

## 5. Ideale Gase

### 5.1 Das (Maxwell -) Boltzmann-Gas

Als „ideales Gas“ bezeichnet man ein System nicht-wechselwirkender Teilchen, die aber dennoch (aufgrund einer schwachen Restwechselwirkung) alle miteinander im Gleichgewicht sind. Ihre Energie ist die Summe der Einteilchenenergien,  $H(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^N h_i(\mathbf{x}_i)$ . Als konkretes Beispiel

betrachten wir zunächst  $N$  freie Teilchen im Kasten  $V = L_x L_y L_z$  mit  $H(\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2$ . Die

Quantenmechanik zeigt, dass die Impulse der Teilchen,  $p_{1,x}, p_{1,y}, p_{1,z}, \dots, p_{N,z}$  gegeben sind durch  $p_{i,x} = \frac{2\pi\hbar}{L_x} n_{i,x}$  wobei  $n_{i,x} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ , was im klassischen Grenzfall die Dichte der

Punkte im Phasenraum festlegt. Wenn die Teilchen ununterscheidbar sind, berücksichtigt man dies beim Maxwell-Boltzmann-Gas (dies definiert dieses Gas) dadurch, dass das Phasenraumvolumen bzw. die Zustandssumme durch die Zahl der Permutationen  $N!$  dividiert wird.

#### a) Mikrokanonisches Ensemble

Beim mikrokanonischen Ensemble sind Energie  $E$  und Teilchenzahl  $N$  fest. Dann bestimmen wir das Phasenraumvolumen  $\Omega(E)$  der Zustände mit Energie  $H(\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i) \leq E$ . Daraus folgt die Entropie  $S(E) = k \ln \Omega(E)$  und die Thermodynamik. In Kap. 4.4 wurde dies für freie Teilchen gezeigt.

#### b) Kanonisches Ensemble

Beim kanonischen Ensemble bestimmen wir die Zustandssumme aus  $Z = \text{tr} e^{-\beta \hat{H}} = \int d\mathbf{x} e^{-\beta H(\mathbf{x})}$

mit  $\beta = 1/kT$ . Für wechselwirkungsfreie Teilchen mit  $H(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^N h_i(\mathbf{x}_i)$  lässt sich  $Z$  als Produkt

von Einzelintegralen der einzelnen Teilchen schreiben,

$$Z = \int d\mathbf{x} e^{-\beta \sum_i h_i} = \left[ \frac{1}{N!} \right] \left( \prod_{i=1}^N \int d\mathbf{x}_i \right) e^{-\beta \sum_i h_i} = \left[ \frac{1}{N!} \right] \prod_{i=1}^N \left( \int d\mathbf{x}_i e^{-\beta h_i} \right)$$

Wenn alle Teilchen gleich sind und  $h_i(\mathbf{x}_i) = h(\mathbf{x}_i)$  gilt

$$Z = \left[ \frac{1}{N!} \right] (Z_1)^N \quad \text{mit} \quad Z_1 = \int d\mathbf{x}_1 e^{-\beta h(\mathbf{x}_1)}$$

Die Größe  $Z_1$  bezieht sich auf **ein** Teilchen. Bei ununterscheidbaren Teilchen dividieren wir beim Maxwell-Boltzmann-Gas durch  $N!$ .

Im zunächst betrachteten Beispiel freier Teilchen ohne potenzielle Energie reduziert sich die weitere Auswertung auf die Summe über die Impulse. Bei drei unabhängigen Raumrichtungen gilt außerdem  $Z_1 = Z_{1,x} Z_{1,y} Z_{1,z}$  mit

$$Z_{1,x} = \sum_{p_x} \exp\left(-\beta \frac{p_x^2}{2m}\right) = L_x \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_x}{2\pi\hbar} \exp\left(-\beta \frac{p_x^2}{2m}\right) = \frac{L_x}{\lambda_T} .$$

Dieses Gauß'sche Integral führt auf die **thermische de Broglie-Wellenlänge**

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

Damit gilt  $Z_1 = V/\lambda_T^3$ , und die Zustandssumme für  $N$  unterscheidbare Teilchen [bzw. ununterscheidbare Teilchen eines Maxwell-Boltzmann-Gases] ist

$$Z = \left[ \frac{1}{N!} \right] \left( \frac{V}{\lambda_T^3} \right)^N .$$

Unter Verwendung der Stirling-Formel,  $N! \approx (N/e)^N$ , erhalten wir daraus die freie Energie des Maxwell-Boltzmann-Gases ununterscheidbarer Teilchen

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z = -kT N \ln \left( \frac{eV}{N\lambda_T^3} \right)$$

und daraus die Thermodynamik

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = kN \ln \left( \frac{eV}{N\lambda_T^3} \right) + \frac{3}{2} kN \quad \Rightarrow \quad U = F + TS = \frac{3}{2} N kT$$

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = kT \frac{N}{V}$$

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V, T} = -kT \ln \left( \frac{V}{N\lambda_T^3} \right) .$$

Wir finden also dieselben Relationen für  $U$  und die ideale Gasgleichung wie beim mikrokanonischen Ensemble.

Wenn der mittlere Teilchenabstand viel kleiner ist als die thermische de Broglie-Wellenlänge,  $a = \sqrt[3]{V/N} \ll \lambda_T$ , wird der hier gefundene Ausdruck für die Entropie negativ,  $S < 0$ . Dies demonstriert ein Versagen der Maxwell-Boltzmann-Beschreibung in diesem Fall. Dagegen ist sie für große Teilchenabstände,  $a \gg \lambda_T$ , ausreichend. Dazu ein Zahlenbeispiel: Bei  $T \approx 100$  K gilt für  $H_2$ -Moleküle  $\lambda_T \approx 1$  Å. Für schwerere Moleküle und höhere Temperaturen ist  $\lambda_T$  noch kürzer.

D.h. für typische Gase und Temperaturen ist die Maxwell-Boltzmann-Beschreibung ausreichend. Dagegen gilt für Elektronen  $\lambda_T \approx 70 \text{ \AA}$ , was viel größer ist als der mittlere Elektronenabstand bei typischen Konzentrationen in Metallen. Hier gilt die Maxwell-Boltzmann-Beschreibung nicht.

### c) Großkanonisches Ensemble

Die großkanonische Zustandssumme  $Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_N$  erfordert zusätzlich eine Summation über die Teilchenzahl  $N$  und  $Z_N$  ist die Zustandssumme des kanonischen  $N$ -Teilchen-Systems. D.h. bei ununterscheidbaren Teilchen (nur dafür macht es Sinn) gilt

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N}}{N!} (Z_1)^N = \exp(Z_1 e^{\beta\mu})$$

wobei  $Z_1$  wieder die Zustandssumme pro Teilchen ist (s.o.). Das großkanonische Potential ist

$$\Omega(T, V, \mu) = -kT \ln Z_G = -kT Z_1 e^{\beta\mu} = -kT \frac{V}{\lambda_T^3} e^{\beta\mu}$$

Daraus folgt

$$\langle N \rangle = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \frac{V}{\lambda_T^3} e^{\beta\mu} \quad \Leftrightarrow \quad \mu = -kT \ln \frac{V}{\langle N \rangle \lambda_T^3}, \quad \Omega = -\langle N \rangle kT$$

$$S = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} = \left( \frac{5}{2} k - \frac{\mu}{T} \right) \frac{V}{\lambda_T^3} e^{\beta\mu} = \frac{5}{2} k \langle N \rangle + k \langle N \rangle \ln \frac{V}{\langle N \rangle \lambda_T^3}$$

$$\Leftrightarrow U = \Omega + TS + \mu \langle N \rangle = \frac{3}{2} \langle N \rangle kT.$$

$$P = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} = \frac{kT e^{\beta\mu}}{\lambda_T^3} = \frac{\langle N \rangle}{V} kT \quad \Leftrightarrow PV = \langle N \rangle kT = -\Omega$$

In allen drei Ensembles finden wir also denselben Ausdruck für die Entropie, dieselbe ideale Gasgleichung  $P V = N kT$ , dieselbe kalorische Zustandsgleichung  $U = \frac{3}{2} N kT$  und so weiter, wenn wir nur  $N$  und  $E$  durch deren Mittelwerte  $\langle N \rangle$  und  $U = \langle E \rangle$  ersetzen.

