

## 4. Ideale Systeme

Ideale Systeme sind Systeme nicht-wechselwirkender Teilchen im td. Gleichgewicht. (Achtung: Damit ein Gleichgewichtszustand erreicht werden kann, muß eine schwache Rest-Wechselwirkung existieren!)

### 4.1. Zwei-Niveau-Systeme

Wir betrachten ein System aus  $N$  (ortsfesten!) Spins  $s = \frac{1}{2}$  im Magnetfeld  $B$  (allgemein: Zwei-Niveau-Systeme).

Das System besitzt  $2^N$  verschiedene individuelle Spin-Anordnungen, d.h.  $2^N$  Mikrozustände. Das gesamte magnetische Moment ist

$$M = \mu_0 \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad \sigma_i = \pm 1, \quad \mu_0 \hat{=} \text{Moment eines Spins.}$$

Ein Zustand mit gegebenem magnetischen Moment  $m\mu_0$ , d.h.

$$\frac{1}{2} (N+m) \text{ Spins } \uparrow \text{ und } \frac{1}{2} (N-m) \text{ Spins } \downarrow,$$

wird als Makrozustand bezeichnet; ein Makrozustand wird i.a. durch viele Mikrozustände realisiert.

Für die Energie gilt:

$$\underline{E = -MB = -m\mu_0 B = -\mu_0 B \sum \sigma_i} \quad (m = -N, \dots, N)$$

#### a) Abgeschlossenes System (mikrokanonisch)

$E$  fest vorgegeben  $\leadsto$  Makrozustand (d.h. Magnetisierung) fest.

Anzahl der möglichen Mikrozustände:

$$\Omega(N, m) = \binom{N}{\frac{1}{2}(N+m)} = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \left(\frac{N-m}{2}\right)!}$$

Im td. Gleichgewicht gilt für die Wahrscheinlichkeiten der möglichen Mikrozustände

$$W_n = \frac{1}{\Omega(N, m)} = \text{const}$$

Für den Mittelwert eines Spins (z.B.  $\sigma_1$ ) folgt:

$$\langle \sigma_1 \rangle = \frac{1}{\Omega(N, m)} \left( N(\sigma_1 = +1) - N(\sigma_1 = -1) \right)$$

wobei  $N(\sigma_1 = \pm 1)$  die Anzahl der Mikrozustände mit  $\sigma_1 = \pm 1$  bezeichnet.

Es gilt

$$N(\sigma_1 = \pm 1) = \Omega(N-1, m \mp 1)$$

und damit

$$\langle \sigma_1 \rangle = \frac{\Omega(N-1, m-1) - \Omega(N-1, m+1)}{\Omega(N, m)} = \frac{m}{N}$$

Analog lassen sich Korrelationsfunktionen berechnen. Für das Produkt  $\langle \sigma_1 \sigma_2 \rangle$

gilt

$$\begin{aligned} \langle \sigma_1 \sigma_2 \rangle &= \frac{\Omega(N-2, m-2) + \Omega(N-2, m+2) - 2\Omega(N-2, m)}{\Omega(N, m)} \quad \left( = \frac{\Omega_{\uparrow\uparrow} + \Omega_{\downarrow\downarrow} - \Omega_{\uparrow\downarrow} - \Omega_{\downarrow\uparrow}}{\Omega} \right) \\ &= \frac{m^2 - N}{N(N-1)} \end{aligned}$$

Die Korrelationsfunktion von  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  ist üblicherweise definiert als

$$\begin{aligned} \langle (\sigma_1 - \langle \sigma_1 \rangle)(\sigma_2 - \langle \sigma_2 \rangle) \rangle &= \langle \sigma_1 \sigma_2 \rangle - \langle \sigma_1 \rangle \langle \sigma_2 \rangle \\ &= \left( \left( \frac{m}{N} \right)^2 - 1 \right) \frac{1}{N-1} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0 \end{aligned}$$

Bem: Die Spins sind Wechselwirkungsfrei (!); Korrelationen entstehen durch die Nebenbedingung  $E = \text{const.}$

## b) System im Wärmebad (kanonisch)

Dichteoperator  $\hat{\rho}_K = \sum_n W_n |n\rangle \langle n|$ ,

wir wählen als Basiszustände  $|n\rangle$  die mit gleicher Spinkonfiguration,

$|n\rangle = |\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N\rangle$ . Es folgt:

$$W_n = \frac{1}{Z_K} e^{-E_n/kT} = \frac{1}{Z_K} \exp\left(\frac{\mu_0 B}{kT} \sum_{i=1}^N \sigma_i\right)$$

$$Z_K = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp\left(\frac{\mu_0 B}{kT} \sum_{i=1}^N \sigma_i\right) = (Z_1)^N,$$

wobei  $Z_1$  die Zustandssumme eines Spins darstellt:

$$Z_1 = \sum_{\sigma=\pm 1} \exp\left(\frac{\mu_0 B}{kT} \sigma\right) = 2 \cosh \frac{\mu_0 B}{kT}$$

Beachte:  $Z_K = (Z_1)^N$  gilt für wechselwirkungsfreie, lokalisierte (d.h. unterscheidbare) Objekte.

Die Wahrscheinlichkeit  $W_n = W_{\{\sigma_i\}}$  faktorisiert also,

$$W_{\{\sigma_i\}} = \prod_{i=1}^N \frac{1}{Z_1} \exp\left(\frac{\mu_0 B}{kT} \sigma_i\right)$$

Es folgt unmittelbar

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle \quad \checkmark \quad \langle (\sigma_i - \langle \sigma_i \rangle) (\sigma_j - \langle \sigma_j \rangle) \rangle = 0 \quad \forall i \neq j.$$

Für Mittelwert und Schwankung gilt:

$$\langle \sigma_i \rangle = \frac{1}{Z_1} \sum_{\sigma_i=\pm 1} \sigma_i \exp\left(\frac{\mu_0 B}{kT} \sigma_i\right) = \tanh\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right)$$

$$(\Delta \sigma_i)^2 = \langle (\sigma_i - \langle \sigma_i \rangle)^2 \rangle = 1 - \langle \sigma_i \rangle^2 = \left[ \cosh\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right) \right]^{-2}$$

Für den Gesamtspin  $S^{(N)}$  einer Gruppe von  $N$  Spins folgt:

$$S^{(N)} = \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad (\Delta S^{(N)})^2 = N (\Delta \sigma)^2 \quad (\text{zu Hause!})$$

$$\curvearrowright \text{relative Schwankung } \frac{\Delta S^{(N)}}{\langle S^{(N)} \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\Delta \sigma}{\langle \sigma \rangle} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0.$$

### c) Thermodynamik

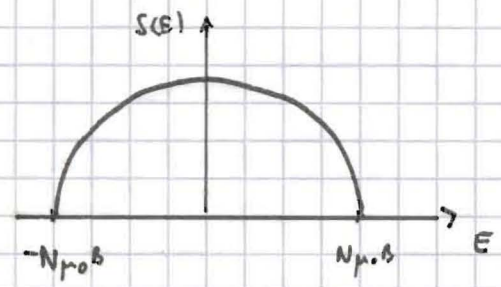
In der mikrokanonischen Gesamtheit erhält man die Entropie

$$S(E) = k \ln \Omega(N, m) \stackrel{N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N}{=} -k \left( \frac{N+m}{2} \ln \frac{N+m}{2N} + \frac{N-m}{2} \ln \frac{N-m}{2N} \right)$$

mit  $E = -m\mu_0 B$  und  $-N < m < N$ .

Nun folgt aus  $dU = TdS$ :

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T} \begin{cases} > 0 & \text{für } E < 0 \\ < 0 & \text{für } E > 0 \end{cases} \quad || \quad \dots$$



Explizit:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = -\frac{1}{\mu_0 B} \frac{\partial S}{\partial m} = \frac{k}{2\mu_0 B} \ln \left( \frac{1+m/N}{1-m/N} \right) = \frac{k}{2\mu_0 B} \ln \left( \frac{1 - \frac{E}{N\mu_0 B}}{1 + \frac{E}{N\mu_0 B}} \right)$$

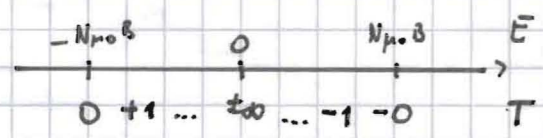
In der kanonischen Gesamtheit ergibt sich für gegebenes T:

$$E = -N\mu_0 B \langle \sigma_i \rangle = -N\mu_0 B \tanh \frac{\mu_0 B}{kT}$$

in Übereinstimmung mit dem mikrokan. Resultat.

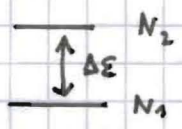
Offenbar ist es möglich (und sinnvoll!), negative tot. Temperaturen einzuführen; dies bedeutet, daß höherenergetische Niveaus stärker besetzt sind als niedrigerenergetische:

"Besetzungsinversion".



Umgekehrt kann man aus bekannten Besetzungszahlen für 2 Niveaus gegebener Energie eine effektive Temperatur definieren:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{W_2}{W_1} = e^{-\Delta E / kT_{eff}}$$



Besetzungsinversion spielt bei Lasern und bei Kernspinsystemen eine wichtige Rolle.

In der kanonischen Gesamtheit erhält man weiter die freie Energie:

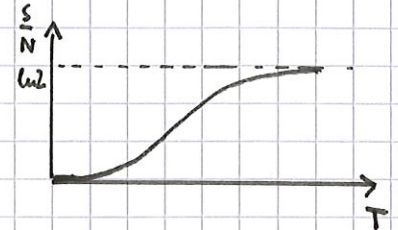
$$F(T) = -kT \ln Z_k = -NkT \ln \left( 2 \cosh \frac{\mu_0 B}{kT} \right)$$

Es folgt

$$S(T) = - \frac{\partial F}{\partial T} = Nk \left( \ln \left( 2 \cosh \frac{\mu_0 B}{kT} \right) - \frac{\mu_0 B}{kT} \tanh \frac{\mu_0 B}{kT} \right)$$

↪

$$S(T) = Nk \begin{cases} 2 \frac{\mu_0 B}{T} e^{-2 \frac{\mu_0 B}{kT}} & kT \ll \mu_0 B \\ k_B \ln 2 & kT \gg \mu_0 B \end{cases}$$



Für die spezifische Wärme folgt:

$$C(T) = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_B = Nk \left( \frac{\mu_0 B}{kT} \right)^2 \cosh^{-2} \frac{\mu_0 B}{kT}$$

Das charakteristische Maximum wird als

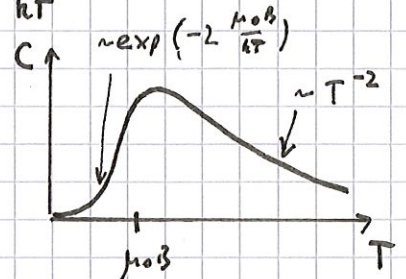
Schottky-Anomalie (Schottky-peak)

bezeichnet. Das exponentielle Verhalten bei

tiefen Temp. ist eine Folge der Energieschleue  $\mu_0 B$ ,

der quadratische Abfall ist charakteristisch für ein System mit nach

oben beschränktem Energiespektrum:



$$C(T) = Nk_B \begin{cases} 4 \left( \frac{\mu_0 B}{kT} \right)^2 \exp \left( -2 \frac{\mu_0 B}{kT} \right) & kT \ll \mu_0 B \\ \left( \frac{\mu_0 B}{kT} \right)^2 & kT \gg \mu_0 B \end{cases}$$

Für die Magnetisierung gilt

$$M = - \frac{\partial F}{\partial B} = N \mu_0 \tanh \frac{\mu_0 B}{kT} = N \mu_0 \langle \sigma_i \rangle$$

Suszeptibilität  $\chi = \frac{\partial M}{\partial B} = N \mu_0 \frac{\mu_0}{kT} \left( \cosh \frac{\mu_0 B}{kT} \right)^{-2}$ .  $\chi(T)|_{B \rightarrow 0} = N \mu_0^2 / kT$  Curie-Gesetz

Die innere Energie folgt aus

$$U = F + TS = -N \mu_0 B \tanh \frac{\mu_0 B}{kT} = -M \cdot B = -N \mu_0 B \langle \sigma_i \rangle$$

Alle Überlegungen dieses Abschnitts können auf N-Niveau-Systeme ausgedehnt werden.

