

4. Einige Quantensysteme

4.1 Das 2-atomige ideale Gas

Translations-, Vibrations- u. Rotationsfkh. grade unabhängig \Rightarrow

$$Z = \frac{1}{N!} (Z_{tr} Z_{vib} Z_{rot})^N \stackrel{U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z}{\Rightarrow} U = U_{tr} + U_{vib} + U_{rot} \Rightarrow$$

$$C_V = C_{tr} + C_{vib} + C_{rot}$$

$$U_{tr} = \frac{3}{2} NkT \Rightarrow C_{tr} = \frac{3}{2} Nk$$

Vibrationen

Potenziell zw. den Atomkernen \approx harmonischer Oszillator
(bei nicht zu großer Amplitude)

$$\Rightarrow E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}), \quad n = 0, 1, \dots$$

$$\Rightarrow Z_{vib} = \sum_0^{\infty} e^{-\beta E_n} = \frac{e^{-\beta \hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta \hbar\omega}}$$

$$U_{vib}(T) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln((Z_{vib})^N) = N\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right)$$

$$\Rightarrow C_{vib} = \frac{\partial U_{vib}}{\partial T} = Nk \left(\frac{T_v}{T} \right)^2 \frac{e^{T_v/T}}{(e^{T_v/T} - 1)^2} \quad \text{mit } T_v = \frac{\hbar\omega}{k} \text{ Vibrations-temperatur}$$

$T \gg T_v$: $C_{vib} \approx Nk \rightarrow$ klass. Gleichverteilungsrat

$$T \ll T_v : C_{vib} = Nk \left(\frac{T_v}{T} \right)^2 e^{-T_v/T} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

\Rightarrow bei tiefen Temperaturen Schwingungen „eingefroren“

Rotationsen

Körperfeste Koordinaten ξ, η, ζ : Ursprung = Schwerpunkt,

ζ -Achse = Symmetrieachse d. Moleküls

$$\Rightarrow H_{\text{rot}} = \frac{\vec{L}_\xi^2}{2\Theta} + \frac{\vec{L}_\eta^2}{2\Theta} + \frac{\vec{L}_\zeta^2}{2\Theta_\zeta} = \frac{\vec{L}^2}{2\Theta} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\Theta_\zeta} - \frac{1}{\Theta} \right) L_\zeta^2$$

Die Operatoren $\vec{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = \vec{L}_\xi^2 + \vec{L}_\eta^2 + \vec{L}_\zeta^2$, L_z, L_ζ kommutieren, insbesondere $[L_z, L_\zeta] = 0$, allg. $[L_i, L_j] = 0$, $[L_\alpha, L_\beta] = i\hbar L_\gamma$

$\Theta_\zeta \ll \Theta \Rightarrow$ Zustände mit $m_\zeta \neq 0$ haben hohe Energie \Rightarrow

$m_\zeta \neq 0$ erst bei sehr hohen Temperaturen

$$\Rightarrow H_{\text{rot}} = \frac{\vec{L}^2}{2\Theta} \Rightarrow Z_{\text{rot}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\beta \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\Theta}}$$

$$= \sum (2l+1) e^{-\frac{T_r l(l+1)}{2T}} \approx \sum f(l), \quad T_r = \frac{\hbar^2}{k\Theta} \text{ Rotationstemperatur}$$

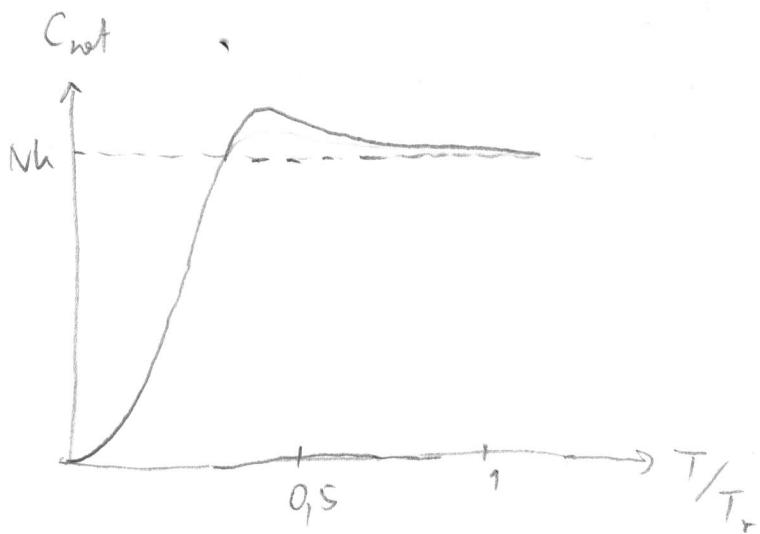
$$\text{Falls } T \gg T_r : \sum_0^{\infty} f(l) \approx \int_0^{\infty} dl f(l) = \underbrace{\int_0^{\infty} dl}_{d(l(eH))} (2l+1) e^{-\frac{T_r l(l+1)}{2T}} = \frac{2T}{T_r}$$

$$\Rightarrow Z_{\text{rot}} = \frac{2T}{T_r} + O(1) + O\left(\frac{T_r}{T}\right) + \dots$$

$$\Rightarrow U_{\text{rot}}(T, N) = N k T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{\text{rot}} = N k \left(T - \underbrace{\frac{1}{6} T_r - \frac{1}{180} \frac{T_r^2}{T} + \dots }_{\text{ohne Ben.}} \right)$$

$$\Rightarrow C_{\text{rot}}(T, N) = N k \left(1 + \frac{1}{180} \frac{T_r^2}{T^2} + \dots \right)$$

\Rightarrow klassischer Gleichverteilungsgesetz f. $T \gg T_r$, C_{rot} nähert sich von oben dem Grenzwert Nk



$$\text{Falls } T \ll T_r : Z_{\text{tot}} \approx 1 + 3e^{-T_r/T} + \dots$$

$$\Rightarrow U_{\text{tot}}(T, N) \approx 3NkT_r e^{-T_r/T}$$

$$\Rightarrow C_{\text{tot}}(T, N) \approx 3Nk \left(\frac{T_r}{T}\right)^2 e^{-T_r/T}$$

\Rightarrow Rotationen f. $T \ll T_r$ einbeziehen

Das Verhältnis von T_v zu T_r

$$\text{Grundausgl. d. harmon. Osz.: } \varphi_0 \propto e^{-\frac{\mu\omega x^2}{2k}}$$

$\Rightarrow x_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu\omega}}$ ist Breite d. Wellenfkt. \sim Auslenkung d. Schwingung

$\Rightarrow x_0 \ll R_0$ (Atomabstand)

$$T_v = \frac{\hbar\omega}{k} = \frac{\hbar^2}{\hbar\mu x_0^2}, \quad T_r = \frac{\hbar^2}{k\Theta} = \frac{\hbar^2}{\hbar\mu R_0^2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{T_v}{T_r} = \left(\frac{R_0}{x_0}\right)^2 \gg 1$$

Typischer Verlauf von C_v / Nk bei Temperaturerhöhung:

$$\frac{3}{2} \xrightarrow{T_r} \frac{5}{2} \xrightarrow{T_v} \frac{7}{2} \xrightarrow{T_{\text{dim}}} 3$$

T_{diss} ... Dissociationstemperatur \Rightarrow Teilchenzahl wächst von N auf 2N, innere Freiheitsgrade verschwinden

Mit Ausnahme u. H₂ liegt der Siedept. 2-atomigen

Gase über T_r, da T_r $\propto \frac{1}{\theta}$ sehr klein bei größeren Molenzahlen

\Rightarrow Relativfreiheitsgrade bei Verdampfen sofort angeregt

z.B. N₂: T_r = 2,9 K, T_v = 3374 K

ist typisch auch f. andere Gase \Rightarrow bei „normaler“ Temperatur

ist f. 2-atomige Gase C_v = $\frac{5}{2} Nk$

Wegen des Pauli-Prinzips gilt die Behandlung d. Rotationen

nur f. 2-atomige Gase mit verschiedenen Atomen, also z.B. f. HD,
 nicht aber H₂. H₂ kann als Para-H₂ (S=0) oder Ortho-H₂
(S=1) vorliegen, je nach Gesamtspin d. Protonen. $\rightarrow \text{Ü}$

Übung: Spezifische Wärme

4.2 Wärmekapazität von Kristallen

Kristall = Gitter = räumlich periodische Anordnung v. Elementarzellen

Einfachster Fall: 1 Atom pro Elementarzelle

Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn beschreibbar durch harmonisches Oszillatorenpotential (gute Näherung f. kleine Auslenkungen aus der Ruhelage)

Einfachstes Modell: 1-dim. Kette



Ort d. n-ten Atoms $x_n(t) = na + q_n(t)$

$$\text{Bew. gl. } \ddot{q}_n + \gamma^2(q_n - q_{n-1} + q_n - q_{n+1}) = 0 \quad (\text{ } q_n \text{ durch } x_n \text{ ersetzbar})$$

nicht definiert f. $n=0, N \rightarrow$ Randbed.