### Allgemeine Quantenzustände und Besetzungszahlen

Die Beschreibung kann auf Systeme verallgemeinert werden, in denen die Zustände nicht nur durch die Impulse sondern durch allgemeine Quantenzahlen  $\lambda$  charakterisiert sind, z. B. wenn die Teilchen ein Potential fühlen. Wir betrachten  $N$  **wechselwirkungsfreie** Teilchen mit

$$\hat{H}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i(x_i),$$

wobei jedes einzelne Teilchen durch den Hamilton-Operator  $\hat{h}_i(x_i)$  und das Eigenwertproblem

$$\hat{h}_i(x_i) \varphi_{\lambda_i}(x_i) = \varepsilon_{\lambda_i} \varphi_{\lambda_i}(x_i)$$

beschrieben ist. Hierbei ist  $x_i$  entweder  $x_i = \mathbf{r}_i$  oder  $x_i = \mathbf{r}_i, \sigma_i, \dots$  (Orts- und Spinvariablen, ...),  $\varphi_{\lambda_i}(x_i)$  ist die Eigenfunktion des  $i$ -ten Teilchens und  $\lambda_i$  die entsprechende Quantenzahl. Wenn  $\hat{H}$  eine Summe von  $\hat{h}_i(x_i)$  ist, faktorisiert die Gesamtwellenfunktion. Für  $N$  **unterscheidbare Teilchen**, die wir zunächst betrachten wollen, ist sie gegeben durch

$$\phi_n(x_1, x_2, \dots, x_N) = \varphi_{\lambda_1}(x_1) \varphi_{\lambda_2}(x_2) \dots \varphi_{\lambda_N}(x_N) \quad .$$

wobei  $n$  für den ganzen Satz von Quantenzahlen  $n = \{\lambda_1, \dots, \lambda_N\}$  steht. Die Energie ist entsprechend die Summe der Energien aller Teilchen

$$\text{und } \hat{H} \phi_n = E_n \phi_n \quad \text{mit} \quad E_n = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{\lambda_i} .$$

Die Zustandssumme lässt sich als Produkt der Zustandssummen der einzelnen Teilchen schreiben

$$Z = \text{tr} e^{-\beta \hat{H}} = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_{\lambda_1} \sum_{\lambda_2} \dots \sum_{\lambda_N} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \varepsilon_{\lambda_i}} = \prod_{i=1}^N \left( \sum_{\lambda_i} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda_i}} \right)$$

Bis hier erlauben wir, dass die Teilchen verschieden sind (z.B. mit unterschiedlichen Massen), und ihre Eigenwerte und Eigenfunktionen alle verschieden sind. Bei **gleichen** Teilchen gilt  $\hat{h}_i(x_i) = \hat{h}(x_i)$ . Alle Teilchen haben dasselbe Spektrum von Energieeigenwerten  $\varepsilon_\lambda$ . Wenn sie unterscheidbar sind (z.B. weil sie auf Gitterplätzen angeordnet sind), gilt

$$Z = (Z_1)^N \quad \text{mit} \quad Z_1 = \sum_{\lambda} e^{-\beta \varepsilon_\lambda} .$$

Wir berechnen also die Zustandsdichte  $Z_1$  für ein einzelnes Teilchen als Summe über seine Zustände  $\lambda$ . Die Zustandssumme von  $N$  Teilchen ist das Produkt der Zustandssummen der einzelnen Teilchen.

### Maxwell-Boltzmann-Gas

Wir betrachten nun  $N$  **ununterscheidbare** Teilchen. In der nach Maxwell und Boltzmann benannten phänomenologischen Methode (die entwickelt wurde, bevor man den Unterschied zwischen Bosonen und Fermionen kannte) berücksichtigt man die Ununterscheidbarkeit, indem

man in der Zustandssumme durch die Zahl  $N!$  der möglichen Permutationen dividieren. Die kanonische Zustandssumme ist dann

$$Z_N = \frac{1}{N!} \sum_{\lambda_1} \sum_{\lambda_2} \cdots \sum_{\lambda_N} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \varepsilon_{\lambda_i}} = \frac{1}{N!} (Z_1)^N \quad \text{mit} \quad Z_1 = \sum_{\lambda} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda}} .$$

Für die großkanonische Zustandssumme ununterscheidbarer Teilchen finden wir dann

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{N!} (Z_1)^N = \exp(Z_1 e^{\beta \mu}) .$$

### Besetzungszahldarstellung

Den letzten Ausdruck können wir umschreiben unter Einführung der Besetzungszahl  $n_{\lambda}$ , die angibt, wie viele Teilchen im Zustand  $\lambda=1,2, \dots$  sind. Es gelten zwei äquivalente Darstellungen

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{N!} \sum_{\lambda_1} \sum_{\lambda_2} \cdots \sum_{\lambda_N} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \varepsilon_{\lambda_i}} = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_{\lambda}=0}^{\infty} \cdots \frac{1}{n_1! n_2! \dots n_{\lambda}! \dots} e^{-\beta \sum_{\lambda} n_{\lambda} (\varepsilon_{\lambda} - \mu)} .$$

Zum Beweis dieser nicht offensichtlichen Äquivalenzformen wir den zweiten Ausdruck um

$$Z_G = \prod_{\lambda} \left( \sum_{n_{\lambda}=0}^{\infty} \frac{1}{n_{\lambda}!} e^{-\beta (\varepsilon_{\lambda} - \mu) n_{\lambda}} \right) = \prod_{\lambda} \exp\left(e^{-\beta (\varepsilon_{\lambda} - \mu)}\right) = \exp\left(\sum_{\lambda} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda}} e^{\beta \mu}\right) = \exp\left(Z_1 e^{\beta \mu}\right) .$$

Wir erhalten also dasselbe Ergebnis wie wir zuvor für den ersten Ausdruck. Dies bedeutet, dass wir die großkanonische Zustandssumme des Maxwell-Boltzmann-Gases ununterscheidbarer Teilchen auf zwei Arten ausdrücken können:

(i) Wir summieren für jedes der  $N$  Teilchen ( $i=1,2,\dots,N$ ) über dessen Zustände ( $\lambda_i = 1, 2, \dots$ ). Die Ununterscheidbarkeit berücksichtigen wir durch Division durch die Zahl der Permutationen  $N!$ . Schließlich summieren wir über  $N$  mit dem Gewichtungsfaktor  $e^{\beta \mu N}$ .

(ii) Oder wir summieren für jeden der möglichen Zustände  $\lambda=1,2,\dots$  über dessen **Besetzungszahl**  $n_{\lambda}$ , die angibt, wie oft der Zustand von irgend einem der Teilchen angenommen war. Die Ununterscheidbarkeit der Teilchen im jeweiligen Zustand  $\lambda$  wird berücksichtigt, indem wir jeweils durch  $n_{\lambda}!$  dividieren.

Aus der zuletzt beschriebenen Darstellung können wir auch ablesen, dass die normierte Wahrscheinlichkeit, dass das Niveau  $\lambda$  mit  $n_{\lambda}$  Teilchen besetzt ist, durch

$$\rho_{\lambda}(n_{\lambda}) = \frac{1}{Z_{\lambda}} \frac{1}{n_{\lambda}!} e^{-\beta n_{\lambda} (\varepsilon_{\lambda} - \mu)} \quad \text{mit} \quad n_{\lambda} = 0, 1, 2, \dots \quad \text{und} \quad Z_{\lambda} = \sum_{n_{\lambda}} \frac{1}{n_{\lambda}!} e^{-\beta n_{\lambda} (\varepsilon_{\lambda} - \mu)}$$

gegeben ist. Damit können wir die mittlere Besetzungszahl  $\langle n_\lambda \rangle = \sum_{n_\lambda=0}^{\infty} n_\lambda \rho_\lambda(n_\lambda)$  berechnen.

Sie ist gegeben durch die **Maxwell-Boltzmann-Verteilung**

$$\langle n_\lambda \rangle = e^{-\frac{(\epsilon_\lambda - \mu)}{kT}} .$$

## 5.2 Identische Teilchen in der Quantenmechanik (Bosonen und Fermionen)

Die Quantenmechanik lehrt uns, dass es nicht ausreicht, die Ununterscheidbarkeit von Teilchen durch die Division durch die Zahl der Permutationen  $N!$  zu berücksichtigen. U.a. hat die Ununterscheidbarkeit verschiedene Konsequenzen für Bosonen und für Fermionen.

### Ununterscheidbare Teilchen:

Das Vertauschen von 2 Teilchen ändert den Zustand nicht, bis auf einen möglichen Phasenfaktor.

Wir führen den Permutationsoperator  $\hat{P}$  ein, der zwei Teilchen miteinander vertauscht, und  $\hat{P}^{(p)}$ , der  $p$  Permutationen von jeweils 2 Teilchen bewirkt. Dazu ein Beispiel:

$$\hat{P}_{ik} \phi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_k, \dots) = \hat{P}_{ik} \dots \varphi_{\lambda_i}(x_i) \dots \varphi_{\lambda_k}(x_k) \dots = \dots \varphi_{\lambda_i}(x_k) \dots \varphi_{\lambda_k}(x_i) \dots = \phi(x_1, \dots, x_k, \dots, x_i, \dots)$$

Es gilt  $\hat{P}^2 = 1$ . D.h. die Eigenwerte von  $\hat{P}$  sind  $\pm 1$ . Da  $\hat{H}$  und  $\hat{P}$  (und auch  $\hat{P}^{(p)}$ ) vertauschen haben sie einen gemeinsamen Satz von Eigenfunktionen. Es stellt sich heraus, dass in der Natur beide Eigenwerte von  $\hat{P}$  vorkommenden:

- für Bosonen sind die Zustände symmetrisch  $\hat{P}^{(p)} \phi_S = \phi_S$ ,
- für Fermionen sind die Zustände antisymmetrisch  $\hat{P}^{(p)} \phi_A = (-)^p \phi_A$ .