Für ein System von  $N$  unabh. Teilchen, von denen jedes einen von unendlich vielen Zuständen mit Energien  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$  annehmen kann, folgt also:

$$Z_K = (Z_1)^N \quad (\text{falls die Teilchen lokalisiert, d.h. unterscheidbar sind})$$

$$Z_1 = \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}$$

Die Wahrscheinlichkeit, ein <sup>individuelles</sup> Teilchen in Zustand  $i$  zu finden,

ist also:

$$p_i = \frac{1}{Z_1} e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (\text{"Boltzmann-Verteilung"})$$

Falls die Teilchen unterscheidbar sind, gilt

$$Z_K = \frac{1}{N!} (Z_1)^N.$$

Dann kann man auch ein großkanonisches Ensemble betrachten:

$$Z_G = \sum_N \frac{1}{N!} e^{N\mu/kT} (Z_1)^N = \exp(Z_1 e^{\mu/kT})$$

Dies kann man schreiben unter Verwendung der Besetzungszahlen  $n_i$  der EinTeilchenniveaus  $i$ :

$$Z_G = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \frac{1}{n_1! n_2! \dots} e^{-\sum_i n_i (\varepsilon_i - \mu)/kT}$$

Daraus läßt sich die mittlere Besetzungszahl eines Niveaus ableiten:

$$\langle n_i \rangle = \sum_{n_i} n_i \cdot \frac{1}{Z_i} \frac{e^{-n_i (\varepsilon_i - \mu)/kT}}{n_i!} \quad \text{mit} \quad Z_i = \sum_{n_i=0}^{\infty} \frac{1}{n_i!} e^{-n_i (\varepsilon_i - \mu)/kT}$$

$W_{n_i}$  = Wahrsch., daß Niveau  $i$  mit  $n_i$  Teilchen besetzt ist

↪

$$\langle n_i \rangle = e^{-(\varepsilon_i - \mu)/kT}$$

Mittlere Besetzungszahl der EinTeilchen-Niveaus in der Boltzmann-Statistik (manchmal auch "Boltzmann-Verteilung" genannt)

## 4.2. Quantenoszillatoren

Wir betrachten ein System aus  $N$  identischen, wechselwirkungsfreien (unterscheidbaren) eindimensionalen harmonischen Oszillatoren. Die Energieeigenwerte eines Oszillators sind:

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

Die Systemzustände sind gegeben durch  $|n_1, \dots, n_N\rangle$ . Die Gesamtenergie ist  $E = \sum_{i=1}^N E_{n_i}$ . Damit faktorisiert die Zustandssumme für ein harmonisches Ensemble:

$$Z_K = (Z_1)^N$$

Für einen einzelnen Oszillator gilt:

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega/2kT} \left( e^{-\hbar\omega/kT} \right)^n = \frac{e^{-\hbar\omega/2kT}}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} = \frac{1}{2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2kT}}$$

Reihe konvergiert, da  $|e^{-\hbar\omega/kT}| < 1$

Hochtemperaturentwicklung  $\frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1$ :

$$Z_1 = \frac{kT}{\hbar\omega} \left( 1 - \frac{1}{24} \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 + \frac{7}{5760} \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^4 - + \dots \right)$$

Im klassischen Limes (formal  $\hbar \rightarrow 0$ , siehe Kap 3.2.) folgt

$$Z_{1,cl} = kT/\hbar\omega. \quad (\text{klassischer Limes} \hat{=} \text{Hochtemperaturlimes!})$$

### Thermodynamik

$$F(T) = -kT \ln Z_K = NkT \ln (1 - e^{-\hbar\omega/kT}) + N \frac{\hbar\omega}{2}$$

$$S(T) = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk \left\{ -\ln (1 - e^{-\hbar\omega/kT}) + \frac{\hbar\omega/kT}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right\}$$

$$= \begin{cases} Nk \ln \left( \frac{kT}{\hbar\omega} \right) & kT \gg \hbar\omega \\ Nk \frac{\hbar\omega}{kT} e^{-\hbar\omega/kT} & kT \ll \hbar\omega \end{cases}$$

innere Energie  $U = F + TS = N \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$

$$= N\hbar\omega \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right)$$

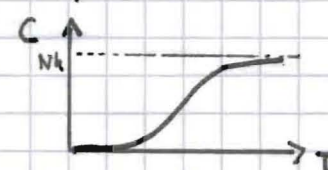
$\langle n \rangle =$  mittlere Zahl Oszillationsquanten (pro Oszillator)

(Alternativ:  $U = \langle E \rangle = \frac{N}{Z_1} \sum_n \varepsilon_n e^{-\varepsilon_n/kT} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1$ )

Die mittlere Besetzungszahl  $\langle n \rangle = (e^{\hbar\omega/kT} - 1)^{-1}$  ist gerade die Bose-Einstein-Verteilung für Systeme ohne Teilchenzahlerhaltung.

Für die Wärmekapazität gilt:

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} = N\hbar\omega \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial T} = Nk \left( \frac{\hbar\omega}{2kT} \right)^2 \operatorname{sinh}^{-2} \frac{\hbar\omega}{2kT}$$

$$= \begin{cases} Nk & kT \gg \hbar\omega \\ Nk \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 e^{-\hbar\omega/kT} & kT \ll \hbar\omega \end{cases}$$


Das Hochtemperaturverhalten ist wiederum das eines klassischen Systems  $C(T) \rightarrow \text{const}$ , insbesondere ist der sogenannte Gleichverteilungssatz (s. später) erfüllt. (Jeder quadratische Term in der Hamilton-Funktion trägt mit  $\frac{k}{2}$  zu  $C$  bei. Beim klassischen Oszillator sind sowohl Ort und Impuls quadratische Terme in  $H$ .)

Das Tieftemperaturverhalten ist wegen der Anregungsenergie  $\hbar\omega$  zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand durch den Boltzmannfaktor  $e^{-\hbar\omega/kT}$  bestimmt - man nennt dies thermisch aktiviertes Verhalten.



### 4.3. Ideales Boltzmann-Gas

Wir betrachten ein (klassisches) ideales Gas, d.h. ein System nicht wechselwirkender punktförmiger Teilchen (Restwechselwirkung nötig für Gleichgewicht!).

Konkret:  $N$  freie Teilchen im Kasten mit Volumen  $L^3$  und der Hamilton-Funktion

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

offene Ab:  
 $p_{i,x} = \frac{\pi \hbar}{L} n_{i,x}$   
 (gleiche Zahl!  $\leftarrow 0, 1, 2$ )

Bei Verwendung periodischer Randbedingungen folgt  $p_{i,x} = \frac{2\pi \hbar}{L} n_{i,x}, \dots$   
 $\leftarrow 0, \pm 1, \pm 2$

In der kanonischen Gesamtheit folgt wegen der Unabhängigkeit der Teilchen

$$Z_k = \frac{1}{N!} (z_1)^N$$

( $1/N!$  wegen Ununterscheidbarkeit). Für  $z_1$  folgt im Limes  $L \rightarrow \infty$ :

$$z_1 = \sum_{\{\vec{p}\}} \exp\left(-\frac{1}{kT} \frac{\vec{p}^2}{2m}\right) = \frac{L^3}{(2\pi \hbar)^3} \int d^3p \exp\left(-\frac{\vec{p}^2}{2mkT}\right) = z_{1,x}^3$$

$$z_{1,x} = \frac{L}{2\pi \hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mkT}\right) =: \frac{L}{\lambda_T}$$

mit der thermischen de-Broglie-Wellenlänge

$$\lambda_T = \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m kT}\right)^{1/2} \quad (\lambda_T \rightarrow 0 \text{ für } T \rightarrow 0!)$$

und es gilt

$$Z_k = \frac{1}{N!} \left(\frac{L}{\lambda_T}\right)^{N \cdot D} \propto T^{\frac{ND}{2}} V^N, \quad D=3 \text{ Anzahl der Raumdimensionen}$$

Es folgt die Thermodynamik:

$$F(T, V, N) = -NkT \ln\left(\frac{eV}{N\lambda_T^D}\right); \quad V = L^D \quad (\text{Stirling } N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) = Nk \ln\left(\frac{eV}{N\lambda_T^D}\right) + \frac{D}{2} N \cdot k$$

$\leftarrow \frac{D}{2}$

Innere Energie:

$$U = F + TS = \frac{D}{2} N k T \quad (\text{klassische Zustandsgl.})$$

Spezifische Wärme:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = N k \frac{D}{2} \quad (\text{Gleichverteilungssatz})$$

Druck:

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = k T \frac{N}{V} \quad (\text{Thermische Zustandsgl.})$$

Chemisches Potential:

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -kT \ln \left( \frac{V}{N \lambda_T^D} \right)$$

Achtung: Wenn der mittlere Teilchenabstand  $a = (V/N)^{1/D}$  kleiner wird als die thermische de-Broglie-Wellenlänge,  $a \ll \lambda_T$  (dies passiert bei tiefen Temp!), dann wird die Entropie nach den obigen Gleichungen negativ! Dies demonstriert das Versagen der klassischen Beschreibung, d.h. die Quantisierung der Energiemikrozustände wird wichtig.

Für Atome gilt bei 100K  $\lambda_T \approx 1 \text{ \AA}$   $\rightarrow$  für typische Gase gilt  $a \gg \lambda_T$   $\rightarrow$  Maxwell-Boltzmann-Beschreibung ok.

Dagegen gilt für Elektronen  $\lambda_T \approx 70 \text{ \AA}$ , dies ist viel größer als der mittlere Elektronenabstand in Metallen  $\rightarrow$  Metallelektronen müssen q.m. beschrieben werden.

Es ist nützlich, das Boltzmann-Gas in der grandkanonischen Gesamtheit zu betrachten:

$$\begin{aligned} \underline{Z_G} &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N/kT} Z_k^{(N)} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(Z_1)^N}{N!} e^{\mu N/kT} \\ &= \underline{\exp \left( Z_1 e^{\mu/kT} \right)} \end{aligned}$$

Daraus folgt das großkanonische Potential:

$$\Omega(T, V, \mu) = -kT \ln Z_G = -kT Z_1 e^{\mu/kT} = -kT \frac{V}{\lambda_T^D} e^{\mu/kT}$$

und daraus die Thermodynamik:

$$\langle N \rangle = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \frac{V}{\lambda_T^D} e^{\mu/kT} \quad \text{bzw.: } \mu = -kT \ln \frac{V}{\langle N \rangle \lambda_T^D}$$

$$S = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} = \left( \frac{D+2}{2} k - \frac{\mu}{T} \right) \frac{V}{\lambda_T^D} e^{\mu/kT} = \frac{D+2}{2} k \langle N \rangle + k \langle N \rangle \ln \frac{V}{\langle N \rangle \lambda_T^D}$$

$$P = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} = \frac{kT e^{\mu/kT}}{\lambda_T^D} = \langle N \rangle \frac{kT}{V}$$

$$\text{bzw.: } P \cdot V = \langle N \rangle kT$$

$$U = \Omega + TS + \mu N = \frac{D}{2} \langle N \rangle kT$$

In beiden Ensembles finden wir dieselben Zustandsgleichungen,  $PV = NkT$  und  $U = \frac{D}{2} NkT$ , wobei jeweils  $N$  und  $E$  durch Mittelwerte  $\langle N \rangle$  und  $U = \langle E \rangle$  zu ersetzen sind (gleiches gilt für das mikrokanonische Ensemble).

Wir leiten noch die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung ab.