\rightarrow feste: $q_0 = q_N = 0$

\rightarrow periodische: $q_0(t) = q_N(t)$

Wählen periodische Randbed., weil mathematisch einfacher, auch gut f. Kristall, wenn von sehr langwelligen Schwingungen abgesehen

Ansatz $q_n(t) = e^{i\omega t} Q(t)$, $\omega \dots$ konstante Phasenverschiebung zw. benachbarten Atomen

$$\begin{aligned} \text{Mögliche Werte v. } \omega: \quad & q_0(t) = q_N(t) \Rightarrow Q(t) = e^{iN\omega t} Q(t) \\ \Rightarrow e^{iN\omega t} = 1 \Rightarrow \omega = \frac{2\pi}{N} \alpha, \quad & \alpha = 0, 1, \dots, N-1 \end{aligned}$$

($\alpha' = \alpha + N$ liefert dieselbe Schwingung wie α)

Tatsächlich ist jede Folge q_n umkehrbar eindeutig als

$$q_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha} e^{i \frac{2\pi n}{N} \alpha} Q_{\alpha} \text{ darstellbar, da}$$

$$Q_{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{-i \frac{2\pi n}{N} \alpha} q_n \text{ (diskrete Fouriertr.), } Q_{\alpha} \text{... } \underline{\text{Normalkoordinaten}}$$

(Bew. verwendet Eig. d. n-ten Einheitswurzeln)

Ansetz $q_n(t) = e^{int} Q_{\alpha}$ in Bew. gl. einsetzen \rightarrow

$$e^{int} (\ddot{Q}_{\alpha} + \gamma^2 (2 - e^{-it} - e^{it}) Q_{\alpha}) = 0$$

$$\text{oder } \ddot{Q}_{\alpha} + 2\gamma^2 (1 - \cos \varphi) Q_{\alpha} = 0$$

$$\Rightarrow Q_{\alpha} \text{ harmonisch mit Frequenz } \omega_{\alpha} = \sqrt{2\gamma^2(1 - \cos \varphi)} = 2\gamma \sin \frac{\varphi}{2},$$

$$\varphi = \frac{2\pi}{N} \alpha$$

Mit der Wellenzahl $k_{\alpha} = \frac{\varphi}{\alpha}$ sind die Lösungen

$$q_n(t) = A e^{i(k_{\alpha} n \alpha - \omega_{\alpha} t)} = \underline{\text{ebene Welle}} \text{ (falls } \alpha \neq 0),$$

wenn jedes Element d. Ketten eine ganze Gitterebene repräsentiert, die kohärent schwingt.

$$\Rightarrow \text{Dispersionsrelation } \omega(k) = 2\gamma \sin \frac{k\alpha}{2} \xrightarrow{k \rightarrow 0} \alpha \gamma \cdot k = c_s \cdot k,$$

$$c_s = \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\omega(k)}{k} \text{ Schallgeschwindigkeit} \quad (\text{dispersionsfrei})$$

Die einfach-harmonischen Lösungen $Q_{\alpha}(t)$ heißen Normalschwingungen, offenbar haben wir durch Übergang zu Normalkoordinaten das System entkoppelt zu $N-1$ harmonischen Oszillatoren und

der freien Translation ($\omega = 0$) d. Gesamtsystems

Die Schallgeschwindigkeit im Kristall hängt i.e. von der gewählten Schar paralleler Gitterebenen, d.h. von der Ausbreitungsrichtung \vec{n} ab.

2 Atome pro Elementarzelle \Rightarrow parallele Gitterebenen bestehen alternierend aus jeweils nur einer Sorte

1-dim. Modell f. eine solche Schar: alternierende Kette



Es gibt aber nur eine „Federkonstante“ k f. Wv. zw. nächsten Nachbarn \Rightarrow 2 Oszillatorkonstanten $\eta_{1,2}^2 \equiv \frac{k}{m_{1,2}}$

$$\Rightarrow \ddot{u}_n = -\eta_1^2 (2u_n - v_n - v_{n-1})$$

$$\ddot{v}_n = -\eta_2^2 (2v_n - u_{n+1} - u_n)$$

$$\text{Ansatz } u_n(t) = A e^{i(kna - \omega t)}, \quad v_n(t) = B e^{i(kna - \omega t)}$$

$$\Rightarrow \omega^2 A - \eta_1^2 (2A - B - e^{-ika} B) = 0$$

$$\omega^2 B - \eta_2^2 (2B - A e^{ika} - A) = 0$$

oder

$$\underbrace{\begin{pmatrix} \omega^2 - 2\eta_1^2 & \eta_1^2(1 + e^{-ika}) \\ \eta_2^2(1 + e^{+ika}) & \omega^2 - 2\eta_2^2 \end{pmatrix}}_{M} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow \det M = \omega^4 - 2\omega^2(\gamma_1^2 + \gamma_2^2) + 2\gamma_1^2\gamma_2^2(1 - \cos k a) = 0$$

$$\Rightarrow \omega^2 = \eta_1^2 + \eta_2^2 \pm \sqrt{(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 - 2\eta_1^2\eta_2^2(1 - \cos k a)} \\ \xrightarrow{k \rightarrow 0} \begin{cases} 2(\eta_1^2 + \eta_2^2)\left(1 - \left(\frac{\eta_1\eta_2}{\eta_1^2 + \eta_2^2}\right)^2 \frac{k^2 a^2}{4}\right) & 2 \sin^2 \frac{ka}{2} \\ 0 + \frac{1}{2} \frac{\eta_1^2 \eta_2^2}{\eta_1^2 + \eta_2^2} k^2 a^2 & \text{auflösbar} \end{cases}$$

$\Rightarrow 2$ Lösungszweige:

Der optische Zweig bezieht seinen Namen v. d. höheren Frequenz

Bem.: In einem diskreten Medium ist die Wellenlänge bzw.

Wellenzahl nicht eindeutig. Nur k minimal zu machen, will

$$\text{man } \alpha = \frac{-N+1}{2}, \frac{-N+3}{2}, \dots \frac{N-1}{2} \quad (\text{f. Nungrade})$$

Achtung: In der alternierenden Kette ist $k = 2k_{\text{phys}}$!