### Bosonen:

Die Eigenzustände von  $\hat{H}$  und  $\hat{P}$  (mit Eigenwert +1) sind darstellbar als Summe über alle  $N!$  Permutationen  $\phi_S(x_1, \dots, x_N) = K \sum_P \hat{P}^{(p)} \phi(x_1 \dots x_N)$ , wobei  $K = 1/\sqrt{N!}$  die Normierungskonstante ist. In  $\phi_S$  steckt nicht mehr die Information, welches Teilchen in welchem Zustand ist, sondern nur noch, wie oft jeder Einteilchenzustand  $\varphi_\lambda$  vorkommt. D.h.  $|\phi_S\rangle$  ist vollständig durch die Angabe der **Besetzungszahlen**  $n_\lambda = 0, 1, 2, \dots$  für alle  $\lambda$  charakterisiert

$$|\phi_S\rangle = |n_1 \dots n_\lambda, \dots\rangle \equiv |\{n_\lambda\}\rangle \equiv |n\rangle \quad \text{mit} \quad n_\lambda = 0, 1, 2, \dots$$

(Die Bedeutung der Kurzschreibweise  $|n\rangle$  muss sich aus dem Zusammenhang erklären.) Der Raum dieser Zustände wird als "Fock-Raum" bezeichnet. Die Energie und Teilchenzahl sind

$$E_n = \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} n_{\lambda} ; \quad N = \sum_{\lambda} n_{\lambda} .$$

### Fermionen:

Für Fermionen gilt  $\phi_A(x_1, \dots, x_N) = K \sum_P (-)^P \hat{P}^{(P)} \phi(x_1 \dots x_N)$ . Dies kann als Slater-Determinante geschrieben werden.  $\phi_A$  ist antisymmetrisch. Dies finden wir nach Anwenden eines weiteren Permutationsoperators

$$\hat{P} \phi_A = K \hat{P} \sum_P (-)^P \hat{P}^{(P)} \phi = -K \sum_P (-)^{P+1} \hat{P}^{(P+1)} \phi = -K \sum_{P'} (-)^{P'} \hat{P}^{(P')} \phi = -\phi_A .$$

Wenn in  $\phi(x_1, \dots, x_N)$  ein Ein-Teilchenzustand mehr als einmal vorkommt, gilt bei Vertauschen dieser beiden Teilchen  $\phi_A = \hat{P} \phi_A = -\phi_A$ . Das bedeutet, dass  $\phi_A = 0$  ist. Daraus folgt das Pauli Prinzip. Jeder Zustand kann höchstens einfach besetzt sein, also  $n_{\lambda} = 0, 1$ .

Wieder ist der Gesamtzustand vollständig durch die Angabe der Besetzungszahlen  $n_{\lambda}$  bestimmt,

$$|\phi_A\rangle = |n_1, \dots, n_{\lambda}, \dots\rangle \equiv |\{n_{\lambda}\}\rangle \equiv |n\rangle \quad \text{mit} \quad n_{\lambda} = 0, 1$$

$$E_n = \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} n_{\lambda} , \quad N = \sum_{\lambda} n_{\lambda} .$$

### Zustandssumme

Die Summe über die möglichen Vielteilchenzustände in der Zustandssumme kann nun einfach als Summe über die möglichen Besetzungszahlen geschrieben werden. Die **großkanonische** Zustandssumme für die Bose-Einstein- und Fermi-Dirac-Statistik ist

$$Z_G = \sum_{N, n} e^{-\beta(E_n - \mu N)} = \sum_{\{n_{\lambda}\}} e^{-\beta \sum_{\lambda} n_{\lambda} (\varepsilon_{\lambda} - \mu)}$$

$$= \begin{cases} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{\lambda}=0}^{\infty} \dots e^{-\beta \sum_{\lambda} n_{\lambda} (\varepsilon_{\lambda} - \mu)} & \text{Bose-Einstein} \\ \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \dots \sum_{n_{\lambda}=0}^1 \dots e^{-\beta \sum_{\lambda} n_{\lambda} (\varepsilon_{\lambda} - \mu)} & \text{Fermi-Dirac} \\ \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{\lambda}=0}^{\infty} \dots \frac{1}{n_1! n_2! \dots n_{\lambda}! \dots} e^{-\beta \sum_{\lambda} n_{\lambda} (\varepsilon_{\lambda} - \mu)} & \text{Maxwell-Boltzmann} \end{cases}$$

Zum Vergleich haben wir als drittes noch einmal das Ergebnis der Maxwell-Boltzmann-Statistik angegeben. Im Bose-Fall können wir die geometrischen Reihen aufsummieren, im Fermi-Fall die beiden möglichen Besetzungszahlen explizit schreiben, im Maxwell-Boltzmann-Fall führen die Reihen auf Exponentialfunktionen (wie schon oben gesehen). D.h.

$$Z_G = \begin{cases} \prod_{\lambda} \left[ 1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)} \right]^{-1} & \text{Bose-Einstein} \\ \prod_{\lambda} \left[ 1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)} \right] & \text{Fermi-Dirac} \\ \prod_{\lambda} \exp \left[ e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)} \right] & \text{Maxwell-Boltzmann} \end{cases}$$

Für kleine Werte von  $e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)}$ , also kleine Teilchendichten (s.u.), stimmen die drei Verteilungen überein. Die Maxwell-Boltzmann-Statistik liegt zwischen der Bose-Einstein- und der Fermi-Dirac-Statistik.

Analog finden wir für die **kanonische** Zustandssumme eine N-Teilchensystems in den drei Fällen

$$Z = \sum_{\mathbf{n}} e^{-\beta E_{\mathbf{n}}} = \begin{cases} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_{\lambda}=0}^{\infty} \cdots \delta_{N, \sum_{\lambda} n_{\lambda}} e^{-\beta \sum_{\lambda} n_{\lambda} \varepsilon_{\lambda}} & \text{Bose-Einstein} \\ \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \cdots \sum_{n_{\lambda}=0}^1 \cdots \delta_{N, \sum_{\lambda} n_{\lambda}} e^{-\beta \sum_{\lambda} n_{\lambda} \varepsilon_{\lambda}} & \text{Fermi-Dirac} \\ \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_{\lambda}=0}^{\infty} \cdots \frac{1}{n_1! n_2! \cdots n_{\lambda}! \cdots} \delta_{N, \sum_{\lambda} n_{\lambda}} e^{-\beta \sum_{\lambda} n_{\lambda} \varepsilon_{\lambda}} & \text{Maxwell-Boltzmann} \end{cases}$$

Mit Hilfe der Polynomialformel lässt sich die zuletzt angegebene Summe für die Maxwell-Boltzmann-Statistik in das schon bekannte Ergebnis,  $Z_{MB} = \frac{1}{N!} \left( \sum_{\lambda} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda}} \right)^N$ , umschreiben. Bei

der Bose- und Fermi-Statistik ist die Fixierung der Teilchenzahl,  $\sum_{\lambda} n_{\lambda} = N$ , unbequem für die weitere Auswertung. Da aber für große N die Unterschiede zwischen den verschiedenen Ensembles verschwinden, können wir häufig das jeweils bequemste, also hier das großkanonische Ensemble verwenden.