Die Wahrscheinlichkeitsdichte der Impulsverteilung  $f(\vec{p})$  (d.h. die Zahl der Teilchen mit Impuls  $\vec{p}$  im Impulsraumvolumenelement  $d^3\vec{p}$  pro  $d^3\vec{p}$ ) ist

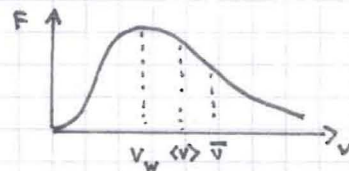
$$f(\vec{p}) = \frac{L^3}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{Z_1} e^{-\vec{p}^2/2mkT} = (2\pi mkT)^{-3/2} e^{-\vec{p}^2/2mkT}$$

Daraus die Wahrscheinlichkeitsdichte für die Geschwindigkeitsverteilung ( $\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m}$ )

$$f(\vec{v}) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m\vec{v}^2/2kT} \quad (\text{aus } f(\vec{p}) d^3p = f(\vec{v}) d^3v)$$

Für den Geschwindigkeitsbetrag  $|\vec{v}| = v$  folgt mit  $d^3v = 4\pi v^2 dv$ :

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



Für ein ideales Gas in einem gegebenen äußeren Potential,

$$H(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N V(\vec{q}_i)$$

geht man analog vor:  $Z_k = \frac{1}{N!} (Z_1)^N$  mit

$$Z_1 = \int \frac{d^3\vec{q} d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(-\frac{\vec{p}^2}{2m kT}\right) \exp\left(-\frac{V(\vec{q})}{kT}\right)$$

Damit faktorisiert die Verteilungsfkt.,  $f(\vec{q}, \vec{p}) = f(\vec{p}) \cdot \tilde{f}(\vec{q})$ .

Die Wahrscheinlichkeitsdichte der Ortsraumverteilung folgt

$$\underline{w(\vec{q}) = \tilde{C} \tilde{f}(\vec{q}) = C \exp\left(-\frac{V(\vec{q})}{kT}\right)},$$

wobei  $C, \tilde{C}$  Normierungsfaktoren sind.

Daraus folgt beispielsweise die barometrische Höhenformel:

$$V(\vec{q}) = m \cdot g \cdot z \quad (m: \text{Molekülmasse des idealen Gases})$$

$$\leadsto n(z) = n(z=0) e^{-mgz/kT} \quad (\text{Dichte})$$

Wegen  $P \cdot V = N kT$ ,  $n = N/V$  (lokales Gleichgewicht!)

folgt für den Druck:

$$\underline{P(z) = P_0 e^{-mgz/kT}} \quad (\text{Näherung: isotherme Atmosphäre})$$

#### 4.4. Gleichverteilungssatz

Wir betrachten ein klassisches System im thermodynamischen Gleichgewicht:

$$H(q, p) = T + V, \quad T = \sum p_i^2 / 2m_i$$

Für einen beliebigen Freiheitsgrad, der einen quadratischen Term additiv zur Hamiltonfunktion beiträgt — dies kann eine Impulskomponente oder auch eine Ortskoordinate (s.v.) sein,

$$H(q_1, p_1, \dots, p_f) = \epsilon_1(p_1) + H'(q_1, p_2, \dots, p_f),$$

$$\epsilon_1(p_1) = \alpha p_1^2,$$

folgt:

$$\langle \epsilon_1 \rangle = \frac{\int dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f \epsilon_1 e^{-(\epsilon_1 + H')/kT}}{\int dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f e^{-(\epsilon_1 + H')/kT}} = \frac{\int dp_1 \alpha p_1^2 e^{-\alpha p_1^2/kT}}{\int dp_1 e^{-\alpha p_1^2/kT}}$$

$$\beta = 1/kT$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \underbrace{\int dp_1 e^{-\alpha p_1^2 \beta}}_{\sqrt{\frac{\pi}{\alpha \beta}}} = \frac{1}{2\beta}$$

$$\leadsto \langle \epsilon_1 \rangle = \frac{1}{2} kT \quad \text{Gleichverteilungssatz}$$

Jedes unabh. quadratische Glied in der Hamiltonfunktion eines klassischen Systems, das sich im td. Gleichgewicht befindet, hat einen statistischen Mittelwert von  $\frac{1}{2} kT$ .

Beispiele:

• Kinetische Energie  $\langle T \rangle = N \cdot \frac{D}{2} kT$  für  $N$  Teilchen in  $D$  Dimensionen

• Harmonischer Oszillator (1d):

$$H = p^2/2m + m/2 \omega^2 x^2, \quad \langle H \rangle = 2 \times \frac{1}{2} kT$$

• Zweiatomiges Molekül: 3x Translation, kin+pot Energie d. Schwingung;

$$2\text{-fache Rotation} \quad \langle H \rangle = \langle H_{\text{kin}} \rangle + \langle H_{\text{vib}} \rangle + \langle H_{\text{rot}} \rangle = \frac{7}{2} kT$$

• Festkörper (Einstein-Modell):  $H = \sum_i^N \left( \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \tilde{r}_i^2 \right)$  Phononen

$$\leadsto \langle H \rangle = 3NkT, \quad C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = 3Nk$$

(Dulong-Petit)

Wir behandeln noch das sogenannte Virialtheorem:

Für ein klassisches System mit beliebigen Kräften heißt

$$\varphi = \left\langle \sum_{j=1}^{3N} q_j F_j \right\rangle_t, \quad F_j = \dot{p}_j = - \frac{\partial H}{\partial q_j} \quad (\text{Kraft})$$

das Virial (der Kraft). Im Rahmen der klassischen Mechanik folgt  
(el. vis = Kraft)

$$q_j F_j = m q_j \ddot{q}_j = \frac{d}{dt} m q_j \dot{q}_j - m \dot{q}_j^2$$

Das Zeitmittel des ersten Terms ist i.a. Null; es folgt

$$\langle \dot{T} \rangle_t = \left\langle \sum_j \frac{d}{dt} m q_j \dot{q}_j \right\rangle_t = - \frac{1}{2} \left\langle \sum_j q_j F_j \right\rangle_t = - \frac{\varphi}{2}$$

(Virialsatz der klass. Mechanik).

Mit Hilfe des Gleichverteilungssatzes,  $\langle \dot{T} \rangle = \frac{3}{2} N k T$ ,

folgt das Virialtheorem der klass. Statistik:

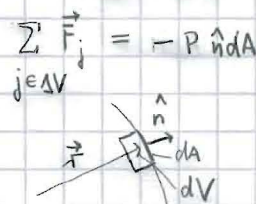
$$\langle \varphi \rangle = \left\langle \sum_j q_j \dot{p}_j \right\rangle = - 3 N k T$$

Daraus läßt sich beispielsweise die Zustandsgleichung des idealen Gases herleiten. Wenn man die Kräfte der Schallerwand beobachtet, erhält

man

$$\langle \varphi \rangle = - 3 P V \quad \leadsto \quad P V = N k T$$

$$\langle \sum_j q_j F_j \rangle = - P \oint \vec{r} \cdot d\vec{A}, \quad \text{Gauß mit } \text{div } \vec{F} = 3$$



Bem Die aus dem Gleichverteilungssatz folgende Regel,

$$\langle H \rangle = \frac{f}{2} N k T \quad (f = \text{Zahl der Freiheitsgrade pro Teilchen}),$$

$$C(T) = \frac{f}{2} N k, \quad \text{steht im Widerspruch zum 3. Hauptsatz}$$

$$C(T) \rightarrow 0 \quad \text{für } T \rightarrow 0! \quad \hat{=} \quad \text{Quanteneffekte werden bei}$$

sehr niedrigen Temperaturen wichtig!

Virialsatz alternativ (WW-frei):

$$\begin{aligned}
 \left\langle p \frac{\partial H}{\partial p} \right\rangle &= \frac{1}{Z} \int \frac{dx dp}{2\pi\hbar} p \frac{\partial H}{\partial p} e^{-H/kT} \\
 &= \frac{1}{Z} \int \frac{dx dp}{2\pi\hbar} (-kT) p \frac{\partial}{\partial p} (e^{-H/kT}) \\
 &\stackrel{p.i.}{=} kT \frac{1}{Z} \int \frac{dx dp}{2\pi\hbar} e^{-H/kT} = kT
 \end{aligned}$$

$$\left\langle x \frac{\partial H}{\partial x} \right\rangle = kT \quad \text{analog}$$

## 4.5. Quantenstatistiken idealer Gase

Wir betrachten ein System aus  $N$  identischen <sup>nichtwechselwirkenden</sup> quantenmechanischen Teilchen, beschrieben durch den Hamiltonoperator,

$$\hat{H}(1, \dots, N) = \sum_{j=1}^N \hat{h}(j),$$

wobei  $j = (\vec{r}_j, \sigma_j)$  für die Orts- und Spinvariable eines Teilchens steht.

Der Einteilchen-Hamiltonoperator  $h$  besitze (Einteilchen-) Eigenzustände

$$h|\lambda\rangle = \varepsilon_\lambda |\lambda\rangle.$$

Der Hilbertraum des  $N$ -Teilchen-Systems läßt sich aus Zustandsvektoren aufbauen, die ein direktes Produkt von Einteilchenzuständen sind,

$$\Phi^P(1, \dots, N) = \varphi_{\lambda_1}(1) \varphi_{\lambda_2}(2) \dots \varphi_{\lambda_N}(N),$$

wobei  $\varphi_\lambda(j) = \langle j|\lambda\rangle$  die Einteilchenwellenfkt in der Ortsdarstellung bezeichnet. Diese stellen eine vollständige Orthonormalbasis dar:

$$\int dj \varphi_\lambda^*(j) \varphi_{\lambda'}(j) = \delta_{\lambda, \lambda'}, \quad \sum_\lambda \varphi_\lambda^*(j) \varphi_\lambda(j') = \delta(j-j')$$

Damit sind auch die Produktzustände  $\Phi^P$  orthonormal ( $n = \{\lambda_1, \dots, \lambda_N\}$ ):

$$\langle \Phi_n^P | \Phi_{n'}^P \rangle = \int d1 \dots dN \Phi_n^{P*}(1, \dots, N) \Phi_{n'}^P(1, \dots, N) = \delta_{\lambda_1, \lambda'_1} \dots \delta_{\lambda_N, \lambda'_N},$$

$\Phi^P$  ist außerdem Eigenzustand von  $H$ :

$$\hat{H}|\Phi_n^P\rangle = E_n |\Phi_n^P\rangle, \quad E_n = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{\lambda_j}$$



Für identische, nicht lokalisierbare (und damit nicht numerierbare!) Teilchen gilt das Postulat:

Teilchen gilt das Postulat:

! Zustände, die sich nur durch Austausch zweier identischer Teilchen unterscheiden, sind äquivalent, d.h. sie führen zu gleichen beobachtbaren Eigenschaften.

Den Austausch zweier Teilchen kann man mittels eines Permutationsoperator  $\hat{P}_{ij}$  formulieren, der die Teilchen  $i$  und  $j$  austauscht:

$$\hat{P}_{ij} \Phi(1, \dots, i, j, \dots, N) = \Phi(1, \dots, j, i, \dots, N)$$

Aus der Invarianz physikalischer Eigenschaften folgt die Forderung

$$\hat{P}_{ij} \Phi = e^{i\theta} \Phi,$$

denn Zustände  $e^{i\theta} \Phi$  mit beliebiger Phase  $\theta$  bilden den Satz unitär äquivalenter Zustände.

In  $D=3$  Dimensionen läßt sich dies mit zwei Klassen von Vielteilchenzuständen erfüllen:

- ① Symmetrische Zustände,  $\hat{P}_{ij} \Phi = \Phi \quad \forall \hat{P}_{ij}$  „Bosonen“
- ② Antisymmetrische Zustände,  $\hat{P}_{ij} \Phi = -\Phi$  „Fermionen“

Bemerkungen:

— Eine genauere Untersuchung der Permutationen ergibt:

$D=3$ :  $\theta = 0, \pi$   $\rightarrow$  Bosonen & Fermionen

$D=2$ :  $\theta$  beliebig  $\rightarrow$  „Anyonen“

$D=1$ :  $\theta$  beliebig irrelevant, da kein Teilchenaustausch möglich

— Im Rahmen der relativistischen Quantenfeldtheorie folgt das

„Spin-Statistik-Theorem“:

Fermionen besitzen halbzahligen Spin ( $S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$ );

Bosonen besitzen ganzzahligen Spin ( $S = 0, 1, \dots$ ).

Aus den Eigenwerten  $\pm 1$  des Permutationsoperators läßt sich die Struktur der g.m. Vielteilchenzustände ableiten.

