu(z) \\ f_\nu(z) \end{matrix}\right\} = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \, \frac{x^{\nu-1}}{e^x z^{-1} \mp 1}$$

verallgemeinerte ζ-Funktionen sind.

Großkanonisches Potential:

(*), Seite 68

$$\Phi = \pm \frac{g V}{(2\pi\hbar)^3 \beta} \int d^3p \, \ln\left(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)}\right)$$

$$= \pm \frac{g V m^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3 \beta} \int_0^\infty d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} \, \ln\left(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}\right)$$

Partielle Integration

$$\phi = \pm \frac{g V m^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2 \hbar^3 \beta} \left\{ \frac{2}{3} \varepsilon^{3/2} \ln\left(1 \mp e^{\cdots}\right)\Big|_0^\infty - \frac{2}{3}\int_0^\infty d\varepsilon\, \varepsilon^{3/2} \frac{(-\beta)(\mp e^{\cdots})}{1 \mp e^{\cdots}} \right\}$$

Randterm verschwindet

$$\Rightarrow \phi = -\frac{g V m^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2 \hbar^3} \frac{2}{3} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \mp 1} \qquad (*)$$

$$= -\frac{g V kT}{\lambda^3} \begin{cases} g_{5/2}(z) \\ f_{5/2}(z) \end{cases} \underset{\uparrow}{=} -PV \qquad (**)$$

(*), Seite 59

Für die innere Energie folgt mit (*), Seite 70 auf gleiche Weise

$$E = \frac{g V m^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{d\varepsilon\, \varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \mp 1} \qquad (***)$$

verglich mit (*) $\Rightarrow$

$$PV = \frac{2}{3} E \, ,$$

d.h. der gleiche Zusammenhang, wie für das klassische ideale Gas. Allerdings: die „thermische Zustandsgleichung" (**) und die „kalorische Zustandsgleichung" (***) sehen für ideale Quantengase anders aus, als beim idealen klassischen Gas. Der Grund dafür liegt in der Quanten<u>statistik</u>:

Fermionen: Fermi-Dirac-Statistik,
$n_p = 0, 1$ (Pauli-Verbot),
jeder Zustand nur mit höchstens einem Teilchen besetzt.

Bosonen: Bose-Einstein-Statistik
$n_p = 0, 1, 2, \ldots$
es können beliebig viele Teilchen den gleichen Zustand besetzen

Anmerkung: Zustand $\vec{p} = \vec{0}$ erfordert gesonderte Behandlung, da Übergang zu kontinuierlichem p ((*), Seite 71) dort nicht gültig $\longrightarrow$ Bose-Einstein-Kondens.

Betrachten wir die Abhängigkeiten von Φ und N so finden wir, da

$$\lambda = \frac{h}{(2\pi m kT)^{1/2}} \sim T^{-1/2}$$

$$\Phi = V T^{5/2} \varphi(\beta\mu)$$

Funktion, die nur von $\beta\mu = \frac{\mu}{T}$ abhängt

$\Rightarrow$ mit $\Phi = -PV$

$$P = -\frac{\Phi}{V} = -T^{5/2}\varphi(\beta\mu)$$

Mit (*), Seite 72 findet man analog

$\Rightarrow \quad N = V\, T^{3/2}\, n(\beta\mu)$

Da

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{V,\mu} = -\left\{ V \tfrac{5}{2} T^{3/2} \varphi + V T^{5/2} \varphi' \frac{\partial}{\partial T}(\beta\mu) \right\}$$

$$= -V \left\{ \tfrac{5}{2} T^{3/2} \varphi + T^{5/2} \varphi' \mu \left(-\frac{1}{kT^2} \right) \right\}$$

$$= -V \left\{ \tfrac{5}{2} T^{3/2} \varphi - T^{5/2} \varphi' \frac{1}{T} \beta\mu \right\}$$

$$= V\, T^{3/2}\, s(\beta\mu)$$

$$\Rightarrow \quad \frac{S}{N} = \frac{s(\beta\mu)}{n(\beta\mu)}$$

Falls $S = \text{const}$, $N = \text{const}$.

$$\Rightarrow \quad \frac{s(\beta\mu)}{n(\beta\mu)} = \text{const.} \quad \underset{s(\beta\mu) \neq \text{const.} \cdot n(\beta\mu)}{\Longrightarrow} \quad \beta\mu = \text{const.}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\mu}{T} = \text{const.}$$

$$\Rightarrow \quad V T^{3/2} = \text{const.} \quad \text{und} \quad P T^{-5/2} = \text{const.}$$

$$\Rightarrow \quad T = V^{-2/3} \cdot \text{const}$$

$$\Rightarrow \quad P \left(V^{-2/3} \right)^{-5/2} = P V^{5/3} = \text{const.}$$

$\Rightarrow$ gleiche Adiabatengleichung, wie beim klassischen, idealen Gas.

Grenzfall $z = e^{\mu/kT} \ll 1$

Entspricht klassischem Grenzfall (wieso? s.u.)

Wir entwickeln

$$\left.\begin{array}{l} g_\nu(z) \\ f_\nu(z) \end{array}\right\} = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \, \frac{x^{\nu-1}}{e^x z^{-1} \mp 1}$$

Bosonen ($-$), Fermionen ($+$)

$$= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \, x^{\nu-1} e^{-x} z \frac{1}{1 \mp z e^{-x}}$$

$$= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \, x^{\nu-1} e^{-x} z \underbrace{\sum_{k'=0}^\infty (\pm z e^{-x})^{k'}}_{\sum_{k'=0}^\infty (\pm 1)^{k'} z^{k'} e^{-xk'}}$$

$$= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \sum_{k'=0}^\infty \int_0^\infty dx \, (\pm 1)^{k'} x^{\nu-1} z^{k'+1} e^{-x(k'+1)} \quad (*)$$

Da $\Gamma(\nu) = \int_0^\infty d\tilde{x} \, e^{-\tilde{x}} \tilde{x}^{\nu-1}$

substituieren wir in $(*)$ $\tilde{x} = x(k'+1)$

$$= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \sum_{k'=0}^\infty \int_0^\infty \frac{d\tilde{x}}{k'+1} (\pm 1)^{k'} \left(\frac{\tilde{x}}{k'+1}\right)^{\nu-1} z^{k'+1} e^{-\tilde{x}}$$

$$= \sum_{k'=0}^\infty \frac{(\pm 1)^{k'}}{k'+1} \frac{1}{(k'+1)^{\nu-1}} z^{k'+1}$$

$$\overset{k=k'+1}{=} \sum_{k=1}^\infty \frac{(\pm 1)^{k-1}}{k^\nu} z^k = \sum_{k=1}^\infty \frac{(\pm 1)^{k+1}}{k^\nu} z^k \quad (**)$$