

$$\begin{aligned} Z_3 &= (b_1^{(1)} + b_2^{(1)} + b_3^{(1)}) (b_1^{(2)} + b_2^{(2)} + b_3^{(2)}) (b_1^{(3)} + b_2^{(3)} + b_3^{(3)}) = \\ &= b_1^{(1)} b_1^{(2)} b_1^{(3)} + b_2^{(1)} b_2^{(2)} b_2^{(3)} + b_3^{(1)} b_3^{(2)} b_3^{(3)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &+ b_1^{(1)} (b_2^{(2)} b_2^{(3)} + b_3^{(2)} b_3^{(3)}) + b_2^{(1)} (b_3^{(2)} b_3^{(3)} + b_1^{(2)} b_1^{(3)}) + b_3^{(1)} (b_1^{(2)} b_1^{(3)} + b_2^{(2)} b_2^{(3)}) \\ &+ b_1^{(2)} (b_2^{(3)} b_2^{(1)} + b_3^{(3)} b_3^{(1)}) + b_2^{(2)} (b_3^{(3)} b_3^{(1)} + b_1^{(3)} b_1^{(1)}) + b_3^{(2)} (b_1^{(3)} b_1^{(1)} + b_2^{(3)} b_2^{(1)}) \\ &+ b_1^{(3)} (b_2^{(1)} b_2^{(2)} + b_3^{(1)} b_3^{(2)}) + b_2^{(3)} (b_3^{(1)} b_3^{(2)} + b_1^{(1)} b_1^{(2)}) + b_3^{(3)} (b_1^{(1)} b_1^{(2)} + b_2^{(1)} b_2^{(2)}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &+ b_1^{(1)} b_2^{(2)} b_3^{(3)} + b_1^{(2)} b_2^{(3)} b_3^{(1)} + b_1^{(3)} b_2^{(1)} b_3^{(2)} \\ &+ b_1^{(1)} b_2^{(3)} b_3^{(2)} + b_1^{(2)} b_2^{(1)} b_3^{(3)} + b_1^{(3)} b_2^{(2)} b_3^{(1)} \end{aligned}$$

(8.43)

- Wenn die Teilchen ununterscheidbar sind, zählen die Zustände $(s_1=1, s_2=2, s_3=3)$ und $(s_1=2, s_2=3, s_3=1)$ usw. als identisch und stellen nur einen Zustand dar.
- Dann einfach die oberen Indizes weglassen.
- Der Summand $b_1 b_2^2$ ist um $\frac{3!}{1!2!} = 3$ überbewertet (Verteile drei Teilchen so dass 1 im Zustand 1 ist, die anderen 2 zusammen in einem Zustand).
- Der Summand $b_1 b_2 b_3$ ist um $\frac{3!}{1!1!1!} = 6$ überbewertet.
- Annahme (später gerechtfertigt): dünnes Gas, Teilchen sind meistens in verschiedenen Zuständen zu finden. Deshalb stellt $1/V!$ die Hauptkorrektur dar.

• Dann gilt anstelle von $Z_V \stackrel{(8.42)}{=} \left\{ \sum_s e^{-\epsilon_s/k_B T} \right\}^V = Z_1^V$

die „korrigierte Boltzmannstatistik“

$$Z_V = \frac{1}{V!} Z_1^V \quad (8.44)$$

und das klassische Zustandsintegral

$$Z_V = \int d\Gamma \underbrace{e^{-U(q_1, \dots, p_{3V})/k_B T}}_{Z_{\text{cl}}} \quad (8.45)$$

$$\text{mit } \int d\Gamma = \frac{1}{V! (2\pi\hbar)^{3V}} \int dq_1 \dots dq_{3V} \int dp_1 \dots dp_{3V} \quad (8.46)$$

8.4. Das klassische ideale Gas

a) Zustandssumme

$$\bullet Z_V = \frac{1}{V!} Z_1^V \stackrel{(8.44)}{=} \stackrel{(8.31)}{=} \frac{V^V}{V! (2\pi\hbar)^{3V}} (2\pi m k_B T)^{3V/2} \quad (8.47)$$

$$\ln Z_V = V \ln Z_1 - \ln V! \quad (8.48)$$

• Stirling:

$$\begin{aligned} \ln V! &= \frac{1}{2} \ln 2\pi + \left(v + \frac{1}{2}\right) \ln v - v \\ &\approx v \ln v - v \quad (3.12) \end{aligned}$$

• Daher:

$$\ln Z_V = v \ln \left\{ \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right\} - v \ln v + v \quad (8.49)$$

b) Innere Energie

$$\bullet U \stackrel{(8.74)}{=} k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_V}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} V \ln T^{3/2} = \quad (8.50)$$

$$= \frac{3}{2} \left(\frac{V}{N_A} \right) (N_L k_B T) = \frac{3}{2} NRT \quad \text{vgl. (4.2)}$$