Für Bosonen gilt: (Im folgenden sei  $\hat{P}^{(p)}$  ein Permutationsoperator, der  $p$  Permutationen von jeweils 2 Teilchen bewirkt.)

Total symmetrische Zustände können als Summe über alle  $N!$  Permutationen von Teilchen geschrieben werden,

$$\underline{|\Phi_S\rangle} = K_S \sum_{p^{(r)}} \hat{P}^{(r)} |\Phi\rangle \quad (K_S: \text{Normierung}),$$

denn es gilt:

$$\hat{P}^{(r)} |\Phi_S\rangle = K_S \sum_p \hat{P}^{(r)} \hat{P} |\Phi\rangle = K_S \sum_{p''} \hat{P}^{(r)} |\Phi\rangle$$

(Permutationen bilden eine Gruppe!)

Im folgenden nehmen wir an, daß  $\Phi = \Phi^p = \varphi_{\lambda_1}(x_1) \dots \varphi_{\lambda_N}(x_N)$  ein Produktzustand aus Einteilchenzuständen ist. Dann gilt:

$$\langle \Phi_S | \Phi_S \rangle = |K_S|^2 N! \left( \prod_{\lambda} n_{\lambda}! \right)^{-1} \stackrel{!}{=} 1, \quad \text{hier!}$$

wobei  $n_{\lambda}$  die Anzahl des  $H$ -Eigenzustandes  $\varphi_{\lambda}$  in  $\Phi$  bezeichnet.

$$K_S = \frac{\sqrt{\prod n_{\lambda}!}}{\sqrt{N!}}$$

In  $|\Phi_S\rangle$  steckt nicht mehr die Information, welches Teilchen in welchem Einteilchenzustand  $\varphi_{\lambda}$  vorkommt, sondern nur, wie oft jeder Einteilchenzustand besetzt ist. D.h.  $|\Phi_S\rangle$  ist eindeutig charakterisiert durch die Besetzungszahlen  $n_{\lambda}$  und die Angabe der Symmetrie ( $S$ ):

$$|\Phi_S\rangle = |n_1 n_2 \dots\rangle_S = |\{n_{\lambda}\}\rangle_S$$

Die  $|\{n_{\lambda}\}\rangle$  bilden ein vollständiges orthonormales Basissystem im Hilbertraum der Bosonsysteme mit beliebiger Teilchenzahl **(Fock-Raum)**.

Orthogonalität:  $\langle \{n_\lambda'\} | \{n_\lambda\} \rangle = \delta_{n_1, n_1'} \delta_{n_2, n_2'} \dots$

Vollständigkeit  $\sum_{\{n_\lambda\}} | \{n_\lambda\} \rangle \langle \{n_\lambda\} | = \hat{1}$

Die Zustände  $| \{n_\lambda\} \rangle$  sind Eigenzustände des Teilchenzahl operators  $\hat{N}$

$$\hat{N} | \{n_\lambda\} \rangle = \sum_\lambda n_\lambda | \{n_\lambda\} \rangle,$$

für Bosonen sind die  $n_\lambda = 0, 1, 2, \dots$  beliebig.

Für nicht wechselwirkende Systeme und eine Einteilchenbasis  $\varphi_\lambda$  aus Eigenzuständen des Einteilchen-Hamilton-Operators sind die  $| \{n_\lambda\} \rangle$  auch

Energieeigenzustände:

$$\hat{H} | \{n_\lambda\} \rangle = \sum_\lambda n_\lambda \varepsilon_\lambda | \{n_\lambda\} \rangle$$

Für Fermionen gilt:

Total antisymmetrische Zustände kann man analog bilden:

$$| \bar{\Phi}_a \rangle = K_a \sum_{P^{(a)}} (-1)^P \hat{P}^{(a)} | \Phi \rangle$$

Die Antisymmetrie folgt aus

$$\begin{aligned} \hat{P}^{(a)} | \bar{\Phi}_a \rangle &= K_a \sum_P (-1)^P \hat{P}^{(a)} \hat{P} | \Phi \rangle = K_a (-1)^{P'} \sum_{P''} (-1)^{P''} \hat{P}^{(a)} | \Phi \rangle \\ &= (-1)^{P'} | \bar{\Phi}_a \rangle \end{aligned}$$

mit

$$(-1)^{P''} = (-1)^{P'P}$$

Für Fermionen sind nur  $n_\lambda = 0, 1$  zulässig, da für  $n_\lambda > 1$

sofort  $| \bar{\Phi}_a \rangle = 0$  folgt.  <sup>$P(\bar{\Phi}_a) = \bar{\Phi}_a = -\bar{\Phi}_a$</sup>  (Damit  $K_a = 1/\sqrt{N!}$ .)

**(Pauli-Prinzip)**

Dieser Zustand  $| \bar{\Phi}_a \rangle$  lässt sich als Slater-Determinante schreiben.

Bsp	2 Teilchen	Bosonen	$\bar{\Phi}_S = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(1) \varphi_2(2) + \varphi_2(1) \varphi_1(2))$
		Fermionen	$\bar{\Phi}_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(1) \varphi_2(2) - \varphi_2(1) \varphi_1(2))$ $= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) \end{vmatrix}$

Wir berechnen nun die Zustandssumme für ein System identischer, nicht wechselwirkender Bosonen oder Fermionen, d.h.

$$\hat{H} = \sum_j h(j), \quad h|\lambda\rangle = \epsilon_\lambda |\lambda\rangle.$$

Die Berechnung ist besonders einfach in der großkanonischen Gesamtheit:

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_N \sum_{\substack{n_\lambda, \\ \sum n_\lambda = N}} e^{-\beta(E - \mu N)} = \sum_{n_\lambda} \sum_{n_{\lambda_2} \dots} e^{-\sum \beta n_\lambda (\epsilon_\lambda - \mu)} \\ &= \prod_{\lambda} Z_{\lambda} \quad (\beta = 1/kT) \end{aligned}$$

Offensichtlich faktorisiert die Zustandssumme, mit

$$Z_{\lambda} = \sum_{n_{\lambda}} e^{-n_{\lambda} (\epsilon_{\lambda} - \mu) / kT}$$

Für Bosonen ist:

$$Z_{\lambda}^B = \sum_{n_{\lambda}=0}^{\infty} e^{-\beta n_{\lambda} (\epsilon_{\lambda} - \mu)} = 1 + e^{-\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)} + e^{-2\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)}}$$

Für Fermionen gilt:

$$Z_{\lambda}^F = \sum_{n_{\lambda}=0,1} e^{-\beta n_{\lambda} (\epsilon_{\lambda} - \mu)} = 1 + e^{-\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)}$$

Aus  $Z_G$  erhält man in üblicher Weise das großkan. td. Potential

$$\Omega(T, V, \mu) = -kT \ln Z_G$$

Insbesondere kann man die mittleren Besetzungszahlen der Einzelteilchenniveaus berechnen:

$$\langle n_{\lambda} \rangle = \frac{1}{Z_{\lambda}} kT \frac{\partial}{\partial \mu} Z_{\lambda} = \frac{1}{Z_{\lambda}} \sum_{n_{\lambda}} n_{\lambda} e^{-\beta n_{\lambda} (\epsilon_{\lambda} - \mu)}$$

Man erhält für Bosonen die sogenannte **Bose-Einstein-Verteilung**:

$$\langle n_{\lambda} \rangle^B = \frac{1}{e^{(\epsilon_{\lambda} - \mu)/kT} - 1} \equiv n_B(\epsilon_{\lambda} - \mu)$$

und für Fermionen die **Fermi-Dirac-Verteilung**:

$$\langle n_{\lambda} \rangle^F = \frac{1}{e^{(\epsilon_{\lambda} - \mu)/kT} + 1} \equiv n_F(\epsilon_{\lambda} - \mu)$$

Für hohe Energien  $\epsilon_{\lambda}$  gilt in beiden Fällen  $\langle n_{\lambda} \rangle \approx e^{-(\epsilon_{\lambda} - \mu)/kT}$ ,

(Dies gilt auch im Hochtemp.-Limit wegen  $\mu/kT \gg 1$ , siehe später.) (Maxwell-Boltzmann)

## 4.6. Ideales Fermi-Gas

Wir betrachten ein Gas nicht wechselwirkender Fermionen im Kontakt mit einem Wärme- und Teilchenreservoir. Die großkanonische Zustandssumme ist

$$Z_G = \sum_P e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} = \prod_{\lambda} \left[ 1 + e^{-\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)} \right]$$

Die Wahrscheinlichkeiten dafür, daß <sup>der</sup> Einkeilenniveau  $\lambda$  mit  $n_{\lambda}$  ( $= 0, 1$ ) Teilchen besetzt ist, ist:

$$p_{\lambda}(n_{\lambda}) = \frac{e^{-\beta n_{\lambda}(\epsilon_{\lambda} - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)}}$$

Die mittlere Besetzungszahl ist dann

$$\langle n_{\lambda} \rangle^F = \sum_{n_{\lambda}} n_{\lambda} p_{\lambda}(n_{\lambda}) = \frac{1}{e^{(\epsilon_{\lambda} - \mu)/kT} + 1} =: n_F(\epsilon_{\lambda} - \mu)$$

Die Fluktuationen in der Teilchenzahl sind gegeben durch

$$\langle (n_{\lambda} - \langle n_{\lambda} \rangle)^2 \rangle = \langle n_{\lambda}^2 \rangle - \langle n_{\lambda} \rangle^2 = n_F(\epsilon_{\lambda} - \mu) (1 - n_F(\epsilon_{\lambda} - \mu)) \leq n_F(\epsilon_{\lambda} - \mu)$$

wobei  $n_{\lambda}^2 = n_{\lambda}$  benutzt wurde. Damit folgt auch

$$\langle n_{\lambda} n_{\lambda'} \rangle = \begin{cases} \langle n_{\lambda} \rangle \langle n_{\lambda'} \rangle & \text{für } \lambda \neq \lambda' \\ \langle n_{\lambda} \rangle & \text{für } \lambda = \lambda' \end{cases}$$

da die Einkeilenniveaus unabh. sind (und die Fermionen nicht wechselwirkend).

Die Fluktuationen in der Gesamtteilchenzahl sind dann:

$$\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle \stackrel{\langle n_{\lambda}^2 \rangle = \langle n_{\lambda} \rangle}{=} \sum_{\lambda \lambda'} \left[ \langle n_{\lambda} n_{\lambda'} \rangle - \langle n_{\lambda} \rangle \langle n_{\lambda'} \rangle \right] = \sum_{\lambda} \left[ \langle n_{\lambda} \rangle - \langle n_{\lambda} \rangle^2 \right] \leq \langle N \rangle$$

mit  $\langle N \rangle = \sum_{\lambda} \langle n_{\lambda} \rangle$ . Für die relative Schwankung folgt:

$$\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} \leq \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0 \quad \checkmark$$

Die Thermodynamik folgt aus dem großkanonischen Potential:

$$\Omega(T, V, \mu) = -kT \ln Z_G = -kT \sum_{\lambda} \ln \left( 1 + e^{-(\epsilon_{\lambda} - \mu)/kT} \right)$$

$$N = \langle N \rangle = - \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \sum_{\lambda} n_F(\epsilon_{\lambda} - \mu)$$

$$S = - \frac{\partial \Omega}{\partial T} \stackrel{\text{End.}}{=} - \frac{\partial \Omega}{\partial T} + \sum_{\lambda} \frac{\epsilon_{\lambda} - \mu}{T} n_F(\epsilon_{\lambda} - \mu)$$

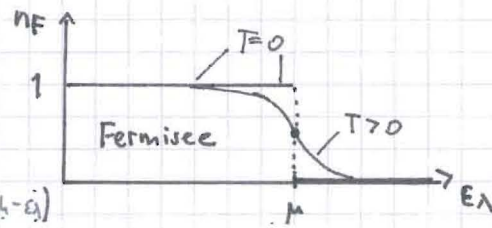
$$P = - \frac{\partial \Omega}{\partial V} = - \frac{\partial \Omega}{\partial V} \quad (\text{es war } \Omega = -PV)$$

Grenzfall  $T=0$ 

$$n_\lambda = \begin{cases} 1 & \text{für } \epsilon_\lambda < \mu \text{ (besetzt)} \\ 0 & \text{für } \epsilon_\lambda > \mu \text{ (leer)} \end{cases}$$

Es folgt mit

$$\lim_{T \rightarrow 0} -kT \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon_\lambda + 1)}) = (\epsilon_\lambda - \mu) \Theta(\mu - \epsilon_\lambda)$$



für das großkanonische Potential:

$$\Omega = \sum_\lambda (\epsilon_\lambda - \mu) \Theta(\mu - \epsilon_\lambda),$$

dies ist (natürlich) die Grundzustandsenergie (bezogen auf  $\mu$ ).