Quantentheorie

Die Transformation $q_n \rightarrow q_\alpha$ ist unitär im Sinne, dass

$$\sum_n q_n^* q_n = \sum_{\alpha} Q_{\alpha}^* Q_{\alpha}, \text{ wenn auch komplexe } q_n, q_n^* \text{ zugelassen}$$

Dieselbe gilt auch f. d. Transformation auf Normalimpulse

$$p_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha} e^{-i \frac{2\pi n}{N} \alpha} P_{\alpha} \quad (p_n \propto q_n \Rightarrow P_{\alpha} \propto q_{\alpha}^*)$$

Beide Transformationen lassen sich unmittelbar in die QT übertragen: Operatoren $\hat{q}_n, \hat{p}_n \rightarrow \hat{Q}_\alpha, \hat{P}_\alpha$

$$[\hat{q}_m, \hat{p}_n] = i\hbar\delta_{mn} \Rightarrow [\hat{Q}_\alpha, \hat{P}_\beta] = i\hbar\delta_{\alpha\beta}$$

$$\sum \hat{q}_n^2 = \sum_\alpha \hat{Q}_\alpha^\dagger \hat{Q}_\alpha, \quad \sum \hat{p}_n^2 = \sum_\alpha \hat{P}_\alpha^\dagger \hat{P}_\alpha$$

Hamiltonoperator f. d. einfache Kette:

$$\begin{aligned} H_N &= \sum_{n=0}^{N-1} \left[\frac{\hat{p}_n^2}{2m} + \frac{m\gamma^2}{2} (q_n - q_{n+1})^2 \right] \\ &= \sum_\alpha \left[\frac{1}{2m} \hat{P}_\alpha^\dagger \hat{P}_\alpha + \underbrace{\frac{m\gamma^2}{2} \sin^2 \frac{n\pi}{N} \hat{Q}_\alpha^\dagger \hat{Q}_\alpha}_{\omega_\alpha^2} \right] \equiv \sum_\alpha H_\alpha \end{aligned}$$

$\Rightarrow N$ entkoppelte Oszillatoren mit Frequenzen ω_α ($\omega_0 = 0$)

Def. Vernichtungsoperatoren $A_\alpha := \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega_\alpha}} (m\omega_\alpha \hat{Q}_\alpha \hat{P}_\alpha + \hat{P}_\alpha)$, $\alpha = 1, \dots, N-1$

Erzeugungsoperatoren A_α^\dagger

$$\Rightarrow [A_\alpha, A_\beta^\dagger] = \delta_{\alpha\beta}$$

$$\Rightarrow H_N = \sum_{\alpha=1}^{N-1} \hbar\omega_\alpha (A_\alpha^\dagger A_\alpha + \frac{1}{2}) + \cancel{\text{ vernachlässigen Schwerpunktsch.}}$$

Grundzustand $|0\rangle$: $A_\alpha |0\rangle = 0 \quad \forall \alpha$

$$\text{Energieeigenzustände } |n_1, \dots, n_{N-1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_1! \dots n_{N-1}!}} (A_1^\dagger)^{n_1} \cdots (A_{N-1}^\dagger)^{n_{N-1}} |0\rangle$$

$$\text{zurinf Eigenwert } E_{n_1, \dots, n_{N-1}} = \sum_{\alpha=1}^{N-1} \left(n_\alpha + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_\alpha$$

Interpretation: $|n_1, \dots, n_{N-1}\rangle$ enthält n_α Quanteilchen (Phonenen)

mit Quasimodus $\omega_\alpha = \hbar k_\alpha = \hbar \frac{2\pi\alpha}{Na}$ (entsprechend d. klass.

Normalschwingung mit Wellenzahl k_α) und Energie $\hbar\omega_\alpha$.

3-dim. Gitter mit n Atomen ob. Ionen in der Elementarzelle:

$$\omega_\alpha \equiv \omega(k_\alpha) \rightarrow \omega_s(\vec{k}), s=1, \dots, 3n \quad \begin{pmatrix} \# \text{ Sätze v. Ortskoord.} = \\ \# \text{ .. Normalkoord.} \end{pmatrix}$$

$$H = \sum_{s=1}^{3n} \sum_{\vec{k}} \hbar \omega_s(\vec{k}) (A_s^\dagger(\vec{k}) A_s(\vec{k}) + \frac{1}{2}) \quad \begin{array}{l} 3 \text{ akustische Zweige } (s=1,2,3) \\ 3n-3 \text{ optische Zweige} \end{array}$$

Statistik

Behandeln Gitterschwingungen wie Gas nicht unv. Phononen (Bosonen)

$$1 \text{ Normalmodus} = \text{harmon. Osz. : } U = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right) \quad \left. C_v = k \frac{(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \right\} \rightarrow \ddot{U}$$

Zahl d. Normalschwingungen f. N Teilchen: $3(N-1)$ (period. RB)

z.B. $3(N-2)$ (feste RB: 6 Randebenen fixiert) $\approx 3N$ f. makroskop. Kristall

Nähern Frequenzspektrum durch Kontinuum, d.h. $\omega \in [0, \omega_{\max}]$

(\exists max. Frequenz wg. Diskretheit d. Gitters, vgl. Kettenmodelle)

$\delta(\omega) \text{ da } \delta \text{ Zahl d. Normalschwingungen in } [\omega, \omega + \delta\omega]$

$$\Rightarrow U = \int_0^{\omega_{\max}} d\omega \delta(\omega) \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right), \quad \delta(\omega) \dots \text{ Zustandsdichte}''$$

$$C_V = k \int_0^{\omega_{\max}} d\omega \sigma(\omega) \frac{(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \quad x = \beta\hbar\omega$$

$$= k \int_0^{x_{\max}} \frac{dx}{\beta\hbar} \sigma\left(\frac{x}{\beta\hbar}\right) \underbrace{\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}}_{g(x)}$$

$$g(x) \approx 1 \text{ f. } x \ll 1$$

$$\approx 0 \text{ f. } x \gg 1$$

$$\underline{kT \gg \hbar\omega_{\max}} \Rightarrow x \ll 1 \Rightarrow C_V \approx k \int_0^{\omega_{\max}} d\omega \sigma(\omega)$$

$$\Rightarrow \lim_{T \rightarrow \infty} C_V(T, N) = 3Nk \quad \underline{\text{Regel v. Dulong-Petit}}$$

F. molekulare Kristalle (N_2 , H_2O (Eis), ...) und molekulare Ionenkristalle (z.B. $Ca^{2+}(SO_4)^{2-}$ (Gips)) ist wegen d. Existenz innerer Freiheitsgrade die Wärmekapazität pro Molekül bzw. Ion immer größer als $3k$ (z.B. $9,5k$ f. Eis)

Verhalten v. C_V f. $T \rightarrow 0$

$g(x) \approx x^2 e^{-x} \Rightarrow$ nur kleine Frequenzen tragen bei

\Rightarrow nur akustische Moden mit $k = |\vec{k}| \ll \frac{\pi}{a}$ relevant

Def. richtungsabh. Schallgeschwindigkeiten := Phasengeschw.

d. Normalmoden im Limes $k \rightarrow 0$:

$$u_s(\vec{n}) = \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\omega_s(k\vec{n})}{k} \quad (s = 1, 2, 3)$$

In Kristallgittern mit hoher Symmetrie ist $u_s(\vec{n})$ richtungsunabh.
 → nur 2 Schallgeschw.: u_e, u_t f. longitudinale bzw. transversale
 Polarisation

$$\text{Abzählen d. Freiheitsgrade: } \sum_p \sum_{\vec{k}} \rightarrow \sum_{s=1}^3 V \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} =$$

$$(g(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 0 \text{ exponentiell} \Rightarrow \omega_{\max} \text{ durch } \infty \text{ ersetzbar})$$

$$= \frac{V}{2\pi^2} \sum_{s=1}^3 \int \frac{d\Omega}{4\pi} \int dk k^2 \approx \frac{3V}{2\pi^2} \frac{1}{3} \sum_{s=1}^3 \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{1}{u_s^3(\vec{n})} \int dw w^2$$

$$\text{Def. effektive Schallgeschw. } u \text{ durch } \frac{1}{u^3} = \frac{1}{3} \sum_{s=1}^3 \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{1}{u_s^3(\vec{n})}$$

$$\rightarrow \frac{1}{3} \left(\frac{1}{u_e^3} + \frac{2}{u_t^3} \right) \text{ bei hoher Symmetrie}$$

$$\Rightarrow C_V \xrightarrow{T \rightarrow 0} k \frac{3V}{2\pi^2} \left(\frac{kT}{tu} \right)^3 \int_0^\infty dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

Wert des Integrals folgt aus den

Integralformeln

$$\text{Sei } I_\pm(\alpha) = \int_0^\infty dx \frac{x^\alpha}{e^x \pm 1} \quad (\alpha > 0), \quad J_\pm(\alpha) = \int_0^\infty dx \frac{x^\alpha e^x}{(e^x \pm 1)^2} \quad (\alpha > 1)$$