### 5.3 Das Bose-(Einstein-)Gas

Wir betrachten ein Gas wechselwirkungsfreier Bose-Teilchen mit Einteilchenzuständen mit Quantenzahlen  $\lambda$ , Einteilchenenergien  $\varepsilon_\lambda$  und Besetzungszahlen  $n_\lambda$ . D.h. die Gesamtenergie und -teilchenzahl sind  $E = \sum_\lambda n_\lambda \varepsilon_\lambda$  und  $N = \sum_\lambda n_\lambda$ . Das Gas sei in Kontakt mit einem Wärme- und (da am einfachsten zu behandeln) Teilchenreservoir. Für das großkanonische Ensemble gilt

$$Z_G = \text{tr} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} = \sum_{\{n_\lambda\}} e^{-\beta \sum_\lambda n_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)} = \prod_\lambda \left\{ \sum_{n_\lambda=0}^{\infty} e^{-\beta n_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)} \right\} = \prod_\lambda \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}}.$$

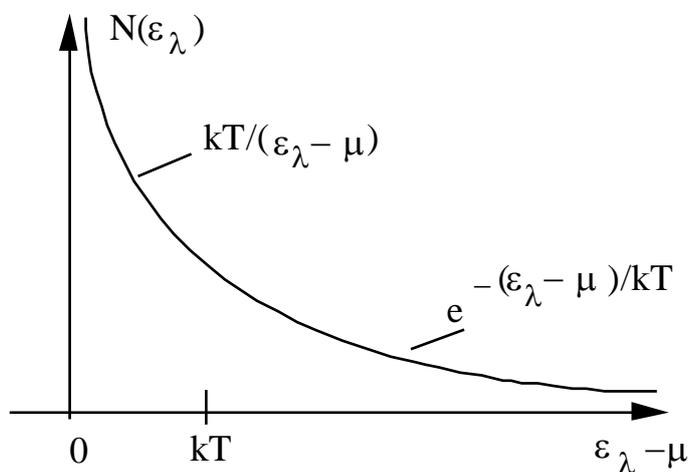
#### Bose-Funktion

Wir können wieder die normierte Wahrscheinlichkeit, dass das Niveau  $\lambda$  mit  $n_\lambda$  Teilchen besetzt ist, ablesen,

$$\rho_\lambda(n_\lambda) = [1 - e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}]^{-1} e^{-\beta n_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)}, \quad n_\lambda = 0, 1, 2, \dots$$

Daraus ergibt sich für die mittlere Besetzungszahl  $\langle n_\lambda \rangle = \sum_{n_\lambda} n_\lambda \rho_\lambda(n_\lambda)$  die Bose-Funktion

$$\langle n_\lambda \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_\lambda - \mu)/kT} - 1} \equiv N(\varepsilon_\lambda).$$



a) Für  $0 \leq \varepsilon - \mu \ll kT$  gilt

$$N(\varepsilon_\lambda) \approx kT / (\varepsilon_\lambda - \mu).$$

b) Bei kleinen Dichten gilt

$$N(\varepsilon_\lambda) \approx e^{-(\varepsilon_\lambda - \mu)/kT}.$$

Hier stimmen die Bose-Einstein- und die Maxwell-Boltzmann-Verteilung überein.

#### Thermodynamik

Nachdem wir die Zustandssumme bestimmt haben, finden wir das thermodynamische Potential

$$\Omega(T, V, \mu) = -P V = -kT \ln Z_G = kT \sum_\lambda \ln [1 - e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}]$$

sowie die anderen thermodynamischen Größen. Nach einigen Rechenschritten können sie kompakt durch die mittlere Besetzungszahl, d.h. die Bose-Funktion, dargestellt werden,

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \sum_{\lambda} \langle n_{\lambda} \rangle$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu} = -k \sum_{\lambda} [\langle n_{\lambda} \rangle \ln \langle n_{\lambda} \rangle - (1 + \langle n_{\lambda} \rangle) \ln (1 + \langle n_{\lambda} \rangle)] .$$

$$U = \Omega + T S + \mu N = \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} \langle n_{\lambda} \rangle .$$

Die weitere Auswertung dieser Größen erfordert Kenntnis von  $\varepsilon_{\lambda}$ .

### Das ideale Bose-Gas

Wir betrachten Gasteilchen mit Impuls  $\mathbf{p}$  und Energie  $\varepsilon_{\mathbf{p}} = \mathbf{p}^2/2m$ . Die Teilchen sind eingeschlossen im Kasten mit Kantenlängen  $L_x, L_y, L_z$ . D.h. erlaubte Impulswerte sind  $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$  mit  $p_x = \frac{2\pi \hbar}{L_x} n_x$  und  $n_x = 0, \pm 1, \dots$

$$\Rightarrow \quad \Omega(T, V, \mu) = kT \sum_{\mathbf{p}} \ln [1 - e^{-(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \mu)/kT}] .$$

Sinnvolle Werte des chemischen Potentials  $\mu$  (bei  $\varepsilon_{\mathbf{p}} \geq 0$ ) sind  $-\infty \leq \mu \leq 0$ ; denn Werte von  $\mu > 0$  würden zu einer Divergenz bei  $\varepsilon_{\mathbf{p}} = \mu$  führen.

Wir ersetzen die Summe  $\sum_{\mathbf{p}} \dots$  durch das Integral  $V \int \frac{d^3 p}{(2\pi \hbar)^3} \dots$ . Den Beitrag von  $\mathbf{p} = 0$  behandeln wir aber separat. Die Notwendigkeit dieses Schrittes wird später deutlich.

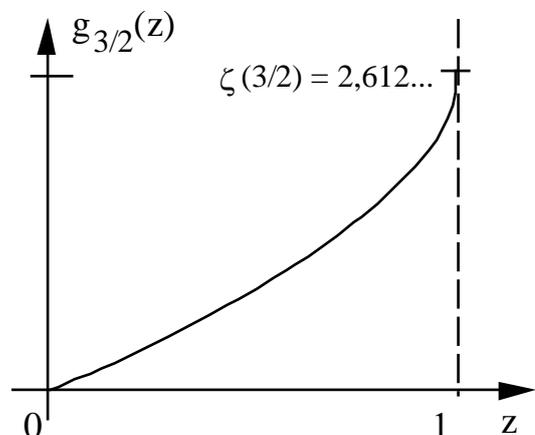
Wir führen wieder die Fugazität  $z = e^{\beta \mu}$  mit  $0 \leq z \leq 1$  ein und definieren die Integrale

$$g_{5/2}(z) \equiv -\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx x^2 \ln(1 - z e^{-x^2})$$

$$= \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx x^4 \frac{1}{z^{-1} e^{x^2} - 1} = \sum_{v=1}^{\infty} \frac{z^v}{v^{5/2}}$$

$$g_{3/2}(z) = z \frac{\partial}{\partial z} g_{5/2}(z) = \sum_{v=1}^{\infty} \frac{z^v}{v^{3/2}} .$$

Die Funktion  $g_{3/2}(z)$  hat die dargestellte Form. Ihre Ableitung divergiert logarithmisch bei  $z=1$ . Beide Funktionen sind nach oben beschränkt,



$$g_{5/2}(z) \leq g_{5/2}(1) = \zeta(5/2) = 1,342\dots$$

$$g_{3/2}(z) \leq g_{3/2}(1) = \zeta(3/2) = 2,612\dots$$

Damit gilt

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

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

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

Die ersten Terme in  $\Omega$  und  $\langle N \rangle$  rühren vom Beitrag von  $\mathbf{p} = 0$  her. Für  $z < 1$  sind sie vernachlässigbar, da sie nicht proportional zum Volumen  $V$  sind. Sie sind jedoch wichtig für  $z \rightarrow 1$  (s.u.).

Für  $z = e^{\beta\mu} \ll 1$  können wir die angegebenen Reihenentwicklungen der Integrale  $g_{5/2}(z)$  und  $g_{3/2}(z)$  verwenden und finden

$$n = \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{1}{\lambda_T^3} z \left(1 + \frac{z}{2^{3/2}} + \dots\right) \ll \frac{1}{\lambda_T^3} \quad \text{also} \quad z = \lambda_T^3 n \left(1 - \frac{1}{2^{3/2}} \lambda_T^3 n + \dots\right)$$

$$P V = -\Omega = kT V \frac{1}{\lambda_T^3} z \left(1 + \frac{z}{2^{5/2}} + \dots\right) = \langle N \rangle kT \left(1 - \frac{1}{2^{5/2}} \lambda_T^3 n + \dots\right)$$

$$U = \frac{3}{2} \langle N \rangle kT \left(1 - \frac{1}{2^{5/2}} \lambda_T^3 n + \dots\right)$$

Wir finden also wieder Relationen ähnlich wie beim idealen Gas aber mit zusätzlichen Korrekturen, die als **Virialentwicklung** bezeichnet werden. Hier rühren die Korrekturterme nur von der Bose-Statistik her. Wechselwirkungseffekte führen zu ähnlichen Abweichungen von den ideale-Gas-Relationen. Die Bose-Eigenschaften entsprechen einer anziehenden Wechselwirkung.