Man definiert die Fermienergie  $\epsilon_F := \mu(T=0)$ .

Für festes  $\langle N \rangle$ :

Achtung:  $\mu(T)$  ist temp.-abhängig,  $\epsilon_F$  ist konstant (per Definition).

In Metallen ist typischerweise  $\epsilon_F \approx 5 \dots 10 \text{ eV}$ . Dies definiert die

Fermitemperatur nach  $\epsilon_F = kT_F \rightarrow T_F \sim 10^5 \text{ K}$  (!).

h.c.

Tiefenemperaturbereich  $kT \ll \epsilon_F$ 

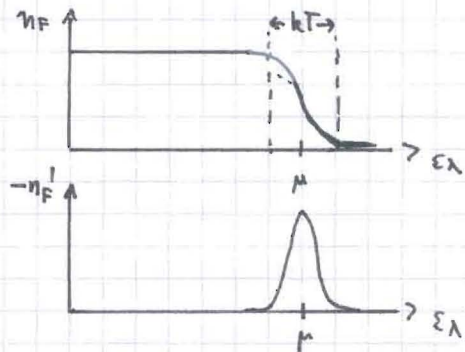
Die scharfe Fermikante ( $T=0$ ) wird

für  $T>0$  auf einer Skala  $kT$

verbreitert. Die Ableitung

$$-\frac{\partial n_F(\epsilon_\lambda - \mu)}{\partial \epsilon_\lambda} = \frac{1}{4kT \cosh^2 \frac{\epsilon_\lambda - \mu}{2kT}}$$

bildet ein scharfes Maximum bei  $\epsilon_\lambda = \mu$ .



Wir wollen jetzt die fol. Eigenschaften im Bereich  $kT \ll \epsilon_F$

(sog. entartetes Fermigas) durch eine Tiefenperaturentwicklung

berechnen. Ausgangspunkt ist

$$\Omega = -kT V (2s+1) \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon D(\epsilon) \ln [1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)}]$$

mit der Zustandsdichte ( $s$  ist der spin der Teilchen)

$$D(\epsilon) = \frac{1}{V(2s+1)} \sum_\lambda \delta(\epsilon - \epsilon_\lambda).$$

Zweifache partielle Integration liefert

$$\Omega_1 = -V(2s+1) \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon b(\varepsilon) (-n_F'(\varepsilon-\mu))$$

mit  $b(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\varepsilon} d\varepsilon' a(\varepsilon')$ ;  $a(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\varepsilon} d\varepsilon' D(\varepsilon')$ .

Da  $n_F'$  nur nahe  $\varepsilon = \mu$  von Null verschieden ist, kann  $b$  entwickelt werden:

$$b(\varepsilon) = b(\mu) + \frac{b'(\mu)}{a(\mu)} (\varepsilon - \mu) + \frac{1}{2} \frac{b''(\mu)}{D(\mu)} (\varepsilon - \mu)^2 + \dots$$

Wir benötigen damit folgende Integrale:

$$I_n = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^n (-n_F'(\varepsilon - \mu)) = \begin{cases} 1 & n=0 \\ \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 & n=2 \\ \frac{7\pi^4}{15} (kT)^4 & n=4 \end{cases}$$

( $I_n = 0$  für  $n$  ungerade)

Es folgt:

$$\frac{\Omega_1}{V} = (2s+1) \left[ -b(\mu) - \frac{\pi^2}{6} D(\mu) (kT)^2 + \mathcal{O}(kT)^4 \right] = -P$$

Diese Tieftemperaturentwicklung wird **Sommerfeld-Entwicklung** genannt.

Die tot. Größen ergeben sich zu:

$$N(T) = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = V(2s+1) \left[ \frac{\partial b}{\partial \mu} + \frac{\pi^2}{6} \frac{\partial D(\mu)}{\partial \mu} (kT)^2 + \dots \right]$$

mit  $\frac{\partial b}{\partial \mu} = a(\mu) = a(\varepsilon_F) + (\mu - \varepsilon_F) a'(\varepsilon_F) + \dots$ ,

$$a(\varepsilon_F) = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon' D(\varepsilon') = \frac{N(T=0)}{V(2s+1)}, \quad a'(\varepsilon_F) = D(\varepsilon_F)$$

$$N(T) \stackrel{!}{=} N(T=0)$$

Chem. Pot.

$$\mu(T) = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6} \frac{1}{D(\varepsilon_F)} \left( \frac{\partial D(\varepsilon_F)}{\partial \varepsilon_F} \right) (kT)^2 + \mathcal{O}(kT)^4$$

falls  $\langle N \rangle$  fest!

Entropie:

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = \frac{1}{(2s+1)} V \frac{\pi^2}{3} D(\varepsilon_F) k^2 T + \dots$$

Spez. Wärme:

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = S + \dots$$

Bemerkungen zu  $S(T)$  und  $C_V(T)$ 

- 1)  $S(T) \rightarrow 0$  für  $T \rightarrow 0$  in Übereinstimmung mit 3.45
- 2)  $C_V = \gamma T$  mit  $\gamma \propto D(\epsilon_F)$  - dies ist der dominierende Beitrag zur Wärmekapazität von Metallen bei tiefen Temp. !
- 3) Lineare Abh.  $S \propto T$ ,  $C_V \propto T$  für tiefe Temperaturen ist Folge der endlichen Zustandsdichte an der Fermi-Kante,  $D(\epsilon_F) > 0$ , d.h. es existieren Anregungen mit beliebig kleiner Anregungsenergie.  
(Dies gilt nicht in Isolatoren, Supraleitern, Halbleitern, Semimetallen, ...)

Kompressibilität

$$\kappa_T = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial n}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{n^2} \left( \frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_T$$

(siehe Kap 1)  
(oder Gibbs-Duhem  
 $dP = n d\mu$  falls  $dT=0$ )

Mit

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{V} \sum_{\lambda} n_F(\epsilon_{\lambda} - \mu)$$

$$= (2s+1) \int d\epsilon D(\epsilon) n_F(\epsilon - \mu)$$

folgt

$$\left( \frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_T = (2s+1) D(\epsilon_F) + \mathcal{O}(T^2) \quad \leadsto \quad \kappa_T \propto D(\epsilon_F)$$

Magnetismus

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - \mu_B \vec{\sigma} \cdot \vec{B} \quad (\sigma_z = \pm 1)$$

Das Magnetfeld führt zu zwei Effekten: der  $\vec{A}$ -Term erzeugt Landau-Diamagnetismus, der  $\vec{\sigma}$ -Term Pauli-Paramagnetismus.

Im folgenden betrachten wir nur den paramagnetischen Term, für  $S = \frac{1}{2}$ .

Der Effekt des Feldes läßt sich als Aufspaltung der EinTeilchenenergien auffassen:

$$\epsilon_{\vec{p}\sigma} = \epsilon_{\vec{p}} \mp \mu_B B$$

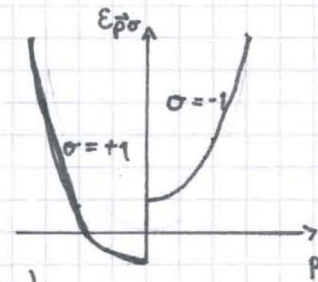


Die Magnetisierung folgt

$$M = \mu_0 \sum_{\vec{p}} [n_F(\epsilon_{\vec{p}\uparrow} - \mu) - n_F(\epsilon_{\vec{p}\downarrow} - \mu)]$$

Für kleine Felder  $B$  läßt sich  $n_F$  entwickeln,  
und man erhält die Pauli-Spinnsuszeptibilität (pro Volumen)

$$\chi = \frac{1}{V} \frac{\partial M}{\partial B} = 2 \mu_0^2 D(\epsilon_F) + o(T^2)$$



Offensichtlich sind viele Tieftemperatur-Eigenschaften des Fermi-Gases  
nur durch die Zustandsdichte an der Fermi-Kante,  $D(\epsilon_F)$ , bestimmt.

Zur expliziten Berechnung der Zustandsdichte (und weiterer Größen)

betrachten wir jetzt speziell:

Freie nichtrelativistische Fermionen mit period. Randbedingungen im einem  
Kasten mit Volumen  $V = L^D$ . Die Eigenzustände sind ebene Wellen mit  
Impulseigenwerten

$$\vec{p}_i = \frac{2\pi\hbar}{L} \vec{n}_i, \quad \vec{p} = (p_x, p_y, p_z) \text{ für } D=3, \quad n_i \text{ ganzzahlig}$$

Die Einteilchenzustände  $\lambda$  heißen Quantenzahlen  $\vec{p}\sigma$  ( $\sigma = \text{Spin}$ ) mit Energien:

$$\epsilon_\lambda = \epsilon_{\vec{p}\sigma} = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left( \frac{2\pi\hbar}{L} \right)^2 \sum_{i=1}^D n_i^2$$

Die Zustandsdichte  $N(\epsilon)$  pro Spinrichtung ist dann

$$\begin{aligned} D(\epsilon) &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{p}} \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{p}}) = \frac{1}{V} \frac{V}{(2\pi\hbar)^D} \int d^D p \delta(\epsilon - \epsilon_p) \\ &= \frac{\Omega_D}{(2\pi\hbar)^D} \int_0^\infty dp p^{D-1} \delta(\epsilon - \epsilon_p) = \frac{\Omega_D}{(2\pi\hbar)^D} m \frac{(\sqrt{2m\epsilon})^{D-2}}{p(\epsilon)}, \end{aligned}$$

$\frac{d\epsilon}{dp} = \frac{p}{m}$

dabei ist  $\Omega_D$  die Oberfläche der Einheitskugel in  $D$  Dimensionen.

Wir definieren den Fermi-Impuls  $p_F$ :

$$p_F := p(\epsilon_F) = \sqrt{2m\epsilon_F} =: \hbar k_F \quad (k_F: \text{Fermi-Wellenzahl})$$

Bei  $T=0$  sind alle Zustände mit  $\epsilon < \epsilon_F$  besetzt, d.h.

$|\vec{p}| = p_F$  definiert die **Fermi-Fläche** im Impulsraum, welche die besetzten von den unbesetzten Zuständen trennt.

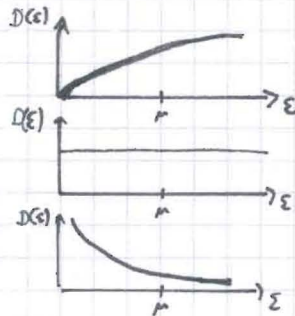
(Für kompliziertere Dispersionsrelationen definiert <sup>allgemein</sup>  $\epsilon_F = \epsilon_F$  die Fermi-Fläche.)

Konkret ergibt sich für die Zustandsdichte: ( $\rho(\epsilon) = \sqrt{2m\epsilon}$ )

$$D=3, \Omega_3 = 4\pi, \mathcal{D}(\epsilon) = \frac{m \rho(\epsilon)}{2\pi^2 \hbar^3} \sim \epsilon^{1/2}$$

$$D=2, \Omega_2 = 2\pi, \mathcal{D}(\epsilon) = \frac{m}{2\pi \hbar^2} \sim \epsilon^0$$

$$D=1, \Omega_1 = 2, \mathcal{D}(\epsilon) = \frac{m}{\pi \hbar} \sim \epsilon^{-1/2}$$



Für die Gesamtteilchenzahl folgt bei  $T=0$ :

$$N = V(2s+1) \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon' \mathcal{D}(\epsilon') = \frac{V(2s+1)}{(2\pi \hbar)^D} \underbrace{\frac{\Omega_D}{D} p_F^D}_{\text{Volumen der Fermikugel}}$$

damit  $N \propto V \epsilon_F^{D/2}$  und  $\epsilon_F \propto n^{2/D}$ .