Differenziere in $I \propto x^\alpha$ und integriere partiell $\Rightarrow J_\pm(\alpha) = \alpha I_\pm(\alpha-1)$

$$I_-(\alpha) = \xi(\alpha+1) \Gamma(\alpha+1), \quad I_+(\alpha) = \xi(\alpha+1) \Gamma(\alpha+1) \left(1 - \frac{1}{2^\alpha} \right) \quad (0, \text{ Bew.})$$

$$\text{mit der Zeta-Funktion } \xi(s) = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^s} \quad (s > 1)$$

$$\text{wichtige Werte: } \xi(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \xi(4) = \frac{\pi^4}{90}$$

$$\Rightarrow \int_0^\infty dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} = J_-(4) = 4 I_-(3) = 4 \zeta(4) \cdot 3! = \frac{4\pi^4}{15}$$

$$\Rightarrow C_V \xrightarrow{T \rightarrow 0} k \frac{2\pi^2}{5} \left(\frac{\hbar T}{\hbar u}\right)^3 V \quad \text{universell!}$$

Debye-Modell

nimmt lineare Dispersionrelation $\forall \omega \propto n \Rightarrow \sigma(\omega) \propto \omega^2$:

$$\sigma_D(\omega) = \begin{cases} K\omega^2 & \omega < \omega_0 \\ 0 & \omega > \omega_0 \end{cases}$$

$$\int_0^\infty d\omega \sigma(\omega) = 3N \Rightarrow K_D = \frac{9N}{\omega_0^3}$$

$$\Rightarrow C_V(T, N) = 9Nk \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad \text{mit } T_D = \frac{\hbar \omega_0}{k}$$

(Debye-Formel), T_D ... Debye-Temperatur

$$T \ll T_D : \int_0^\infty = \frac{4\pi^4}{15} \Rightarrow C_V \approx \frac{12\pi^4}{5} Nk \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \quad \text{f. } T \ll T_D$$

$$\text{vgl. allg. Resultat} \Rightarrow (k T_D)^3 = (\hbar \omega_0)^3 = 6\pi^2 (\hbar u)^3 n, \quad n = \frac{N}{V}$$

C_V kann durch inelastische Neutronenstreuung am Kristall gemessen und mit $\sigma_D(\omega)$ verglichen werden: Übereinstimmung f. große ω sehr schlecht. Dennoch stimmt die Debye-Formel auch im mittleren Temperaturbereich überraschend gut mit Messungen überein (mit Ausnahmen, z.B. Diamant). Sinnvolle Fertlegung von T_D aus dem exakten Trippeltemperaturverhalten.

T_D meist u. Größenordnung 100K, z.B.

640K (Si), 428K (Al), 321K (NaCl); aber 2230K (Diamant)

→ Regel v. Dulong-Petit bei Raumtemperatur verletzt)

Aus Debye-Formel folgt f. $T = T_D$ $\frac{C_V}{3Nk} = 0,952$

⇒ Regel v. Dulong-Petit gut erfüllt f. $T \geq T_D$

Metalle: Bei tiefen Temp. zusätzlicher Beitrag d. Elektronen $\propto T$ zu $C_V \rightarrow 4,6$

Einstein-Modell u. optische Phononen

Einstein: $\zeta_E(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E)$ (alle Normalmoden dieselbe Freq. ω_E)

⇒ Regel v. Dulong-Petit, aber anderes Tieftemperaturverhalten von

$$C_V^{(E)}(T, N) = 3Nk \left(\frac{\hbar\omega_E}{2kT} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \frac{\hbar\omega_E}{2kT}} \Rightarrow \text{exponentieller Abfall f. } T \rightarrow 0$$

Dennoch kann es sinnvoll sein, das Einstein-Modell f. d. optischen Phononen zu verwenden, wenn $\omega_s(k)$ ($s=1, \dots, 3N$) nicht stark von k abhängig

4.3 Ideale Quantengase

Teilchen ohne Wv., aber Dichte so groß, dass Unterscheidung zw. BE-

u. FD-Statistik wichtig

$$H_N = \sum_{j=1}^N h_j, \quad h_j = |1\rangle\langle 1| \otimes \dots \otimes |1\rangle\langle 1| \otimes h \otimes |1\rangle\langle 1| \otimes \dots \otimes |1\rangle\langle 1|$$

$$H = \bigoplus_{N=0}^{\infty} H_N \text{ Hamiltonop. im Fockraum } \mathcal{F} = \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{H}^{\otimes N}$$

1-T-Hamiltonop. h habe Eigenzustde. $|1_{q_i}\rangle$ mit $h|1_{q_i}\rangle = \varepsilon_i|1_{q_i}\rangle$

Vielteilchenzstde. charakterisiert durch Besetzungszahlen

$$\{v\} = \{v_1, v_2, v_3, \dots\} : v_i \text{ Teilchen im Zustand } |1_{q_i}\rangle$$

$$\Rightarrow N_{\{v\}} = \sum_j v_j, \quad E_{\{v\}} = \sum_j v_j \varepsilon_j; \quad \text{Ununterscheidbarkeit: zu jedem Satz } \{v\} \exists \text{ nur 1 Zustand}$$

Bosonen: $v_j \in \{0, 1, 2, 3, \dots\} = \mathbb{N}_0, \quad \mathcal{H}^{\otimes N} \rightarrow \text{total symm. Tensorprodukt}$

Fermionen: $v_j \in \{0, 1\}, \quad \mathcal{H}^{\otimes N} \rightarrow \text{total antisymmetrisches Tensorprodukt}$

Berechnung v. Z bereitet Schwierigkeiten zahlentheoret. Natur

(Partitionen v. N). Einfacher:

$$Z = \sum_{\{v\}} e^{-\beta(E_{\{v\}} - \mu N_{\{v\}})} = \sum_{\{v\}} e^{-\beta \sum_j v_j (\varepsilon_j - \mu)}$$

$$= \prod_j \sum_{v_j=0} e^{-\beta v_j (\varepsilon_j - \mu)}$$

$$\Rightarrow Z = \begin{cases} \prod_j (1 - e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)})^{-1} & (\text{BE = Bose-Einstein-Statistik}) \\ \prod_j (1 + e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}) & (\text{FD = Fermi-Dirac - "}) \end{cases}$$

BE: Bedingung f. Konvergenz aller geometrischen Reihen $\mu < \min_j \varepsilon_j$

Außerdem wird in beiden Fällen die Konvergenz d. unendl. Produkts vorausgesetzt

h enthält keine Ww. und hängt nicht v. Teilchenart ab

\Rightarrow Additivität u. Homogenität \Rightarrow alle nach extensiven Größen sind auch thermodynamisch extensiv

Insbesondere ist $J(T, V, \mu)$ extensiv: $J(\lambda V) = \lambda J(V)$

$$\frac{dJ}{d\lambda} \Big|_{\lambda=1} \Rightarrow \frac{\partial J}{\partial V} \cdot V = J(V), \quad \frac{\partial J}{\partial V} = -p \Rightarrow$$

$$J(T, V, \mu) = -V_p(T, \mu) = -kT \ln \Xi$$

$$-p(T, \mu) = \left\{ \begin{array}{l} -\frac{kT}{V} \sum_j \ln(1 - e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}) \\ \quad \quad \quad (\text{BE}) \end{array} \right.$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{kT}{V} \sum_j \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}) \\ \quad \quad \quad (\text{FD}) \end{array} \right.$$

(Im Kontinuumslimes geht \sum_j in $\sum_{\vec{p}} \int d^3 p$ über und die rechte Seite hängt tatsächlich nicht v. V ab!)

$$N = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = V \frac{\partial p}{\partial \mu} \Rightarrow$$

$$N = \sum_j \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} - 1} \quad \begin{matrix} \vdots \\ \therefore \text{BE}, +: \text{FD} \end{matrix}$$

Bei geg. N bestimmt diese Gl. das chemische Potenzial μ .