↑ Loschmidtzahl

c) Freie Energie und Zustandsgleichung

$$\bullet F \stackrel{(8.19)}{=} -k_B T \ln Z_V = \quad \text{aus dem Stirlingfaktor, deshalb Extensiv!}$$

$$\stackrel{(8.49)}{=} -k_B T V \ln \left\{ \frac{V}{V (2\pi h)^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right\} - k_B T V \quad (8.51)$$

$$= -NRT \ln V + \text{Volumenunabhängige Terme} \quad (8.52)$$

$$\bullet \text{Druck: } P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{NRT}{V} \quad (8.53)$$

$$\boxed{PV = NRT} \quad \text{vgl. (4.1)}$$

d) Entropie

10.7

$$\bullet S = \frac{1}{T} (U - F) \stackrel{(8.50)}{=} \stackrel{(8.51)}{=}$$

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

$$= \frac{5}{2} NR + NR \ln \left\{ \left(\frac{V}{N N_A h^3} \right)^{-1} (2\pi m \frac{2}{3} \cdot \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} \frac{N}{N} T)^{3/2} \right\} =$$

$$= NR \left\{ \frac{5}{2} - \frac{3}{2} \ln \frac{3 h^2 N_A^{5/3}}{4 \pi m} \right\} + \frac{3}{2} NR \ln \frac{U}{N} + NR \ln \left(\frac{V}{N} \right) \quad (8.54)$$

vgl. (4.7)^{so}

e) Mischungsentropie

• Gegeben: Zwei Typen identischer, aber unterscheidbarer Atome mit Molzahlen N_1, N_2 in Volumina V_1, V_2 , so dass

$$\frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} = \frac{V}{N}$$

- Wenn gemischt, wächst die Entropie um

$$\Delta S = N_1 R \ln \frac{V}{V_1} + N_2 R \ln \frac{V}{V_2} \quad (8.55) \quad \text{an}$$

„Mischungsentropie“

- Wenn gemischt, aber ununterscheidbar: $\Delta S = 0$. \rangle

8.5. Gleichverteilungssatz

Annahme

- Es gibt eine Normalmode (Schwingung) im System, die in verallgemeinerten Koordinaten q und p (konjugierter Impuls) mit der Energie

$$E(q, p) = Aq^2 + Bp^2 \quad (8.56)$$

in harmonischer Näherung geschrieben werden kann.

- Die Mode trägt zum Zustandsintegral mit dem Faktor

$$\begin{aligned} Z &= \int \frac{dq dp}{h} e^{-(Aq^2 + Bp^2)/k_B T} \\ &= \left(\frac{\pi k_B T}{hA} \right)^{1/2} \left(\frac{\pi k_B T}{hB} \right)^{1/2} \quad (8.57) \quad \text{bei:} \end{aligned}$$

- Wenn z.B. $A=0$, tritt eine Konstante $V^{1/3}$ auf.

- Beitrag zur inneren Energie:

$$U_{\text{mode}} = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T \quad (8.58)$$

Energieverteilungssatz

Jeder quadratische Term in der Energie („Freiheitsgrad“) trägt mit $\frac{1}{2} k_B T$ zur inneren Energie und mit $\frac{1}{2} k_B$ zur spezifischen Wärme bei.

- Diatomäres Molekül mit Feder: O_2 $f=7 = 3+2+2$

8.6 Zustandsdichte

a) Definition

- Wenn die Energieaufspaltung zwischen Zuständen viel kleiner als $k_B T$ ist kann man ersetzen:

$$Z = \sum_s e^{-U_s/k_B T} \text{ durch } Z = \int_{U_{min}}^{U_{max}} dU D(U) e^{-U/k_B T} \quad (8.59)$$

mit $D(U)$ der Anzahl der Zustände je Energieintervall oder die Zustandsdichte.

b) Beispiel: Teilchen mit periodischen Randbedingungen

- Bedingung für die Wellenfunktion:

$$\Psi(\dots, x_j, \dots) = \Psi(\dots, x_j + L, \dots) \quad (8.60)$$

- Freies Teilchen:

$$\Psi(x) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{ik \cdot x} = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i(k \cdot x + k_j L)} \quad j = 1, 2, 3 \quad (8.61)$$

- Deshalb

$$k_j L = 2\pi n_j \quad k_j = \frac{2\pi}{L} n_j \quad (8.62) \text{ vgl. (8.25)}$$

- Volumen im reziproken Raum je Zustand:

$$\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \quad (8.63)$$

- Energie: $U(k_x, k_y, k_z) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ (8.64)

- $k(u) = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \sqrt{u}$ (8.65)