Analog folgt für die Energie bei  $T=0$ :

$$U = \langle E \rangle = V(2s+1) \int_{-\infty}^{\epsilon_F} d\epsilon' \epsilon' \mathcal{D}(\epsilon') \stackrel{\mathcal{D}(\epsilon) \sim \epsilon^{D/2}}{\downarrow} = \frac{D}{D+2} N \epsilon_F$$

Die tot. Funktionen lassen sich kompakt schreiben (in  $D=3$ , für  $\epsilon_F = p_F^2/2m$ )

mit

$$f_{5/2}(z) := \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx x^2 \ln(1 + ze^{-x^2}) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\ell+1} z^{\ell}}{\ell^{5/2}}$$

$$f_{3/2}(z) := z \frac{\partial}{\partial z} f_{5/2}(z) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\ell+1} z^{\ell}}{\ell^{3/2}}, \quad z = e^{\beta \mu}$$

Fugazität

Sowie der thermischen de-Broglie-Wellenlänge

$$\lambda_T^2 = \frac{2\pi \hbar^2}{m k T}$$

Allgemein:

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

$$\Gamma(n) = (n-1)! \\ \Gamma(z) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{z-1} dt$$

So folgt aus  $\Omega_G = -PV = -kT \ln Z_G$ : (siehe Ü6)

$$\frac{P}{kT} = \frac{(2s+1)}{\lambda_T^3} f_{5/2}(z), \quad \text{außerdem} \quad \frac{N}{V} = \frac{(2s+1)}{\lambda_T^3} f_{3/2}(z)$$

Die innere Energie ergibt sich zu

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G = \frac{3}{2} kT \frac{V(2s+1)}{\lambda_T^3} f_{5/2}(z) = \frac{3}{2} NkT \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)}$$

$$\leadsto P = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$$

Für die Entropie erhält man

$$S = Nk \left( \frac{5}{2} \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} - \ln z \right)$$

Konkret ergibt sich: ( $D=3$ )

Vgl. klass.  $PV = NkT$

$$\underline{T=0} \quad U = \frac{3}{5} N \epsilon_F = \frac{3}{5} NkT_F, \quad \text{mit } P = \frac{2}{3} \frac{U}{V} \leadsto \underline{PV = \frac{2}{5} NkT_F}$$

$$\frac{N}{V} = \frac{2s+1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4\pi}{3} \frac{p_F^3}{P_F} \leadsto \frac{P_F}{2\pi\hbar} = \left( \frac{n}{2s+1} \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \sim \frac{1}{d} \quad (d = \text{mittl. Teilchendicht.})$$

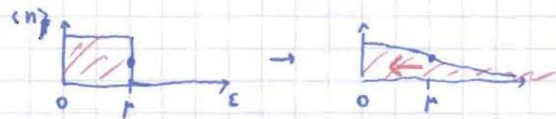
$$\underline{T \ll T_{\text{F}}} \quad U = \frac{3}{5} N \epsilon_F \left( 1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left( \frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right) \quad (\text{Sommerfeld})$$

Hochtemperatur - Bereich  $kT \gg \epsilon_F$  („Schwache Gasentartung“)

Hier erwarten wir Übergang zu klassischem Verhalten (Boltzmann-Gas).

Vermutung (s.v.):

$$= \frac{\mu}{kT} \gg 1$$



Dann geht die Fermi-Dirac-Verteilung in die Boltzmann-Verteilung

über:

$$n_F(\epsilon_\lambda - \mu) \approx e^{-(\epsilon_\lambda - \mu)/kT} \ll 1$$

Die Teilchendichte wird

$$n = \frac{N}{V} = (2s+1) \int d\epsilon D(\epsilon) e^{-(\epsilon - \mu)/kT}$$

$$= \frac{2s+1}{V} \sum_{\epsilon_F} n_F(\epsilon_F - \mu)$$

Für freie Fermionen in  $D=3$  wissen wir

$$D(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2m^3}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon} =: C_3 \sqrt{\varepsilon},$$

damit

$$n = (2s+1) C_3 e^{\mu/kT} \int_0^\infty d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} e^{-\varepsilon/kT} = \tilde{C}_3 e^{\mu/kT} (kT)^{3/2}$$

mit

$$\tilde{C}_3 = (2s+1) C_3 \int_0^\infty dx \sqrt{x} e^{-x} = (2s+1) C_3 \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

Die Gleichung für  $n$  läßt sich nach  $\mu$  auflösen:

$$\mu(T) = kT \ln \frac{n}{\tilde{C}_3 (kT)^{3/2}} = kT \ln \left[ \frac{4}{3\pi} \frac{\lambda_T^3}{\lambda_F^3} \right] = \frac{3}{2} kT \ln \frac{\varepsilon_F}{kT} + \text{const}$$

mit

$$\lambda_T = \left( \frac{2\pi \hbar^2}{m kT} \right)^{1/2}$$

thermische de-Broglie-Wellenlänge

$$\lambda_F = 2\pi \hbar / p_F$$

Fermi-Wellenlänge ( $\propto d$ : mittl. Teilchenabstand)  
 $\frac{1}{n^{1/3}}$

Für  $\lambda_T \ll \lambda_F$  (äquivalent  $\varepsilon_F \ll kT$ ) folgt damit  $-\mu \gg kT$ .

Das td. Potential ist:

$$\frac{\Omega}{V} = -kT \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) \ln \left( 1 + e^{-(\varepsilon-\mu)/kT} \right) \approx -kT \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) e^{-(\varepsilon-\mu)/kT} \\ = -kT n = -P$$

Damit:

$$\underline{PV = NkT}$$

(Das Fermi-Gas bei hoher Temp. folgt der Zustandsgl. des klass. id. Gases!)

Aus  $\Omega$  folgen weiter:

$$\Omega = -kTN = -kT \cdot V \tilde{C}_3 e^{\mu/kT} (kT)^{3/2}$$

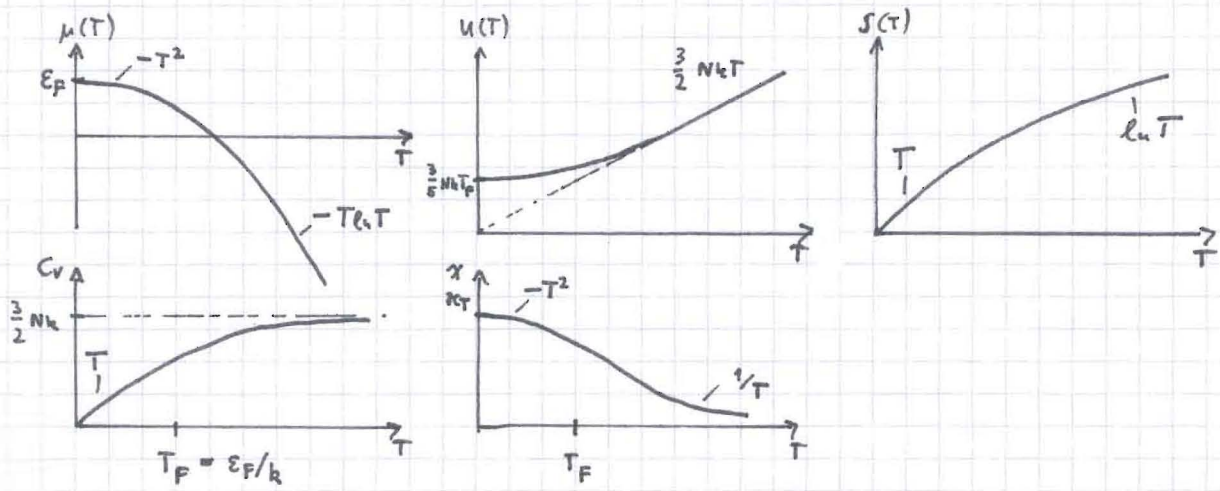
$$S \stackrel{\mu \text{ von oben}}{=} Nk \left( \frac{5}{2} - \frac{\mu}{kT} \right) = \frac{3}{2} Nk \ln \frac{kT}{\varepsilon_F} + \text{const}$$

$$U = \Omega + TS + \mu N = \frac{3}{2} NkT$$

$$C_V = \frac{3}{2} Nk$$

$$PV = NkT \quad \checkmark \quad \chi_T = \frac{1}{nkT} \quad \longrightarrow \quad \frac{\partial \eta}{\partial \mu} = \frac{n}{kT}$$

$$\gamma = n \frac{\mu_0^2}{kT} \quad (\text{ohne Beweis})$$



Ein Fermi-Gas zeigt starke Abweichungen von klassischem Verhalten, wenn ( $\hat{=}$  „Entartungskriterium“)

$$T \ll T_F = \frac{\epsilon_F}{k} \quad \text{bzw.} \quad \lambda_T \gg d \quad \hat{=} \quad \frac{h^2 n^{2/3}}{mk} \gg mkT$$

Ein Fermi-Gas ist also entartet bei hohen Dichten, kleinen Massen, tiefen Temp.!  
 Dies ist der Fall für Metall Elektronen:  $\epsilon_F \approx 5\text{eV}$ ,  $T_F \approx 6 \cdot 10^4 \text{K}$ ;  $U(300\text{K}) \approx 10^2 NkT (!)$   
 Dagegen für  ${}^3\text{He}$ :  $T_F \approx 1\text{K}$   $\rightarrow$  klassisch bei 300K

Aus dem Kriterium  $\lambda_T^3 \stackrel{!}{=} (2s+1) d^3$  kann man eine Entartungstemperatur definieren, mit

$$T^* = \left( \frac{n}{2s+1} \right)^{2/3} \frac{2\pi \hbar^2}{mk} \quad (T \gg T^* \text{ schwache Gasentartung}, T \ll T^* \text{ starke Gasentartung})$$

Hauptanwendungen des Fermi-Gases sind Metall-Elektronen,  ${}^3\text{He}$ , Neutronengas.  
 Im Festkörper sind die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen nicht klein; trotzdem verhalten sich Metall-Elektronen bei tiefen T in fast allen Belangen wie ein Fermi-Gas aus Quasiteilchen, mit schwacher Wechselwirkung  $\hat{=} \text{Fermi-Flüssigkeit}$  (Landau)

Die Theorie der Fermi-Flüssigkeiten beschreibt extrem erfolgreich fast alle Metalle.  
 In der modernen Festkörperphysik versucht man z.B. Abweichungen vom Fermi-Flüssigkeits-Verhalten zu verstehen, die in einigen interessanten Materialien (z.B. Hochtemp.-Supraleitern) beobachtet werden: Nicht-Fermi-Flüssigkeiten.