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \Big|_{V, \alpha} = \sum_j \frac{\varepsilon_j}{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} + 1} \quad (\alpha = -\beta\mu)$$

Mittlere Besetzungszahl im großkanon. Ensemble:

$$\bar{v}_j = \langle v_j \rangle_{gc} = \frac{1}{\Xi} \sum_{\{v\}} v_j e^{-\beta \sum_k v_k (\varepsilon_k - \mu)}$$

Operator d. Besetzungszahl d. Energieniveaus ε_j :

$$= (1 + e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)})^{\pm 1} \sum_{\substack{v_{j,0} \\ v_{j,1} \\ \dots \\ v_{j,n}}} v_j e^{-v_j(\beta\varepsilon_j + \alpha)} \quad |v_{max}| = \begin{cases} \infty & (BE) \\ 1 & (FD) \end{cases}$$

$$= - (1 + e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)})^{\pm 1} \frac{\partial}{\partial \alpha} (1 + e^{-(\beta\varepsilon_j + \alpha)})^{\mp 1}$$

$$\Rightarrow \bar{v}_j = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} + 1}, \text{ wie aus d. Danst. v. N u. U zu erwarten:}$$

$$N = \sum_j \bar{v}_j, \quad U = \sum_j \bar{v}_j \varepsilon_j$$

Limes kleiner Besetzungszahlen: $e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} \gg 1$

$$\Rightarrow \bar{v}_j \approx e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} \ll 1 \Rightarrow \text{kein Unterschied zw. BE u. FD:}$$

Maxwell-Boltzmann-Statistik (MB) = Quantenstatistik
unterscheidbarer Teilchen

$$\Rightarrow N \approx \sum_k e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)} = e^{\beta\mu} \sum_k e^{-\beta\varepsilon_k} \Rightarrow e^{\beta\mu} \approx \frac{N}{\sum_k e^{-\beta\varepsilon_k}}$$

$$\Rightarrow \bar{v}_j \approx \frac{N e^{-\beta\varepsilon_j}}{\sum_k e^{-\beta\varepsilon_k}}$$

Berechnung von Z :

$$J = F - \mu N, \quad F = -kT \ln Z, \quad J = -kT \ln \Xi \Rightarrow \ln Z = \ln \Xi - \beta \mu N$$

$$\Rightarrow \ln Z = \sum_j \ln \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} \right) - \beta \mu N$$

$$\xrightarrow{\text{MB}} \sum_j \underbrace{e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}}_{\approx \bar{v}_j} - \beta \mu N \approx N - N \ln \frac{N}{\sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}}$$

$$= \underbrace{-(N \ln N - N)}_{\approx \ln N!} + N \ln \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}$$

$$\Rightarrow Z \approx \frac{1}{N!} \left(\sum_j e^{-\beta \varepsilon_j} \right)^N = \frac{1}{N!} Z_{\text{MB}}, \quad Z_{\text{MB}} = \left(\sum_j e^{-\beta \varepsilon_j} \right)^N$$

Gilt f. $\bar{v}_j \ll 1 \forall j$. Wären die Teilchen unterscheidbar, wäre $Z = Z_{\text{MB}}$
 $\Rightarrow \frac{1}{N!}$ „korrigiert“ die MB-Statistik

Vgl. verdünntes 1-atomiges idealer Gas:

$\bar{v}_j \ll 1$ unabh. f. $e^{-\beta \varepsilon_j} \approx 1$ (höchste Energieniveaus) $\Rightarrow e^{\beta \mu} \ll 1$,

$e^{\beta \mu} \approx \frac{N}{Z_{\text{br}}} = \frac{N \lambda^3}{V} \Rightarrow \lambda^3 \ll \frac{V}{N}$ genau die Bed. f. klassische Behandlbarkeit d. Gases

Vergleich d. Statistiken

Teilchen ununterscheidbar: $\{v_1, v_2, \dots\} \triangleq 1$ Quantenzustand
 " unterscheidbar: $\triangleq \frac{N!}{v_1! v_2! \dots}$ Q.zustde. ($N = \sum v_i$)

z.B. 2 Teilchen mit 2 Energieniveaus \Rightarrow

$$Z_{\text{FD}} = e^{-\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}$$

$$Z_{\text{BE}} = e^{-2\beta \varepsilon_1} + e^{-\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} + e^{-2\beta \varepsilon_2}$$

$$Z_{\text{MB}} = e^{-2\beta \varepsilon_1} + 2e^{-\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} + e^{-2\beta \varepsilon_2} = (e^{-\beta \varepsilon_1} + e^{-\beta \varepsilon_2})^2$$

Zur Teilchenanzahl $N = \{N_1, N_2, \dots\} \in \mathbb{N}$ Quantenzahlen, die

4.4 Das freie ideale Quantengas

Kein äußeres Potenzial, außerdem keine inneren Freiheitsgrade außer Spin, NR

$$\Rightarrow \varepsilon(\vec{p}) = \frac{\vec{p}^2}{2m}, \text{ Bosonen: } \mu < \min_j \varepsilon_j \Rightarrow \mu < 0$$

$$\Rightarrow N = (2s+1) \frac{V}{h^3} \int d^3 p \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}, U = (2s+1) \frac{V}{h^3} \int d^3 p \frac{\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}$$

Annahme: Fugazität $z \equiv e^{\beta\mu} < 1 \Rightarrow$ geom. Reihe f. Integranden:

$$N(T, V, \mu) = \pm (2s+1) \frac{V}{h^3} \int d^3 p \sum_{l=1}^{\infty} (\pm z)^l e^{-\beta \varepsilon l}$$

Substituieren $\vec{q} = \sqrt{\ell} \vec{p} \Rightarrow d^3 p = \ell^{-3/2} d^3 q$, verwenden $\frac{1}{h^3} \int d^3 q e^{-\beta \frac{\vec{q}^2}{2m}} = \frac{1}{\lambda^3}$

$$\Rightarrow N(T, V, \mu) = \pm (2s+1) \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(\pm z)$$

wo $g_{\alpha}(z) := \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{\alpha}}$ ($\alpha = 0$: geom. Reihe
 Konvergenzradius 1 $\forall \alpha \in \mathbb{R}^+$; falls $\alpha > 1$,
 konvergiert die Reihe auch f. $z=1$, dann ist $g_{\alpha}(1) = \zeta(\alpha)$)

$$U = \pm (2s+1) \frac{V}{h^3} \int d^3 p \sum_{l=1}^{\infty} (\pm z)^l \left(-\frac{1}{\ell} \frac{\partial}{\partial \beta} \right) e^{-\beta \varepsilon l} = \pm (2s+1) \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} (\pm z)^l$$

$$= \pm (2s+1) \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} (\pm z)^l \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \frac{1}{\lambda^3 \ell^{5/2}}$$

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{\lambda^3} = \frac{3}{2} \frac{kT}{\lambda^3} \quad \left(\lambda^3 = \left(\frac{h}{\sqrt{2\pi m}} \right)^3 \beta^{3/2} \right)$$

$$\Rightarrow U(T, V, \mu) = \pm \frac{3}{2} kT (2s+1) \frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(\pm z)$$