## 5.4 Bose-Einstein-Kondensation

Die mittlere Teilchendichte hängt mit  $\mu$  und damit  $z$  zusammen,

$$n = \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{\langle N_0 \rangle}{V} + \frac{g_{3/2}(z)}{\lambda_T^3}; \quad \langle N_0 \rangle = \frac{z}{1-z}.$$

Da  $g_{3/2}(z) \leq g_{3/2}(1) = 2,612\dots$  nach oben beschränkt ist, reicht der 2. Term in  $\langle N \rangle/V$  nur aus, solange die Dichte klein oder - wegen der T-Abhängigkeit von  $\lambda_T$  - die Temperatur hoch ist. Andernfalls muss  $\langle N_0 \rangle/V$  selbst für  $V \rightarrow \infty$  endlich sein. Dies bedeutet eine makroskopische

Besetzung des Zustandes mit  $\mathbf{p} = 0$ . Dieses Phänomen wird als Bose-Einstein-Kondensation bezeichnet. Im Detail gilt:

a) Für  $V \rightarrow \infty$  ist der erste Term vernachlässigbar, wenn die Dichte klein bzw. wenn die Temperatur hoch ist. Dann nimmt die Fugazität reguläre Werte an  $0 \leq z < 1$ , und es gilt

$$n = \langle N \rangle / V = g_{3/2}(z) / \lambda_T^3.$$

Diese Relation können wir im Prinzip nach  $z(n)$  auflösen, was in verschiedene der unten angegebenen Relationen eingeht.

b) Für hohe Dichten oder tiefe Temperaturen, d.h.

$$n \geq n_c = g_{3/2}(1) / \lambda_T^3 \quad \text{oder} \quad T \leq T_c = \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mk} \right) \left( \frac{n}{g_{3/2}(1)} \right)^{2/3}$$

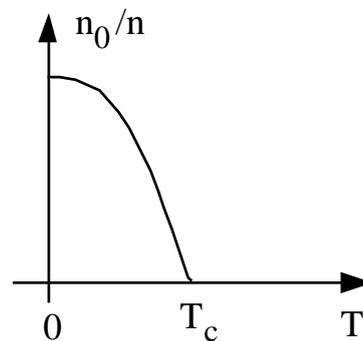
ist der Grundzustand  $\mathbf{p} = 0$  makroskopisch besetzt. D.h. die Dichte der Bosonen in dem einen Zustand,  $\mathbf{p} = 0$ , ist gegeben durch

$$n_0 = \frac{\langle N_0 \rangle}{V} = \frac{1}{V} \frac{z}{1-z}.$$

$n_0$  ist endlich (obwohl  $V \rightarrow \infty$ ). Dies ist nur möglich für  $z \approx 1 - 1/N_0 \approx 1$ . Nun gilt

$$n = n_0 + g_{3/2}(1) / \lambda_T^3$$

$$\Rightarrow \frac{n_0}{n} = 1 - \frac{g_{3/2}(1)}{\lambda_T^3} \frac{1}{n} = 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2}.$$



Die Dichte im Grundzustand  $n_0$  verschwindet oberhalb der Übergangstemperatur und ist endlich darunter. Damit stellt  $n_0$  den **Ordnungsparameter** eines Phasenübergangs dar.

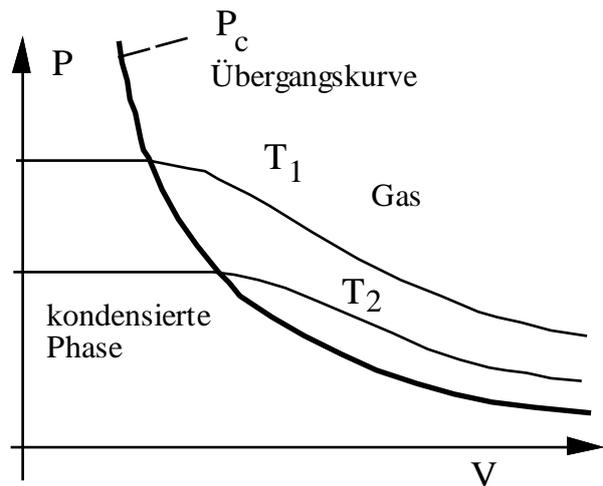
Die Bose-Einstein-Kondensation wurde 1995 von Ketterle, Cornell und Wieman an Rb-Atomen in Atomfallen bei sehr tiefen Temperaturen von ca.  $10^{-7}$  K nachgewiesen. Dafür erhielten sie den Nobelpreis 2001.

Die thermodynamischen Eigenschaften (für  $V \rightarrow \infty$ ) oberhalb und unterhalb des Übergangs sind

$$\text{Druck: } P = - \frac{\Omega(T, V, \mu)}{V} = \begin{cases} \frac{kT}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) & \text{oberhalb } (T \geq T_c(n) \text{ oder } n \leq n_c(T)) \\ \frac{kT}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) & \text{unterhalb } (T \leq T_c(n) \text{ oder } n \geq n_c(T)) \end{cases} \quad \text{des Übergangs}$$

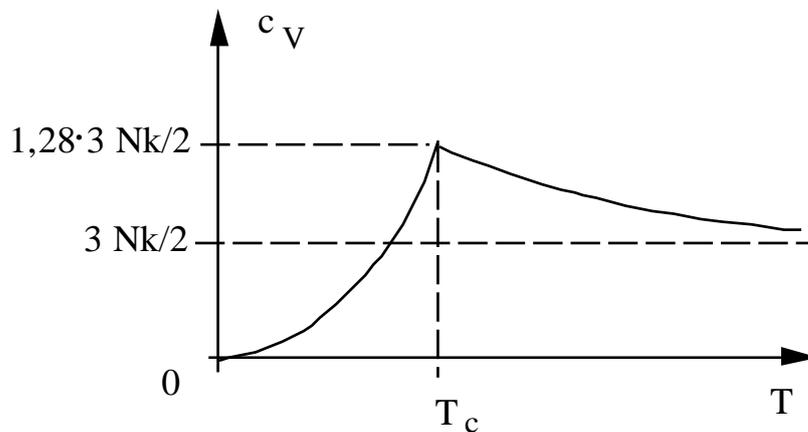
Hier hängt  $z$  von  $n$  bzw.  $V$  ab, woraus sich das rechts dargestellte Bild ergibt. Im Ausdruck für  $P$  tritt auch unterhalb des Überganges kein zusätzlicher Term auf, da  $\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln(1-z) \rightarrow 0$  auch für  $z \rightarrow 1$ . Der Übergang zwischen den beiden Phasen erfolgt bei  $P_c = \frac{kT_c(n)}{3} g_{5/2}(1)$ ,

$$\text{d.h. } P_c = \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3} \frac{2\pi\hbar^2}{m} \frac{g_{5/2}(1)}{[g_{3/2}(1)]^{5/3}}.$$



Entropie: 
$$S = \begin{cases} \frac{5}{2} k \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) - k \langle N \rangle \ln z & \text{oberhalb} \\ \frac{5}{2} k \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) & \text{unterhalb} \end{cases} \text{ des Übergangs}$$

Wärmekapazität: 
$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mu, V} = \begin{cases} \frac{15}{4} k \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) - \frac{9}{4} k \langle N \rangle \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} & \text{oberhalb} \\ \frac{15}{4} k \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) & \text{unterhalb} \end{cases} \text{ des Übergangs}$$



Die Entropie verschwindet für  $T \rightarrow 0$ , in Übereinstimmung mit dem 3. Hauptsatz.

## 5.5 Hohlraumstrahlung, Photonen

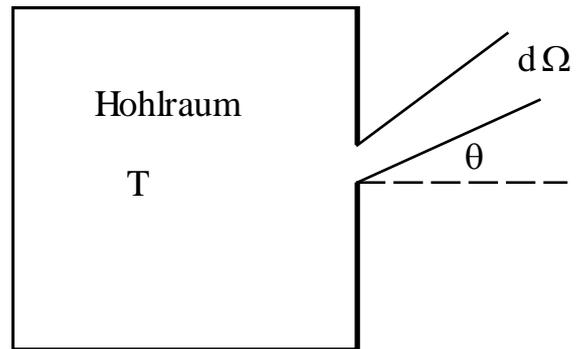
Wir betrachten einen ‘‘Hohlraum’’ mit Volumen  $V$ . Die Quantisierung der elektromagnetischen Strahlung in dem Volumen führt auf Photonen

$e_\varepsilon e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega_{\mathbf{k}}t)}$  mit Wellenvektor  $\mathbf{k}$  (mit  $k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x$

und  $n_x = 0, \pm 1, \dots$ ), Frequenz  $\omega_{\mathbf{k}} = c |\mathbf{k}|$  und

Polarisation  $\varepsilon = \pm 1$ . Hier ist  $c$  die

Lichtgeschwindigkeit. Die Energie eines Photons ist  $E_{\mathbf{k}\varepsilon} = \hbar \omega_{\mathbf{k}}$ , und sein Impuls ist  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ .



Der Zustand und die Energie des Strahlungsfeldes sind charakterisiert durch die verschiedenen Photon-Moden und deren Anregungs- bzw. Besetzungszahlen (wir ignorieren hier den konstanten Beitrag der Grundzustandsenergie der harmonischen Oszillatoren)

$$| \{n_{\mathbf{k}\varepsilon} \} \rangle \text{ mit } n_{\mathbf{k}\varepsilon} = 0, 1, 2, \dots \text{ und } E(\{n_{\mathbf{k}\varepsilon} \}) = \sum_{\mathbf{k}\varepsilon} \omega_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\varepsilon} .$$

Die Atome in den Wänden haben die Temperatur  $T$ . Sie emittieren und absorbieren Photonen. Im thermischen Gleichgewicht hat dann auch das Strahlungsfeld diese Temperatur.