## 4.7. Ideales Bose-Gas

Für ein Gas identischer, nicht wechselwirkender Bosonen, gekoppelt an ein Wärme- und Teilchenbad, lautet die großkan. Zustandssumme:

Zustandssumme:

$$Z_G = \sum_p e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} = \prod_{\lambda} Z_{\lambda}$$

$$Z_{\lambda} = \sum_{n_{\lambda}=0}^{\infty} e^{-n_{\lambda}(\epsilon_{\lambda} - \mu)/kT} = \frac{1}{1 - e^{-(\epsilon_{\lambda} - \mu)/kT}}$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Niveau  $\lambda$  mit  $n_{\lambda}$  Teilchen besetzt ist, ist

$$p_{\lambda}(n_{\lambda}) = (1 - e^{-(\epsilon_{\lambda} - \mu)/kT}) e^{-\beta n_{\lambda}(\epsilon_{\lambda} - \mu)}$$

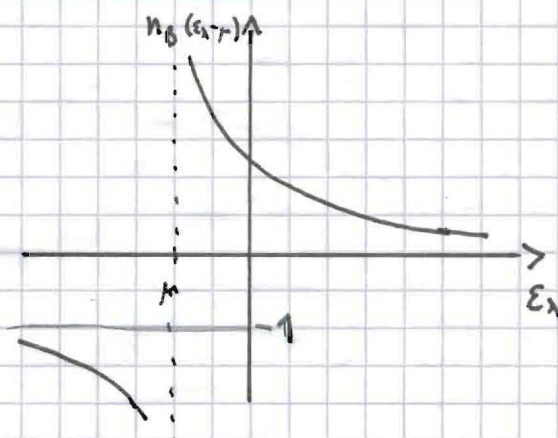
Die mittlere Besetzungszahl folgt

$$\langle n_{\lambda} \rangle^B = \sum_{n_{\lambda}} n_{\lambda} p_{\lambda}(n_{\lambda}) \stackrel{-kT \frac{\partial}{\partial \epsilon_{\lambda}} \ln Z_{\lambda}}{=} \frac{1}{e^{(\epsilon_{\lambda} - \mu)/kT} - 1} \equiv n_B(\epsilon_{\lambda} - \mu)$$

Mit  $\epsilon_{\lambda} \geq 0$  und der Forderung

$\langle n_{\lambda} \rangle \geq 0$  folgt für Bosonen:

$$\mu \leq 0$$



Aus der Zustandssumme folgt wie üblich die Thermodynamik:

$$\Omega = -kT \ln Z_G = kT \sum_{\lambda} \ln (1 - e^{-(\epsilon_{\lambda} - \mu)/kT})$$

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = -\frac{\Omega}{T} + \sum_{\lambda} \frac{\epsilon_{\lambda} - \mu}{T} n_B(\epsilon_{\lambda} - \mu)$$

$$U = \Omega + TS + \mu N = \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} n_B(\epsilon_{\lambda} - \mu)$$

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \sum_{\lambda} n_B(\epsilon_{\lambda} - \mu)$$

Hochtemperaturbereich  $- \mu \gg kT$ 

Die mittlere Besetzungszahl geht über in:

$$n_B(\epsilon_\lambda - \mu) = \langle n_\lambda \rangle \approx e^{-(\epsilon_\lambda - \mu)/kT} \rightarrow \text{Boltzmann-Gas}$$

Wie für das ideale Fermigas (Abschnitt 4.6) im Hochtemp.-Limit

gilt hier: <sup>(in D=3)</sup>

$$\mu(T) = 3kT \ln\left(\frac{\lambda_T}{a_0}\right) + \text{const} \quad (\text{für } \lambda_T \ll a_0)$$

wobei Teilchen mit Spin 0, Masse  $m$  in  $D=3$  Dimensionen, und

$$a_0 = n^{-1/3} \quad \text{mittlerer Teilchenabstand,}$$

$$\lambda_T = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}\right)^{1/2} \quad \text{thermische de-Broglie-Wellenlänge}$$

betrachtet wurden. Analog zu Fermionen bei hohen Temperaturen finden wir auch hier die Eigenschaften eines idealen Gases,

also  $PV = NkT$  usw.

Tiefemperaturbereich  $\lambda_T \gg a_0$ ,  $kT \ll \frac{\hbar^2}{ma_0^2}$ 

Es ist

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{V} \sum_p \frac{1}{e^{(\epsilon_p - \mu)/kT} - 1}$$

wobei wir wie oben freie Teilchen im Volumen  $L^D$  betrachten.

Wir schätzen zunächst die Anzahl der Teilchen in Zuständen mit  $\epsilon_p > 0$  ab, wobei wir eine Zustandsdichte  $D(\epsilon) = C_3 \sqrt{\epsilon}$  in  $D=3$

annehmen:

$$\begin{aligned} \int d\epsilon N(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1} &\leq \int d\epsilon D(\epsilon) \frac{1}{e^{\epsilon/kT} - 1} \\ &= \underbrace{C_3}_{\frac{1}{\lambda_T^3}} \underbrace{(kT)^{3/2}}_{\frac{2}{\sqrt{\pi}}} \int_0^\infty dx \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} \\ \text{Zeta-Fkt:} \quad \zeta(x) &= \sum_{l=1}^\infty \frac{1}{l^x} \\ &= \frac{1}{\lambda_T^3} \underbrace{\zeta(3/2)}_{2.612} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 \quad (!) \end{aligned}$$

In einem System mit Teilchenzahl erhaltung muß folglich der tiefste Ein teilchen zustand ( $\epsilon_p = 0$ )  $\checkmark$  für  $T < T_0$  makroskopisch besetzt sein,

$N_0 = \langle n_{\epsilon_p=0} \rangle$  d. V.,

$n = \frac{N}{V} = \frac{N_0}{V} + \frac{1}{\lambda_T^3} \zeta(3/2)$

mit

$n_0(T) = \frac{N_0(T)}{V} = n \left[ 1 - \left( \frac{a_0}{\lambda_T} \right)^3 \zeta(3/2) \right]$

(Ordnungsparameter  $\frac{n_0(T)}{n}$ )

$=: n \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right], \quad T < T_0$

$T_0$  ist die Bose-Einstein-Kondensationstemperatur,

$T_0 = \frac{1}{k} \underbrace{2\pi \left[ \zeta(3/2) \right]^{-2/3}}_{2.31} \frac{\hbar^2}{m a_0^2}, \quad a_0 = n^{-1/3}$

$\mu = -kT/N_0$

Makroskopische Besetzung des ( $\epsilon_p = 0$ ) - Zustandes bedeutet  $\mu = 0$ ;

für  $T > T_0$  ist dagegen  $\mu(T) < 0$ .

Spezifische Wärme:

$C_{V,N} = \int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon) \epsilon \frac{\partial}{\partial T} n_0(\epsilon - \mu)$

$= \frac{k}{4} \int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon) \epsilon \frac{1}{kT} \left[ \frac{\epsilon - \mu}{kT} + \frac{\partial \mu}{\partial (kT)} \right] \frac{1}{\sinh^2 \frac{\epsilon - \mu}{kT}}$

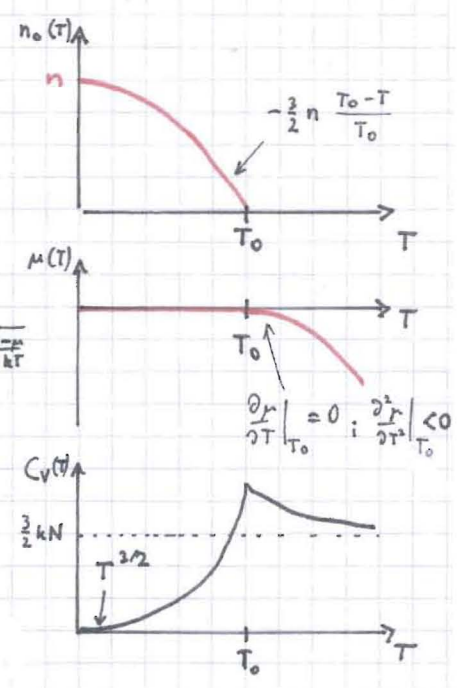
Wegen  $\lim_{T \rightarrow T_0} \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} < 0$  hat  $\frac{\partial C_V}{\partial T}$  einen Sprung bei  $T_0$ .

Die weiteren td. Größen ergeben sich nach einigen Zwischenschritten:

Entropie:

$S = - \frac{5}{2} kV \int d\epsilon D(\epsilon) \ln (1 - e^{-(\epsilon - \mu)/kT}) - \frac{\mu N}{T}$

Daraus folgt insbesondere  $\overset{\text{in } D=3}{V} S \propto T^{3/2}$  bei  $T \rightarrow 0$  in Übereinstimmung mit dem dritten HS. Beachte: Die Entropie des Kondensats ist Null!



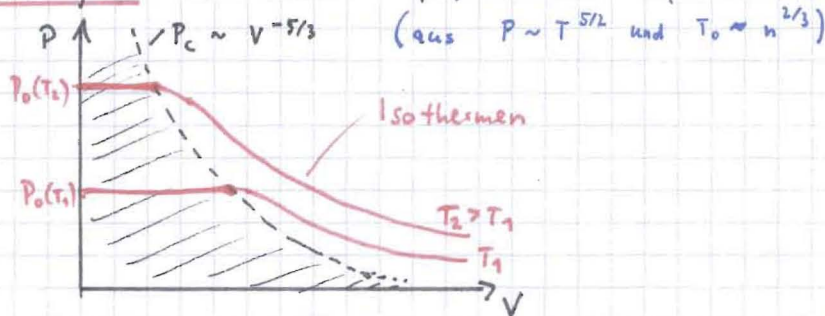


Inner Energie

$$U = \Omega + TS + \mu N = \frac{3}{2} kVT \int d\epsilon D(\epsilon) \ln(1 - e^{-(\epsilon - \mu)/kT})$$

Druck

$$P = -\frac{\Omega}{V} = -kT \int d\epsilon D(\epsilon) \ln(1 - e^{-(\epsilon - \mu)/kT})$$

Für festes  $T$  steckt die einzige  $V$ -Abh. hier in  $\mu$ ; damitist  $P$  für  $T < T_0$  konstant! ( $\mu \equiv 0$ ) (dam  $\int d\epsilon D(\epsilon) \ln(1 - e^{-\epsilon/kT}) \sim T^{3/2}$ )  
( $\Rightarrow$  Kompressibilität  $\rightarrow \infty$ )Das  $P$ - $V$ -Phasendiagramm hat damit folgende Form (speziell  $D=3$  und  $D(\epsilon) \propto \epsilon^{1/2}$ )Die td. Funktionen lassen sich kompakt schreiben mit Hilfe der  
thermischen de-Broglie-Wellenlänge,

$$\lambda_T^2 = \frac{2\pi\hbar^2}{mkT}, \quad \text{sowie} \quad \epsilon_\lambda = \frac{p^2}{2m}$$

und den Funktionen (für  $D=3$ ):

$$g_{5/2}(z) = -\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - ze^{-x^2}) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{5/2}}$$

$$g_{3/2}(z) = z \frac{\partial}{\partial z} g_{5/2}(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{3/2}}; \quad z = e^{\beta\mu}$$

Fugazität  
( $z \rightarrow 1$  für  $T < T_0$ )  
 $z = 1 - \frac{j}{N_0}$ Man erhält:

$$\Omega = kT \ln(1 - z) - kT \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z),$$

$$U = \frac{3}{2} kT \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z),$$

$$P = \frac{kT}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z), \quad \langle N \rangle = \frac{z}{1-z} + \frac{V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z),$$

$$S = \frac{5}{2} k \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) - k \langle N \rangle \ln z,$$

sowie

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, \mu} = \begin{cases} \frac{15}{4} k \frac{V}{\lambda^3(T)} g_{5/2}(z) - \frac{9}{4} k \langle N \rangle \frac{g_{3/2}(z)}{g_{5/2}(z)} & T > T_0 \\ \frac{15}{4} k \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) & T < T_0 \end{cases}$$

## (\*) 4-31e

Bemerkungen:

- Das Auftreten von Bose-Einstein-Kondensation ist dimensionsabhängig!  
Für  $D = 1, 2$  divergiert das Teilchenzahlintegral für  $\mu \rightarrow 0$ ,  
damit keine BEC!

$$\int d\varepsilon N(\varepsilon) n_B(\varepsilon - \mu) \xrightarrow{\mu \rightarrow 0} \begin{cases} \ln \mu & D=2, D(\varepsilon) = \text{const} \\ \frac{1}{\sqrt{\mu}} & D=1, D(\varepsilon) \sim 1/\sqrt{\varepsilon} \end{cases}$$

ist ein makroskopisches Quantenphänomen! ES

- Ein Bose-Einstein-Kondensat wird durch eine makroskopische Wellenfunktion beschrieben,

$$\psi = |\psi| e^{i\theta}; \quad (\text{auch } \psi(\vec{r}))$$

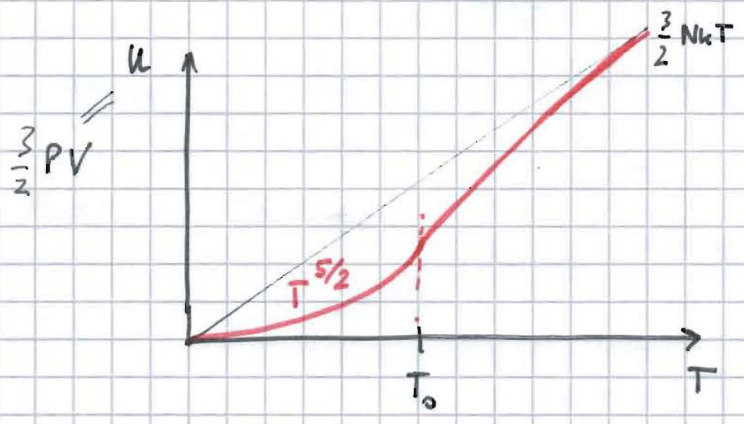
Zustände mit räumlich variierender Phase  $\theta(\vec{r})$  beschreiben Teilchenströme im Grundzustand (!) (d.h. Ströme im td. Gleichgewicht, die dissipationsfrei sind): "Supraström"

$$\mathbf{j}_s = \int (\psi^* \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m} \psi + \text{h.c.}) \sim \vec{\nabla} \theta$$

(Zusammenhang mit Supraleitung in Metallen:

Supraleiter kann als Kondensat von Cooper-Paaren verstanden werden. Achtung: Diese Analogie ist nicht exakt, z.B. sind Cooper-Paare keine Bosonen.)