Falls $z \ll 1 \Leftrightarrow g_{3/2}(z) \ll 1 \Leftrightarrow n\lambda^3 \ll 1$:

$$N \approx (2s+1) \frac{V}{\lambda^3} \left(z + \frac{z^2}{2^{3/2}} \right), \quad V \approx \frac{3}{2} kT (2s+1) \frac{V}{\lambda^3} \left(z + \frac{z^2}{2^{5/2}} \right)$$

$$\text{Sei } \gamma = \frac{n\lambda^3}{2s+1} \Rightarrow z \approx \gamma \left(1 + \frac{\gamma}{2^{3/2}} \right) \Rightarrow$$

$$V \approx \frac{3}{2} NkT \left(1 + \frac{1}{2^{5/2}} \frac{n\lambda^3}{2s+1} \right) \quad \begin{array}{l} \text{BE} \\ \text{FD} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{klassische Zustandsgl.} \\ \text{mit Quantenkorrektur} \end{array}$$

$$\text{Hatten } p(T, \mu) = \mp \frac{kT}{V} \sum_j \underbrace{\ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)})}_{(2s+1) \int \frac{d^3p}{h^3} \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)})}$$

$$\int_0^\infty dpp^2 \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}) =$$

$$= \frac{1}{3} p^3 \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}) \int_0^\infty + \frac{1}{3} \int_0^\infty \int_0^\infty dpp^3 \frac{\frac{dp}{m} e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}}$$

$$= D + \frac{2}{3} \beta \int_0^\infty dpp^2 \frac{\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}$$

$$\Rightarrow p = \frac{2}{3} \frac{V}{V} \quad \text{wie beim klassischen 1-atomigen idealen Gas!}$$

$$\Rightarrow pV \approx NkT \left(1 + \frac{1}{2^{5/2}} \frac{n\lambda^3}{2s+1} \right) \quad \text{thermische Zustandsgl. mit Quantenkorr.}$$

Druck v. Bosonen verringert, v. Fermionen erhöht

Allerdings ist diese Korrektur vernachlässigbar im Vergleich zur klassischen Korrektur durch endliche Größe und Wechselwirkung d. Gasmoleküle \rightarrow van der Waals-Gas (Kap. 5)

Wert von $n\lambda^3$:

$$\text{ideales Gas bei Normalbed: } v = \frac{1}{n} \approx (33,4 \text{ Å})^3 \gg \lambda^3 = (0,71 \text{ Å} \cdot \sqrt{\frac{m_{\text{H}_2}}{m}})^3$$

(300 K, 1 bar)

$$\text{Elektronen im Zentrum d. Sonne: } n \approx 6 \cdot 10^{25} \text{ cm}^{-3}, \quad T \approx 15 \cdot 10^6 \text{ K} \Rightarrow$$

$$\lambda \approx 0,2 \text{ Å} \Rightarrow n\lambda^3 \approx 0,45 \Rightarrow \frac{n\lambda^3}{2^{5/2} \cdot 2} \approx 0,04$$

Für p und ${}^4\text{He}$ im Sonnenzentrum ist die Quantenkorrektur vernachlässigbar, weil λ zu klein

Wesentlich ist der „Fermidruck“ der Elektronen im Weißen Zwergen bzw. Neutronen in Neutronensternen sowie der Leitungselektronen in Metallen, dann sind die exakten Formeln notwendig

Das ultrarelativistische ideale Quantengas

$$\varepsilon(\vec{p}) = c|\vec{p}|, \mu \rightarrow 0 \quad (\text{relevant f. d. frühe Universum})$$

$$\text{haben } N = (2s+1) \frac{V}{h^3} \int d^3 p \frac{1(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}$$

$$\text{Verwenden } \int_0^\infty dx \frac{x^2}{e^x - 1} = 2\zeta(3), \zeta(3) \approx 1,202, \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

(\rightarrow Integralformeln $I_\alpha(x)$ f. $\alpha = 2, 3$)

$$\Rightarrow n_{BE} = (2s+1) \frac{1}{h^3} \frac{4\pi}{(\beta c)^3} \cdot 2\zeta(3) = (2s+1) \frac{\zeta(3)}{n^2} \left(\frac{kT}{hc}\right)^3$$

$$\text{Energiedichte } \gamma_{BE} = (2s+1) \frac{n^2}{30} \frac{(kT)^4}{(\beta c)^3}$$

$$\text{Integralformeln f. I}_+(\alpha), \alpha=2,3 \Rightarrow n_{FD} = \frac{3}{4} n_{BE}, \gamma_{FD} = \frac{7}{8} \gamma_{BE}$$

$$\text{Hallen } \frac{P}{kT} = \mp (2s+1) \int \frac{d^3p}{h^3} \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon-\mu)})$$

$$\epsilon = \epsilon/\|\vec{p}\|, \text{ partielle Int analog NR} \Rightarrow p = \frac{1}{3} \frac{V}{V} \text{ f. beliebiges } \mu$$

Entropiedichte f. $\mu \rightarrow 0$:

$$J = -pV = -\frac{1}{3}V \Rightarrow s = -\frac{1}{V} \frac{\partial J}{\partial T} = \frac{1}{3} \frac{\partial \gamma}{\partial T} = \frac{4}{3} \frac{\gamma}{T} \Rightarrow$$

$$s_{BE} = (2s+1) \frac{2n^2}{45} k \left(\frac{kT}{hc}\right)^3, \quad s_{FD} = \frac{7}{8} s_{BE}$$

$$\Rightarrow s_{BE} = \underbrace{k \cdot \frac{2n^4}{45\zeta(3)}}_{\approx 4} n_{BE}, \quad s_{FD} = \underbrace{k \cdot \frac{14n^4}{270\zeta(3)}}_{\approx 3} n_{FD}$$

Photonengas (Hohlraumstrahlung)

Gesamtsystem Hohlraum \times Wärmebad: S_{tot} ist als Fkt.

d. Photonenzahl maximal $\Rightarrow \frac{\partial S_{tot}}{\partial N} = -\frac{\mu}{T} = 0 \Rightarrow \mu = 0$

$\rightarrow N$ z.B. durch V und T bestimmt, stellt sich durch

Erzeugung bzw. Absorption an Wänden ein

$$\delta S_{tot}/\delta N = \sum_i \frac{\partial S_{tot}}{\partial N_i}$$

Photon hat 2 u.a. Polarisationen \rightarrow er setzt im UR Gas $2s+1 \rightarrow 2$

$$\Rightarrow \underline{\text{Strahlungsgerüste}}: n(T) = \frac{2\pi(3)}{n^2} \left(\frac{hT}{hc}\right)^3, \gamma(T) = \frac{n^2}{15} \frac{(hT)^4}{(hc)^3}$$

$$\text{Strahlungsdruck } p = \frac{1}{3} \gamma, s = \frac{4}{3T} \gamma$$

spektrale Dichten:

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}, \varepsilon = c |\vec{p}| = \hbar \omega \Rightarrow d|\vec{p}| = \frac{\hbar}{c} d\omega \Rightarrow$$

$$\sum_j \rightarrow 2 \frac{V}{h^3} \int d^3 p = \frac{V}{n^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2$$

$$\Rightarrow n(\omega) = \frac{1}{n^2 c^3} \frac{\omega^2}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}, \gamma(\omega) = \frac{\hbar}{n^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

Planck-Verteilung

$$\frac{x^3}{e^x - 1} \text{ hat Max. in } x_m \approx 2,822 \Rightarrow h$$

$$\frac{\hbar \omega_{\max}}{kT} = x_m \text{ od. } \lambda_{\max} \cdot T = \text{const} \quad \underline{\text{Wien'sches Verschiebungsges.}}$$

Schwarzer Körper = idealer Absorber strahlt wie kleine Öffnung eines Hohlraums \rightarrow Stefan-Boltzmann'sches Gesetz:

Strahlungsleistung aus Oberfläche mit Inhalt A

$$P = \sigma A T^4 (\rightarrow \ddot{V})$$

Fast perfekte schwarze Strahlung in der Natur:

Kosmische Hintergrundstrahlung, $T = 2,725 \pm 0,001 \text{ K}$

4.5 Bore-Einstein-Kondensation

NR freie Teilchen mit Spin 0 u. Masse $m \Rightarrow \varepsilon(\vec{p}) = \frac{\vec{p}^2}{2m}, \mu < 0$

(haben $\mu < \min_i \varepsilon_i$; ally. f. BE)

$$\text{Betr. } N(T, V, \mu) = \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z) \text{ mit } \lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi m kT}}, z = e^{\beta\mu}$$

$$\Rightarrow n = \frac{N}{V} \propto T^{3/2} g_{3/2}(z)$$

\Rightarrow Konstantthalten v. n bei fallender Temperatur erfordert Anwachsen v. z (Abnahme v. $|\mu|$). Das ist (i.d. Kont.näherung) nur möglich bis zu einer kritischen Temperatur $T_c(n)$, bei der $\mu = 0$ wird:

$$n \lambda_c^3 = \xi\left(\frac{3}{2}\right) \Rightarrow kT_c = \frac{\hbar^2}{2n\left(\xi\left(\frac{3}{2}\right)\right)^{2/3}} \frac{n^{2/3}}{m}, \xi\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2,612 \quad (*)$$