Zur Berechnung der ‘‘kanonischen Zustandssumme’’ (s.u.) dieses Systems summieren wir für jede der verschiedenen und unterscheidbaren Photon-Moden,  $\mathbf{k}\varepsilon$ , über deren quantenmechanischen Zustände, die durch die Zahl der Anregungen  $n_{\mathbf{k}\varepsilon}$  charakterisiert sind,

$$Z = \text{tr } e^{-\beta \hat{H}} = \sum_{\{n_{\mathbf{k}\varepsilon}\}} e^{-\beta E(\{n_{\mathbf{k}\varepsilon}\})} = \prod_{\mathbf{k}, \varepsilon} \left\{ \sum_{n_{\mathbf{k}\varepsilon}=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\varepsilon}} \right\} = \prod_{\mathbf{k}, \varepsilon} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}}}$$

Für die ‘‘freie Energie’’ des Vielmoden-Systems erhalten wir dann  $kT \sum_{\mathbf{k}, \varepsilon} \ln (1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}})$ . Da  $|\mathbf{k}|$

beliebig große Werte annehmen kann, summieren wir aber über unendlich viele  $\mathbf{k}$ -Werte.

Wir erkennen, dass die so definierte Zustandssumme auch als großkanonische Zustandssumme  $Z=Z_G$  des Systems von Photonen incl. einer uneingeschränkten Summation über die Zahl der Photonen interpretiert werden kann, wobei allerdings das chemische Potential der Photonen verschwindet,  $\mu = 0$ . Zur Begründung kann gesagt werden, dass für Photonen kein Erhaltungssatz gilt, und daher bei der Herleitung des Formalismus in Kap. 4 kein entsprechender Lagrange-Multiplikator  $\mu$  eingeführt wird. Diese Interpretation löst auch eventuelle Fragen, was eine kanonische Zustandssumme für unendlich viele Teilchen (hier Moden) ist.

Die ‘‘freie Energie’’ bzw. das thermodynamische Potenzial für Photonen ist dann

$$\Omega(T, V, \mu=0) = kT \sum_{\mathbf{k}, \varepsilon} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}}) = 2V kT \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}}) = -V \frac{\pi^2 (kT)^4}{45 (\hbar c)^3}.$$

Hier haben wir verwendet  $-3 \int_0^{\infty} dx x^2 \ln(1 - e^{-x}) = \int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \Gamma(4) \zeta(4) = 3! \frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15}.$

Von  $\Omega$  finden wir die Entropie, innere Energie, die Wärmekapazität und den Strahlungsdruck

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = -4 \frac{\Omega}{T}, \quad U = \Omega + TS = -3\Omega = V \frac{\pi^2 (kT)^4}{15 (\hbar c)^3},$$

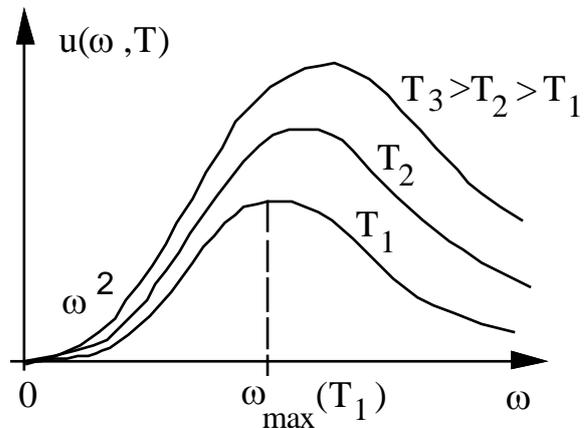
$$C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} = V \frac{4\pi^2}{15} k \frac{(kT)^3}{(\hbar c)^3}, \quad P V = -\Omega = V \frac{\pi^2 (kT)^4}{45 (\hbar c)^3} = \frac{1}{3} U.$$

Die mittlere Besetzungszahl der  $\mathbf{k}\varepsilon$ -Zustände ist wieder gegeben durch die Bose-Funktion  $\langle n_{\mathbf{k}\varepsilon} \rangle = N(\omega_{\mathbf{k}\varepsilon}) = (e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}\varepsilon}} - 1)^{-1}$ . Daraus folgt die mittlere Zahl der Photonen mit Frequenz zwischen  $\omega = c k$  und  $\omega + d\omega$ , unabhängig von der Richtung von  $\mathbf{k}$  und der Polarisation  $\varepsilon$ ,

$$\langle n_{\mathbf{k}\varepsilon} \rangle 2V \frac{1}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk = N(\omega) V \frac{1}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega = N(\omega) F(\omega) d\omega.$$

Der Übergang von den Wellenvektoren zur Frequenz führt die Photonenzustandsdichte  $F(\omega) \propto \omega^2$  ein. Die mittlere Strahlungsenergie  $u(\omega, T)$  bei der Frequenz  $\omega$  pro Volumen erhalten wir, indem wir die Bose-Funktion und die Zustandsdichte  $F(\omega)$  noch mit der Energie  $\hbar \omega$  multiplizieren,

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar \omega / kT} - 1}.$$



Dies ist die **Planck'sche Strahlungsformel**.

Grenzfälle im klassischen und extremen Quanten-Grenzfall sind

$$u(\omega, T) = \begin{cases} \frac{1}{\pi^2 c^3} kT \omega^2 & \text{für } \hbar \omega \ll kT \quad \text{Rayleigh-Jeans Gesetz} \\ \frac{1}{\pi^2 c^3} \hbar \omega^3 e^{-\hbar \omega / kT} & \text{für } \hbar \omega \gg kT \quad \text{Wien'sches Gesetz} \end{cases}.$$

Das Maximum der Verteilung ist bei  $\hbar \omega_{\max} = 2,822 kT$  (Wien'sches Verschiebungsgesetz).

Die vom Hohlraumstrahler durch ein kleine Öffnung (siehe Skizze oben) in das Frequenzintervall  $d\omega$ , Raumwinkel  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi / 4\pi$  pro Flächenelement  $df$  abgestrahlte Leistung ist

$$dI(\theta) = u(\omega, T) c \cos\theta d\omega d\Omega df / 2 .$$

Der Faktor 1/2 berücksichtigt, dass nur die Hälfte der Photonen eine nach außen gerichtete Geschwindigkeit hat. Die total abgestrahlte Leistung pro Fläche  $F$  ist dann

$$\frac{I}{F} = \int d\Omega d\omega u(\omega, T) \frac{c}{2} \cos\theta = \frac{c}{4} \int_0^\infty d\omega u(\omega, T) = \sigma T^4$$

mit  $\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 \hbar^3 c^3}$ . Dies ist bekannt als das Stefan'sche Gesetz. Damit und mit dem Wien'schen

Verschiebungsgesetz lassen sich  $\hbar$  und  $k$  bestimmen.

## 5.6 Phononen

### a) Harmonische Oszillatoren

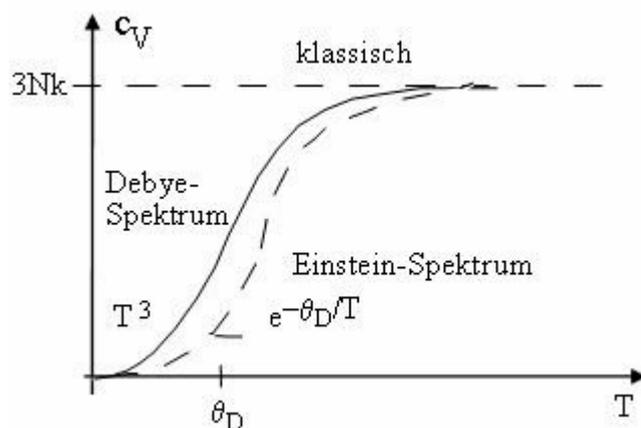
Wir betrachten nun die Gitterschwingungen in Festkörpern. Zunächst betrachten wir ein vereinfachtes Modell, wo wir annehmen, dass die Auslenkung jedes Atoms von der Ruhelage als klassischer harmonischer Oszillatoren mit Frequenz  $\omega_i$  beschrieben werden kann. Bei  $N$  Atomen und 3 Raumrichtungen gibt es  $3N$  Auslenkungen, und die Hamilton-Funktion ist

$$H(\{p_i, q_i\}) = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{p_i^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega_i^2 q_i^2 \right).$$

Aus dem Gleichverteilungssatz können wir sofort schließen, dass im klassischen Grenzfall die innere Energie  $U = 3 N kT$  ist, und die Wärmekapazität

$$C_V = 3 N k .$$

Der Vergleich mit der unten folgenden quantenmechanischen Behandlung zeigt, dass die klassische Beschreibung das korrekte Hochtemperatur- aber ein falsches Tieftemperaturverhalten liefert.