- Anzahl der Wellenvektoren (Zustände) in einem Raum mit Radius $k(u)$:

$$\int_0^u dU' D(U') = \frac{4}{3} \pi k^3(u) / \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 =$$

$$= \frac{V}{6\pi^2} \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} \right\}^{3/2} u^{3/2} \propto u^{3/2} \quad (8.66)$$

- $D(u) = \frac{d}{du} (8.66) \propto \frac{d}{du} k^3(u) \propto \sqrt{u}$

- Zustandsdichte pro Volumen (im realen Raum)

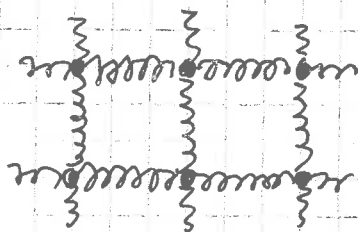
$$\boxed{\frac{D(u)}{V} = \frac{1}{4\pi^2} \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} \right\}^{3/2} \sqrt{u}} \quad (8.67)$$

- Ebenfalls gültig für Teilchen im Würfel

8.7. Debyemodell der Gitterschwingungen

d) System

- v Atome in einem periodischen Kristall, wechselwirken harmonisch:



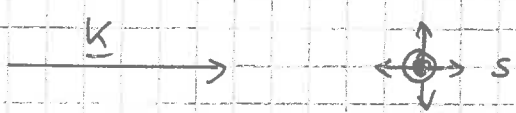
- Hamiltonfunktion: Separabel in 3V normale Moden
 „Phononen“ mit Energien des harmonischen Oszillators

$$U(n_1, n_2, \dots, n_{3V}) = \sum_{i=1}^{3V} \hbar \omega_i (n_i + \frac{1}{2}) \quad (8.68)$$

- Charakterisierung einer Mode: $i = (s, \underline{k})$,

$$\underline{k} : \text{Wellenvektor mit } k_j = \frac{(8.62) 2\pi}{L} m_j, m_j \in \mathbb{Z}$$

für periodische Randbedingungen



s: Polarisation, 1x longitudinal, 2x transversal

b) Zustandsdichte der Moden

- Zustandsdichte von Debye angenommen:

$$\omega_i := \omega(s, \underline{k}) = c|\underline{k}| = ck \quad k(\omega) = \frac{\omega}{c}$$

c: Schallgeschwindigkeit, der Einfachheit halber unabhängig von der Polarisation

- Zahl der Moden in einer Kugel mit Radius $k = k(\omega)$:

$$\int_0^{\omega} d\omega' D(\omega') \stackrel{\text{vgl. (8.66)}}{=} 3 \cdot \frac{4}{3} \pi k^3(\omega) / \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^3}{c^3} \quad (8.69)$$

↑ Zahl der Polarisationen

$$\Rightarrow D(\omega) \propto \frac{d}{d\omega} k^3(\omega) \propto \omega^2$$

$$D(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 \quad (8.70) \text{ vgl. (8.67)}$$

c) Debyetemperatur

- Wegen der endlichen Zahl der Moden gibt es eine Maximalfrequenz ω_D :

$$\sum_{\{s, \underline{k}\}} 1 = \int_0^{\omega_D} d\omega D(\omega) \stackrel{(8.70)}{=} \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 =$$

$$= \frac{3V \omega_D^3}{2\pi^2 c^3 \cdot 3} = 3V \quad (8.71)$$

$$\Rightarrow \omega_D = \left\{ 6\pi^2 \frac{V}{V} \right\}^{1/3} c = \left\{ 6\pi^2 \rho \right\}^{1/3} c \quad (8.72)$$

- Definiere die Debyetemperatur Θ als

$$k_B \Theta = \hbar \omega_D \quad \Theta = \frac{\hbar c}{k_B} \left\{ 6\pi^2 \rho \right\}^{1/3} \quad (8.73)$$

Blei: 88K, Kupfer 345K, Diamant: 1860K

d) Zustandssumme

14.7.15

- Moden (s, \underline{k}) sind unterscheidbar, deshalb ist Z faktorisierbar.
- Einteilchen-Zustandsintegral der Mode (s, \underline{k}) mit Frequenz $\omega(s, \underline{k}) =: \omega$:

$$Z(s, \underline{k}) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar \omega (n + 1/2) / k_B T} =$$

$$= e^{-1/2 \hbar \omega / k_B T} \left\{ 1 + e^{-\hbar \omega / k_B T} + e^{-2\hbar \omega / k_B T} + \dots \right\} =$$

$$\begin{array}{l} \text{geomet.} \\ = \\ \text{Reihe} \end{array} \frac{e^{-1/2 \hbar \omega / k_B T}}{1 - e^{-\hbar \omega / k_B T}} \quad (8.74)$$