Andererseits hat $N = \sum_j \bar{v}_j$ f. jedes T eine Lösung, auch f. beliebig großes N ; weilnd. Grundzustand beliebig viele Teilchen enthalten kann, sofern $\beta(\varepsilon_0 - \mu) \ll 1$:

$$\bar{v}_0 = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_0 - \mu)} - 1} \approx \frac{kT}{\varepsilon_0 - \mu} \gg 1$$

$\Rightarrow T \geq T_c$ ist Artefakt d. Übergangs v. Summation zu Integration in der Herleitung v. $N(T, V, \mu)$. Die Abweichung von \bar{v}_0

Bei endlicher Besetzung $N_0 = \bar{v}_0$ des Grundzustands ist

$$\mu \approx \varepsilon_0 - \frac{kT}{N_0} < \varepsilon_0 \text{ auch f. } T < T_c$$

$$N(T, V, \mu) = \begin{cases} \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z) & T \geq T_c \\ N_0 + \frac{V}{\lambda^3} \xi\left(\frac{3}{2}\right) & T \leq T_c \end{cases} \quad \begin{matrix} \xrightarrow{T \geq T_c} & \text{max. mögliche Zahl d.} \\ \xleftarrow{T \leq T_c} & T \text{ in angeregten Zuständen} \end{matrix}$$

$$\text{Mit } \frac{V}{\lambda^3} \xi\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{V}{\lambda^3} n \lambda_c^3 = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} N \quad (**)$$

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

\Rightarrow Bei $T < T_c$ ist endlicher Anteil d. Teilchen im Grundzustand:
BE-Kondensation

Haben $U(T, V, \mu) = \frac{3}{2} kT \frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(z)$ f. $T \geq T_c$, $z \rightarrow 1$ f. $T \rightarrow T_c$,

thermodynam. Limes $\rightarrow \varepsilon_0 = 0 \Rightarrow$

$T \leq T_c$: $\mu = 0$, Kondensat hört nicht zu U bei, da $\varepsilon_0 = 0 \Rightarrow$

$$U = \frac{3}{2} kT \frac{V}{\lambda^3} \xi\left(\frac{5}{2}\right) \stackrel{(**)}{=} \frac{3 \xi\left(\frac{5}{2}\right)}{2 \xi\left(\frac{3}{2}\right)} N kT \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \quad \text{f. } T \leq T_c, \xi\left(\frac{5}{2}\right) \approx 1,24$$

$$\Rightarrow P = \frac{2}{3} \frac{U}{V} \propto T^{5/2} \quad \text{f. } T \leq T_c \text{ u.a. v. n, weil } n T_c^{-3/2} = \text{const} \Rightarrow (x)$$

$$\Rightarrow C_V = \frac{15 \xi\left(\frac{5}{2}\right)}{4 \xi\left(\frac{3}{2}\right)} N k \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \quad \text{f. } T \leq T_c$$

$$\Rightarrow C_V(T_c) \approx 1,8 \cdot Nk > \frac{3}{2} Nk = \lim_{T \rightarrow \infty} C_V(T), \text{ dadurch hat}$$

$C_V(T)$ in $T = T_c$ das absolute Maximum, ist dort stetig, aber nicht differenzierbar (Plausibilität: $\varepsilon_0 \neq 0$)

Grundzustand nicht entartet, N_0 exakte Teilchenzahl \Rightarrow Kondensat ist einer Quantenzustand \Rightarrow makroskopische Welleneigenschaften,

Experimentelle Realisierung d. BEC

Kandidat: flüssiges ^4He unterhalb $T_\lambda = 2,17\text{ K}$ "suprafluid"

Allerdings ist wegen d. hohen Dichte Wechselwirkung d. Teilchen nicht vernachlässigbar.

$\frac{1}{n} \approx 46\text{ \AA}^3$ f. flüssiges He $\rightarrow T_c = 3,13\text{ K} \rightarrow$ vermutlich spielt BEC eine Rolle

Bei normaler Dichte verflüssigt sich ein Gas, bevor T_c erreicht wird.

1995: $^{87}_{57}\text{Rb}$ (Boson wg. halbzahligem Kernspin) bei 200nK ,
 $n \sim 10^{10}\text{ cm}^{-3}$ (insgesamt ca. 15000 Atome)

$^{23}_{11}\text{Na}$ ähnlich

2010: BEC von Photonen in "microcavity" (Hohlraumresonator)

I. a. sind BEC und Suprfluidität verschiedene Phänomene!

Weiteres Beispiel: Supraleitung ermöglicht durch BEC von Cooper-Paaren (je 2 Elektronen über Wv. mit dem Gitter zu einem Boson gebunden)

4.6 Das freie ideale Fermi-Gas

NR Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}$:

$$\sum_j \rightarrow 2 \frac{V}{h^3} \int d^3 p = 2 \frac{V}{h^3} \cdot 4\pi \int_0^\infty dp p^2, p = |\vec{p}|$$

$$\varepsilon(\vec{p}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} \Rightarrow p = \sqrt{2m\varepsilon}, dp = \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} d\varepsilon$$

$$\Rightarrow \sum_j \rightarrow V \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) \text{ mit der } \quad \text{Dichte}$$

$$\underline{\text{Zustandsdichte}} \quad g(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2m^{3/2}}}{\pi^2 k^3} \sqrt{\varepsilon}$$

$$\Rightarrow n(T, \mu) = \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1},$$

$$\gamma(T, \mu) = \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}$$

Werden μ eliminieren durch $n(T, \mu) \rightarrow \mu(T, n)$,

dieses einsetzen in $\gamma(T, \mu) \rightarrow \gamma(T, n)$, s.u.

Limes $T \rightarrow 0$

$$\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \begin{cases} 1 & \text{f. } \varepsilon < \mu \\ 0 & \text{f. } \varepsilon > \mu \end{cases}$$

$$\Rightarrow n(0, \mu) = \int_0^\mu d\varepsilon g(\varepsilon) = \frac{2}{3} \mu g(\mu),$$

$$\gamma(0, \mu) = \int_0^\mu d\varepsilon g(\varepsilon) \varepsilon = \frac{2}{5} \mu^2 g(\mu)$$

Def. Fermi-Energie $\epsilon_F(n) = \mu(0, n) \Rightarrow n = \frac{2}{3} \epsilon_F g(\epsilon_F)$

$$\Rightarrow \epsilon_F(n) = \frac{\hbar^2}{2m} (3n^2 n)^{2/3}$$

$$\Rightarrow \gamma = \frac{2}{3} \epsilon_F g(\epsilon_F) \Rightarrow \gamma(0, n) = \frac{2}{5} \epsilon_F^2 g(\epsilon_F) = \frac{3}{5} n \epsilon_F$$

$$\text{mittl. Energie pro T. bei } T=0 : \frac{\gamma(0, n)}{n} = \frac{3}{5} \epsilon_F$$

Hätten $p = \frac{2}{3} \gamma$ f. beliebiges $T \Rightarrow$

Fermi-Druck $p_F := p(T=0, n) = \frac{2}{5} n \epsilon_F$

Systeme, die als ideales Fermi-Gas genähert werden können

Atomkern: $R \approx r_0 A^{1/3}$, $r_0 = 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$, $A \dots$ Massenzahl

$$\text{Protonenzahldichte } n_p = \frac{Z}{4\pi R^3/3} \sim \frac{3}{8\pi r_0^3} \quad \text{f. } Z \sim \frac{A}{2}$$

$$n_p, m_p \text{ einsetzen} \rightarrow \epsilon_F \sim 28 \text{ MeV}$$

Metall: Leitungselektronen: $n \approx \frac{z_v s}{A_r u}$,

wo $z_v = \#$ Valenzelektronen, $s = \text{Massendichte}$, $A_r = \text{relative Atommasse}$, $u = \text{atomare Masseneinheit}$

$$\text{Cu: } z_v = 1, s = 8,96 \text{ g cm}^{-3} \Rightarrow n \approx 8,5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3} \Rightarrow \epsilon_F \approx 7 \text{ eV}$$