In der Quantenmechanik beschreiben wir die  $3N$  Oszillatoren durch den Hamilton Operator

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{3N} \hbar \omega_i \left( \hat{N}_i + \frac{1}{2} \right), \quad \hat{N}_i = a_i^+ a_i,$$

wobei die Erzeuger und Vernichter die Vertauschungsrelationen erfüllen

$$[a_i, a_j^+] = \delta_{ij} \quad \text{und} \quad [a_i, a_j] = [a_i^+, a_j^+] = 0.$$

Für jeden einzelnen Oszillator haben die Eigenzustände  $|n_i\rangle$  die Eigenschaften  $\hat{N}_i |n_i\rangle = n_i |n_i\rangle$ , mit  $n_i = 0, 1, 2, \dots$ , und die Energie ist  $E_i = \hbar \omega_i \left( n_i + \frac{1}{2} \right)$ . Die Erzeuger und Vernichter bewirken  $a_i^+ |n_i\rangle = \sqrt{n_i+1} |n_i+1\rangle$  und  $a_i |n_i\rangle = \sqrt{n_i} |n_i-1\rangle$ .

Die Vielteilchenzustände sind durch die Anregungszustände oder 'Besetzungszahlen'  $n_i$  aller  $3N$  Oszillatoren beschrieben  $|\{n_i\}\rangle = |n_1, n_2, \dots, n_{3N}\rangle$ . Die Energie ist die Summe aller Einzelenergien, und die kanonische Zustandssumme der  $3N$  unterscheidbaren Oszillatoren wird

$$Z = \text{tr} e^{-\beta \hat{H}} = \sum_{n_1=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \hbar \omega_i (n_i + 1/2)} = \prod_{i=1}^{3N} e^{-\beta \hbar \omega_i / 2} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}}.$$

Die freie Energie ist also

$$F = \sum_i \left[ \frac{1}{2} \hbar \omega_i + kT \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}) \right].$$

Wieder kann die Zustandssumme auch als großkanonische Zustandssumme von „Phononen“, interpretiert werden. Da keine Teilchenzahlerhaltung für die Phononen gilt, ist das chemische Potential  $\mu = 0$ , und die freie Energie und das großkanonische Potential sind gleich.

## b) Einstein-Modell

Beim Einstein-Modell nehmen wir an, dass alle Frequenzen gleich sind,  $\omega_i = \omega_0$ . Dann gilt

$$F(T, V, N) = \frac{3N}{2} \hbar \omega_0 + 3N kT \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_0})$$

$$\Rightarrow C_V = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V, N} = 3N k \left( \frac{\hbar \omega_0}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\beta \hbar \omega_0}}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega_0})^2} \rightarrow \begin{cases} 3N k & \text{für } kT \gg \hbar \omega_0 \\ \infty e^{-\beta \hbar \omega_0} & \text{für } kT \ll \hbar \omega_0 \end{cases}.$$

Die Wärmekapazität ist oben dargestellt mit  $\hbar \omega_0 \approx k\theta_D$  ( $\theta_D$  wird unten definiert). Sie verschwindet exponentiell bei  $T \rightarrow 0$ . Dies ist typisch für Fälle, wo Anregungen im System eine minimale Energie (hier  $\hbar \omega_0$ ) benötigen.

### c) Debye-Theorie

Nun betrachten wir ein realistisches Modell für die Gitterschwingungen im Festkörper, bei dem jeweils benachbarte Ionen harmonisch gekoppelt sind. Der Hamilton-Funktion ist dann

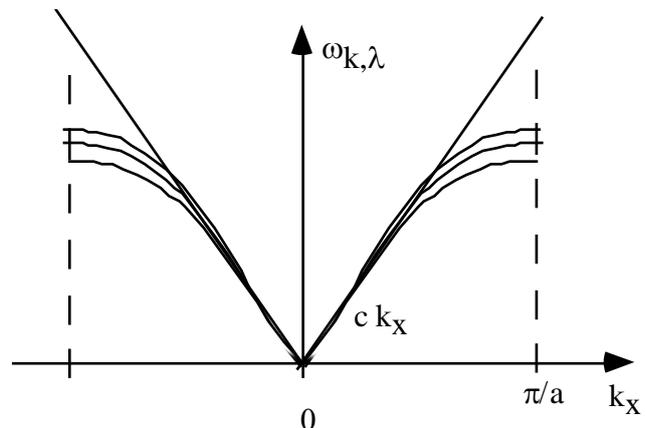
$$H(\{\mathbf{p}, \mathbf{q}\}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} A(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j)^2 .$$

Wir diagonalisieren und quantisieren. Die Eigenschwingungen sind die Phononen mit Frequenz  $\omega_{\mathbf{k}\lambda}$ , Wellenvektor  $\mathbf{k}$  und Polarisation  $\lambda$ , die longitudinal ( $\lambda=1$ ) oder transversal ( $\lambda=t_1, t_2$ ) sein kann. Der Wellenvektor  $\mathbf{k}$  ist eine gute Quantenzahl, weil die Eigenzustände in einem periodischen Potenzial Bloch-Zustände sind (mehr dazu im Abschnitt über Bandelekttronen). Für Teilchen im Kasten ist  $\mathbf{k}$  quantisiert ( $k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x$  mit  $n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ), der Wellenvektor ist aber beschränkt auf die 1. Brillouin-Zone mit insgesamt  $N$  verschiedenen  $\mathbf{k}$ -Zustände (für kubische Gitter mit  $-\pi/a < k_x \leq \pi/a$ , ...). I.a. gibt es akustische und optische Phononen. Hier betrachten wir aber Gitter mit einatomigen Elementarzellen, wo es nur akustische Phononen gibt. Dann gilt

$$\hat{H} = \sum_{\lambda=1,t_1,t_2} \sum_{\mathbf{k} \in 1. \text{BZ}} \hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda} (\hat{N}_{\mathbf{k}\lambda} + 1/2)$$

Rechts ist eine realistische Phononendispersionsrelation skizziert. Der Zustand der Phononen ist charakterisiert durch die Besetzungszahlen der Phonon-Moden,

$$|\{n_{\mathbf{k}\lambda}\}\rangle \quad n_{\mathbf{k}\lambda} = 0, 1, 2, \dots ,$$



und die Zustandssumme und freie Energie sind nun

$$Z = \prod_{\mathbf{k}, \lambda} e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda} / 2} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda}}} \quad \text{und} \quad F(T, V) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left[ \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda}}{2} + kT \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda}}) \right]$$

Zur weiteren Auswertung verwenden wir die **Debye-Näherung**, die aus zwei Stufen besteht:

(1) Die Brillouin-Zone wird durch eine Kugel mit Radius  $k_D \approx \pi/a$  ersetzt. Genauer wird der Radius so gewählt ist, dass das Volumen der 1. BZ und der Kugel übereinstimmen. Dadurch ist gesichert, dass die Zahl der Oszillatoren pro Polarisation weiter gerade  $N$  ist. Wir ersetzen also

$$N = \sum_{\mathbf{k} \in \text{1.BZ}} 1 = V 4\pi \int_{k \leq k_D} \frac{k^2 dk}{(2\pi)^3} 1, \text{ d.h. } N = V \frac{4\pi}{3} \frac{1}{(2\pi)^3} k_D^3, \text{ bzw. } k_D = \left(6 \frac{N}{V} \pi^2\right)^{1/3}.$$

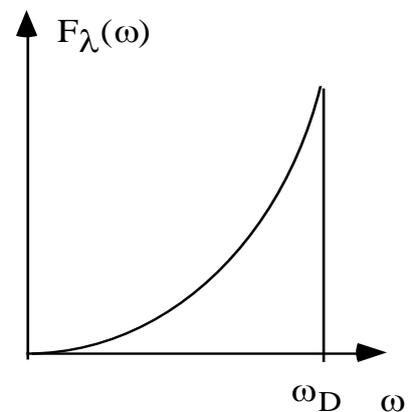
(2) Die Dispersionsrelation wird vereinfacht

$$\omega_{\mathbf{k}\lambda} = c |\mathbf{k}| \quad \text{unabhängig von } \lambda,$$

wobei  $c$  die Schallgeschwindigkeit ist. Dies gilt offensichtlich nur für akustische Phononen, optische wären besser durch das Einstein-Modell beschrieben.

Dann ersetzen wir mit  $\omega = c k$  die Summe über die Wellenvektoren durch ein Frequenzintegral

$$\sum_{\mathbf{k} \in \text{1.BZ}} \dots = V 4\pi \int_{k \leq k_D} \frac{k^2 dk}{(2\pi)^3} \dots = \int_{\omega \leq \omega_D} d\omega F_\lambda(\omega) \dots$$



Dazu führen wir die **Phononenzustandsdichte**

$$F_\lambda(\omega) = \frac{V}{c^3} \frac{\omega^2}{2\pi^2} \theta(\omega_D - \omega)$$

und die **Debye-Frequenz**  $\omega_D = c k_D = c \left(6 \frac{N}{V} \pi^2\right)^{1/3}$   
bzw. die Debye-Temperatur  $k\theta_D \equiv \hbar \omega_D$  ein.