- I.A. ist Phasensteifigkeit das definierende! Kriterium für BEC!



$\frac{3}{2} PV$

## 4.8. Photonengas und Hohlraumstrahlung

Allgemein können Systeme harmonischer Oszillatoren als (nicht wechselwirkende) Bose-Systeme aufgefaßt werden, mit der Analogie

Oszillatoren	Bosonen
Eigenschwingung $\lambda$	Einteilchenzustand $\lambda$
Anregungszahl $n_\lambda$ (Zahl der Quanten)	Besetzungszahl $n_\lambda$
$E = \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda} (n_{\lambda} + \frac{1}{2})$	$E = \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} n_{\lambda}$

Wichtiger Unterschied: Zahl der Oszillatorquanten ist nicht erhalten! Folglich kann kein entsprechender Lagrange-Parameter eingeführt werden, d.h. für das chemische Potential gilt  $\mu=0$ . (Damit ist auch klar, daß hier keine BEC entstehen kann, da für  $T \rightarrow 0$  einfach die Teilchenzahl nach Null geht.)

Betrachten wir konkret das quantisierte elektromagnetische Feld in einem "Hohlraum" mit Volumen  $V$ . Die Lösungen der klassischen Maxwell-Gleichungen sind ebene Wellen

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \hat{e} E_0 e^{-i(\omega_k t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$$

mit Wellenzahl  $\vec{k}$ , Polarisationsvektor  $\hat{e}$ , und Dispersion  $\omega_k = c|\vec{k}|$ . Für festes  $\vec{k}$  beschreibt die Wellengleichung einen harmonischen Oszillator mit Frequenz  $\omega_k$ :

$$\left( \frac{1}{c^2} \partial_t^2 - \nabla^2 \right) \vec{E}(\vec{r}, t) = 0 ; \quad (\partial_t^2 + \omega_k^2) \vec{E}_k(t) = 0$$

Quantisierung:

$$\epsilon_k = \hbar \omega_k = c|\vec{p}|, \quad \vec{p} = \hbar \vec{k}$$

Das elektromagnetische Feld ist also aufgebaut aus unabhängigen linearen Oszillatoren mit Quantenzahl

$$\lambda = (\vec{p}, s); \quad s = \pm 1 \quad (\text{transversal!})$$

jeder dieser Oszillatoren kann mit  $n_{p,s}$  Quanten (Photonen) besetzt sein.

Das großkanonische tol. Potential lautet allgemein:

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu=0) &= kT \sum_{p,s} \ln(1 - e^{-\epsilon_p/kT}) \\ &= kTV \int_0^\infty d\omega D(\omega) \ln(1 - e^{-\hbar\omega/kT}) \end{aligned}$$

Die Zustandsdichte in  $D=3$  Dimensionen für  $\omega = c|k|$  ist

$$D(\omega) = \frac{1}{V} \sum_{p,s} \delta(\omega - \epsilon_p) = 2 \cdot \frac{4\pi p^2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\hbar dk}{d\omega} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}$$

Damit

$$\Omega = V \frac{(kT)^4}{\pi^2 (\hbar c)^3} \underbrace{\int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - e^{-x})}_{-\frac{\pi^4}{45}} = -\gamma V T^4$$

$\gamma = \frac{\pi^2}{45} \left(\frac{k}{\hbar c}\right)^4$

Es ergeben sich:

Entropie	$S = 4 \gamma V T^3$
Spez. Wärme	$C_V = 12 \gamma V T^3$
Strahlungsdruck	$P = \gamma T^4$
Innere Energie	$U = 3 \gamma V T^4$

Als "Hohlraumstrahler" wird üblicherweise ein solcher Hohlraum mit kleiner (!) Öffnung bezeichnet; dann ist klar, daß die abgestrahlte Leistung pro Fläche  $\propto T^4$  ist (Stefan-Boltzmann-Gesetz).

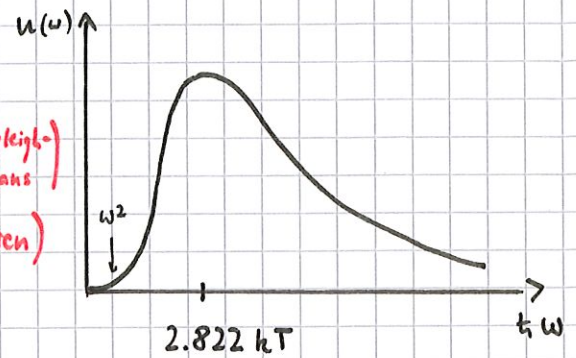
Betrachten wir die Strahlungsenergie pro Frequenzintervall  $d\omega$ ,  
dann ergibt sich:

$$u(\omega, T) = \frac{dE_\omega}{d\omega} = V D(\omega) \hbar \omega n_B(\hbar \omega) = V \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar \omega / kT} - 1}$$

Das ist das Plancksche Strahlungsgesetz (1900).

Grenzfälle:

$$u(\omega, T) = V \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \begin{cases} kT & \hbar \omega \ll kT \text{ (Rayleigh-Jeans)} \\ \hbar \omega e^{-\hbar \omega / kT} & \hbar \omega \gg kT \text{ (Wien)} \end{cases}$$



Das Maximum  $\sqrt{\text{von } u(\omega)}$  liegt bei

$$\hbar \omega_m = 2.822 kT, \quad \text{(Wienches Verschiebungsgesetz)}$$

dies definiert eine „Farbtemperatur“ für kontinuierliche Spektren.

## 4.9. Phononen

Auch bei den Gitterschwingungen handelt es sich um ein System harmonischer Oszillatoren. Für  $N$  Atome ergeben sich  $3N$

Schwingungsmoden, 
$$E = \sum_{i=1}^{3N} \hbar \omega_i \left( n_i + \frac{1}{2} \right)$$

### Einstein - Modell

In diesem vereinfachten Modell nehmen wir an, daß alle  $\omega_i$  gleich sind,

$$D(\omega) = \frac{3N}{V} \delta(\omega - \omega_E)$$

Es folgt direkt:  $C_V \propto e^{-\hbar \omega_E / kT}$ ,

d.h. die Wärmekapazität verschwindet exponentiell für  $T \rightarrow 0$ ; dies ist typisch für Systeme mit Energielücke.

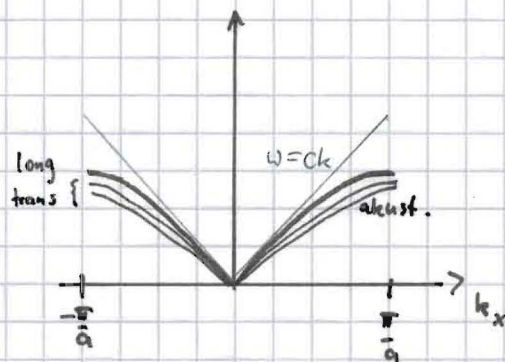
### Debye - Modell

Wenn die Atom-Schwingungen gekoppelt sind, ergeben sich Normalschwingungen (siehe Mechanik) mit Dispersion  $\omega(k)$ ,

wobei  $\vec{k} \in 1.$  Brillouinzone. Akustische

Phononen haben  $\omega(k \rightarrow 0) \rightarrow 0$ .

Es gibt 3 Polarisationen  $\lambda$  (1 long, 2 transv.).



Im folgenden betrachten wir akustische Phononen

mit der Debye - Näherung:

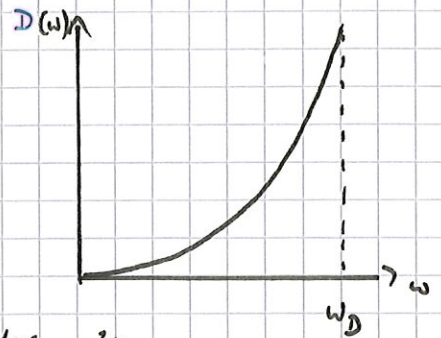
$$- \omega_{k\lambda} = c |k| \quad \text{für} \quad 0 < \omega_{k\lambda} < \omega_D$$

- Die 1. Bz wird durch eine Kugel gleichen Volumens ersetzt.

Damit wird die Zustandsdichte:

$$D(\omega) = \frac{1}{c^3} \frac{\omega^2}{2\pi^2} \Theta(\omega_D - \omega),$$

$\omega_D (= c k_D)$  Debye-Frequenz.



$\omega_D$  folgt aus der Forderung, genau  $3N$  Oszillatoren zu

haben:

$$3N = V \sum_{\lambda} \int_0^{\omega_D} d\omega D(\omega) \quad \rightarrow \quad \omega_D = c \left( \frac{6N}{V} \pi^2 \right)^{1/3},$$

und es gilt

$$D(\omega) = \frac{3N}{V} \frac{\omega^2}{\omega_D^3} \Theta(\omega_D - \omega)$$

Mit  $\hbar\omega_D = k\Theta_D$  kann man eine Debye-Temperatur einführen,

typische Werte in Festkörpern sind  $\Theta_D = 100 \dots 400 \text{ K}$ .

Das td. Potential ist nun:

$$\Omega(T, V) = 3V \int_0^{\omega_D} d\omega D(\omega) \left( \frac{\hbar\omega}{2} + kT \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \right)$$

Zur Auswertung: Debye-Funktion  $\tilde{D}(x)$

$$\tilde{D}(x) := \frac{3}{x^3} \int_0^x dt \frac{t^3}{e^t - 1} = \begin{cases} 1 - 3x/8 + x^2/20 & x \ll 1 \\ \frac{11}{4} \pi^4 x^3 + \dots & x \gg 1 \end{cases}$$

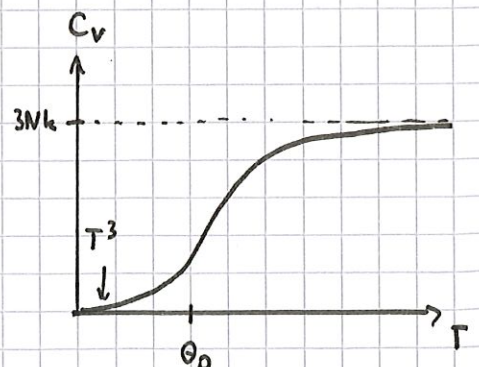
$\rightarrow$

$$\Omega = \frac{9}{8} Nk\Theta_D - NkT \tilde{D}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) + 3kT \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_D})$$

$$U = 3NkT \tilde{D}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)$$

$$C_V = 3Nk \left( 4 \tilde{D}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) - 3 \frac{\Theta_D}{T} \frac{1}{e^{\Theta_D/T} - 1} \right)$$

$\uparrow$  3 from  $\frac{1}{x^3}$  in  $\tilde{D}$



Für  $T \gg \Theta_D$  finden wir das klassische Resultat

$C_V = 3Nk$  Dulong-Petit dagegen gilt für  $T \ll \Theta_D$ :

$$C_V = \frac{12}{5} \frac{1}{\pi^4} Nk \frac{T^3}{\Theta_D^3}.$$

(Wärmekapazität in Festkörpern)  
(Metalle: elektr. Beitrag  $C_V \sim T$ )