\Rightarrow Fermi-Temperatur $T_F \equiv \frac{\epsilon_F}{k} \approx 80000 \text{ K}$ (f. $T \ll T_F$ ist $T=0$ gute Näherung)

Weiter Zweig ($M \sim M_\odot$, $R \sim 10^9 \text{ km}$): Elektronengas im Zentrum hat $T_F \sim 10^{10} \text{ K} \gg T \Rightarrow$ entartet (definiert durch $T \ll T_F = 0$)

(im Zentrum d. Sonne ist $T_F \approx 6,5 \cdot 10^6 \text{ K} < T \approx 15 \cdot 10^6 \text{ K} \Rightarrow$

das Elektronengas ist definitiv nicht entartet, wie schon in 4.3 bemerkt))

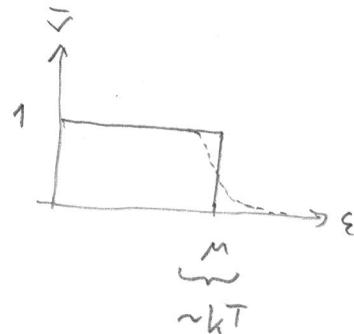
Flüssiges ^3He : $n \sim 10^{23}/\text{cm}^3 \Rightarrow \epsilon_F \sim 10^{-4} \text{ eV} \Rightarrow T_F \sim 1 \text{ K}$

Energie dichte bei endlicher Temperatur

$$\text{Zerlegen } \int_0^\infty d\varepsilon f(\varepsilon) \bar{\nu}(\varepsilon) = \int_0^\mu d\varepsilon f(\varepsilon) + \int_0^\infty d\varepsilon f(\varepsilon) [\bar{\nu}(\varepsilon) - \Theta(\mu - \varepsilon)]$$

Annahme: $kT \ll \varepsilon_F(n) \Leftrightarrow$ Fermi-Gas entartet

Bei $T = 0$ ist $\bar{\nu}(\varepsilon) = \Theta(\mu - \varepsilon)$, im Fall d. Entartung ist diese Stufe nur wenig abgerundet:



Lemma: Sei $h(x) = \frac{1}{e^x + 1} - \Theta(-x)$. Dann ist $h(-x) = -h(x)$

$$\begin{aligned} \text{Bew. } x > 0 : \quad \frac{1}{e^{-x} + 1} &= -\frac{1}{e^x + 1} + 1 = \frac{-e^{-x}}{e^x + 1} = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad \checkmark \\ x > 0 : \quad \frac{1}{e^x + 1} - 1 &= -\frac{1}{e^{-x} + 1} \quad \checkmark \end{aligned}$$

Schreibe $\varepsilon = \mu + kTx$, entwickle $f(\varepsilon)$ um $x = 0$ (Sommerfeld-Methode):

$$\int_0^\infty d\varepsilon f(\varepsilon) \bar{\nu}(\varepsilon) = \int_0^\mu d\varepsilon f(\varepsilon) + \frac{1}{\beta} \int_{-\beta\mu}^\infty dx h(x) \left(f(\mu) + \frac{1}{\beta} f'(\mu)x + \frac{1}{2\beta^2} f''(\mu)x^2 + \dots \right)$$

$kT \ll \varepsilon_F \sim \mu \Rightarrow$ annehmen endl. Integrationsgrenze $-\beta\mu \rightarrow -\infty$, weil $f(x) \approx \frac{1}{e^x + 1} \approx 0$

Lemma $\Rightarrow \int_{-\infty}^\infty dx h(x) x^{2n} = 0 \Rightarrow h(x) \approx -e^x$ vernachlässigbar

$$\int_0^\infty d\varepsilon f(\varepsilon) \bar{\nu}(\varepsilon) \approx \int_0^\mu d\varepsilon f(\varepsilon) + \frac{1}{\beta} \int_{-\infty}^\infty dx h(x) \left(\frac{1}{\beta} f'(\mu)x + \frac{1}{6\beta^3} f'''(\mu)x^3 + \dots \right)$$

$$\int_{-\infty}^\infty dx h(x) x^{2n+2} = 2 \int_0^\infty dx \frac{x^{2n+2}}{e^x + 1} = 2 I_+(1) = 2 \Gamma(2) \zeta(2) \left(1 - \frac{1}{2}\right) = \zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}$$

$$\int_0^\infty d\varepsilon f(\varepsilon) \bar{v}(\varepsilon) \approx \int_0^{\mu} d\varepsilon f(\varepsilon) + \frac{n^2}{6} f'(\mu) (kT)^2 + \mathcal{O}((kT)^3)$$

$$f(\varepsilon) = g(\varepsilon) \rightarrow n(T, \mu) \approx \int_0^{\mu} d\varepsilon g(\varepsilon) + \frac{n^2}{6} g'(\mu) (kT)^2$$

$$f(\varepsilon) = \varepsilon g(\varepsilon) \rightarrow \gamma(T, \mu) \approx \int_0^{\mu} d\varepsilon \varepsilon g(\varepsilon) + \frac{\mu^2}{6} [g(\mu) + \mu g'(\mu)] (kT)^2$$

Berechnen $\mu(T, n)$, um es in $\gamma(T, \mu)$ einzusetzen:

$$\text{Ansatz } \mu = \varepsilon_F + \delta\mu \Rightarrow n = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon g(\varepsilon) + g(\varepsilon_F)\delta\mu + \frac{\pi^2}{6} g'(\varepsilon_F)(kT)^2$$

↓ ↑ ↑
 n kleine Korrekturen $\propto k \varepsilon_F^2$

$$\Rightarrow \mu(T, n) = \varepsilon_F - \frac{n^2}{6} \frac{g'(\varepsilon_F)}{g(\varepsilon_F)} (kT)^2$$

$$\Rightarrow \gamma(T, n) = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon g(\varepsilon) + \cancel{\delta \mu \varepsilon_F g(\varepsilon_F)} + \frac{n^2}{6} [g(\varepsilon_F) + \varepsilon_F g'(\varepsilon_F)] (kT)^2$$

gilt f. beliebiges $g(x)$! $\text{d}x = g'(x)dx$

$$\text{Fränes Fermi-Ges: } g(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2} m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon} \Rightarrow g'(\varepsilon) = \frac{g(\varepsilon)}{2\varepsilon}$$

$$\Rightarrow \mu(T, n) = \varepsilon_F \left[1 - \frac{n^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]$$

$$\gamma(T, n) = \frac{3}{5} n \varepsilon_F \left[1 + \frac{5n^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]$$

$$\Rightarrow \text{Wärmekapazität } C_V = V \frac{\partial \eta}{\partial T} = \frac{n^2}{Z} Nk \frac{kT}{\varepsilon_F(n)}$$

$$\text{Elektronen im Metall bei } T \approx 300 \text{ K} : \frac{hT}{\varepsilon_F} \sim \frac{\frac{1}{40} \text{ eV}}{10 \text{ eV}} = \frac{1}{400}$$

Klein, weil nur die Elektronen an der „Fermi-Kante“ ($\varepsilon \approx \varepsilon_F$) zu C_V beitragen. \Rightarrow Beitrag d. Phononen dominiert

Für $T \ll T_D$ ist aber $C_V = \alpha T^3 + \gamma T$

Mit 1 Leitungselektron/Atom ist $\frac{C_{el}}{C_{phon}} \approx \frac{\frac{\pi^2}{2} N k \frac{T}{T_F}}{\frac{12\pi^4}{5} N k \left(\frac{T}{T_D}\right)^3} = \frac{5}{24\pi^2} \frac{T_D^3}{T_F T^2}$

\Rightarrow Bei sehr tiefen Temperaturen dominiert C_{el} .