Damit kann die Phononenzustandsdichte geschrieben werden wie  $F_\lambda(\omega) = 3N \frac{\omega^2}{\omega_D^3} \theta(\omega_D - \omega)$ .

In der Debye-Näherung erhalten wir so für die freie Energie

$$F(T, V) = \sum_\lambda \int_0^{\omega_D} d\omega F_\lambda(\omega) \left[ \frac{\hbar \omega}{2} + kT \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \right]$$

Zur Auswertung des zweiten Terms nach einer partiellen Integration führen wir die Debye-Funktion  $D(x)$  ein,

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x dt \frac{t^3}{e^t - 1} = \begin{cases} 1 - 3x/8 + \dots & \text{für } x \ll 1 \\ \pi^4/(5x^3) + \dots & \text{für } x \gg 1 \end{cases}$$

Damit ergibt sich

$$F(T, V) = \frac{9}{8} N k\theta_D - N kT D(\theta_D/T) + 3 kT \ln(1 - e^{-\theta_D/T})$$

und daraus im Prinzip die weiteren thermodynamischen Größen. Die innere Energie können wir auch direkt wie folgt ausdrücken,

$$U = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda} \langle n_{\mathbf{k}\lambda} \rangle = \sum_{\lambda} \int_0^{\omega_D} d\omega F_{\lambda}(\omega) \cdot \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} = 3N kT D\left(\frac{\theta_D}{T}\right).$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow C_V &= -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \\ &= 3Nk \left[ D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) + T \frac{\partial}{\partial T} D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] = 3Nk \left[ 4 D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - 3 \frac{\theta_D}{T} \frac{1}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \end{aligned}$$

Bei hohen Temperaturen  $T \gg \theta_D$  finden wir wieder das klassische Ergebnis  $C_V = 3N k$ . Dagegen gilt bei tiefen Temperaturen  $T \ll \theta_D$

$$C_V = \frac{12}{5} \pi^4 N k \frac{T^3}{\theta_D^3} .$$

Der Unterschied zum Einstein-Spektrum rührt daher, dass es jetzt Anregungen mit beliebig kleiner Energie  $\omega_{\mathbf{k}\lambda} \rightarrow 0$  für  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  gibt. Es ist weiterhin zu bemerken, dass es weder für Photonen noch für Phononen eine Bose-Einstein-Kondensation gibt. Für diese Teilchen gilt kein Erhaltungssatz, das chemische Potential ist  $\mu = 0$ , und bei tiefen Temperaturen nimmt die Zahl der „Teilchen“ einfach ab, muss also nicht den Grundzustand makroskopisch besetzen.

## 5.7 Das ideale Fermi - (Dirac -) Gas

Wir betrachten ein Gas nicht-wechselwirkender Fermionen im Kontakt mit einem Wärme- und Teilchenreservoir. Die Zustandssumme des großkanonischen Ensembles mit Einteilchenquantenzahlen  $\lambda$  ist

$$Z_G = \text{tr} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} = \sum_{\{n_{\lambda}=0,1\}} e^{-\beta \sum_{\lambda} n_{\lambda} (\epsilon_{\lambda} - \mu)} = \prod_{\lambda} \left[ 1 + e^{-\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)} \right]$$

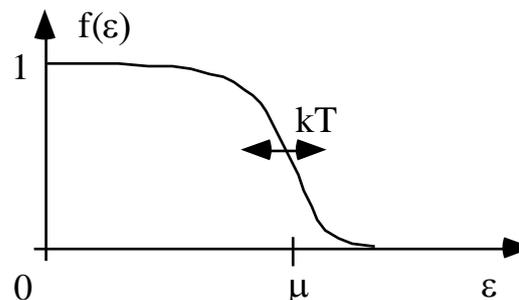
### Fermi-Funktion

Die normierte Wahrscheinlichkeit, dass das Niveau  $\lambda$  mit  $n_{\lambda} = 0,1$  Teilchen besetzt ist, ist

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

Daraus ergibt sich für die mittlere Besetzungszahl  $\langle n_\lambda \rangle = \sum_{n_\lambda} n_\lambda \rho_\lambda(n_\lambda)$  die Fermi-Funktion

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



Bei hohen Energien und geringer Dichte stimmen die Fermi- und die Maxwell-Boltzmann-Verteilung überein. Im Gegensatz zu Bosonen ist für Fermionen  $\mu$  nicht nach oben beschränkt.

## Fluktuationen

Für unabhängige Fermionen gilt

$$\langle n_\lambda^2 \rangle = \frac{0 + 1 e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}} = \langle n_\lambda \rangle \Rightarrow \langle (n_\lambda - \langle n_\lambda \rangle)^2 \rangle = \langle n_\lambda \rangle - \langle n_\lambda \rangle^2 \leq \langle n_\lambda \rangle$$

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

Die Fluktuationen der Gesamtteilchenzahl sind dann

$$\begin{aligned} \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle &= \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \sum_{\lambda \lambda'} [\langle n_\lambda n_{\lambda'} \rangle - \langle n_\lambda \rangle \langle n_{\lambda'} \rangle] \\ &= \sum_{\lambda} [\langle n_\lambda \rangle - \langle n_\lambda \rangle^2] \leq \langle N \rangle \end{aligned}$$

d.h. für  $N \rightarrow \infty$  verschwinden die relativen Fluktuationen in der Teilchenzahl.

## Thermodynamik

Aus der Zustandssumme erhalten wir (z.T. mit einigen nicht-trivialen Umformungen) die thermodynamischen Größen

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu) &= -kT \ln Z_G = -kT \sum_{\lambda} \ln [1 + e^{-(\varepsilon_\lambda - \mu)/kT}] \\ \Rightarrow \langle N \rangle &= -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \sum_{\lambda} f(\varepsilon_\lambda) \\ S &= -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = -k \sum_{\lambda} [f(\varepsilon_\lambda) \ln f(\varepsilon_\lambda) + (1 - f(\varepsilon_\lambda)) \ln (1 - f(\varepsilon_\lambda))] \end{aligned}$$

$$U = \Omega + TS + \mu \langle N \rangle = \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} f(\varepsilon_{\lambda})$$

Für die weitere Auswertung müssen wir  $\varepsilon_{\lambda}$  spezifizieren.

## Freie Elektronen

Für freie Fermionen mit Impuls  $\mathbf{p}$  (im Kasten mit  $p_x = \frac{2\pi}{L_x} \hbar n_x$  mit  $n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ) und Spin  $s$ , d.h.  $(2s+1)$ -facher Entartung, gilt  $\lambda = \mathbf{p}, \sigma$  und die Energie ist  $\varepsilon_\lambda = \varepsilon_{\mathbf{p}} = \mathbf{p}^2 / 2m$ . Wir führen wieder die Fugazität  $z = e^{\beta\mu}$  und zwei Integrale sowie deren Entwicklungen ein,

$$f_{5/2}(z) \equiv \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 + ze^{-x^2}) = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^4 \frac{1}{z^{-1}e^{x^2} + 1} = \sum_{v=1}^{\infty} \frac{(-)^{v+1} z^v}{v^{5/2}}$$

$$\text{und } f_{3/2}(z) = z \frac{\partial}{\partial z} f_{5/2} = \sum_{v=1}^{\infty} \frac{(-)^{v+1} z^v}{v^{3/2}} .$$

Dann gilt

$$\Omega(T, V, \mu) = - (2s+1) \frac{V}{\lambda_T^3} kT f_{5/2}(z) = - P V$$

$$\langle N \rangle = (2s+1) \frac{V}{\lambda_T^3} f_{3/2}(z)$$

$$U = - \frac{3(2s+1)}{8} \frac{V}{\lambda_T^3} kT f_{5/2}(z) .$$

Bei **geringer Dichte** bzw. hoher Temperatur gilt  $z \ll 1$ , und

$$n = \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{(2s+1)}{\lambda_T^3} \left( z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \dots \right) \quad \leftrightarrow \quad z = \frac{\lambda_T^3 n}{2s+1} + \frac{1}{2^{3/2}} \left( \frac{\lambda_T^3 n}{2s+1} \right)^2 + \dots$$

Einsetzen von  $z$  liefert bei geringer Dichte  $\langle n_{\mathbf{p}} \rangle \approx \frac{1}{2s+1} \lambda_T^3 n e^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{p}}}$ . Diese Relation ist nützlich in Halbleitern mit geringer Leitungselektronendichte. Weiterhin gilt

$$P V = (2s+1) \frac{V}{\lambda_T^3} kT \left( z - \frac{z^2}{2^{5/2}} + \dots \right) = \langle N \rangle kT \left( 1 + \frac{\lambda_T^3 n}{2^{5/2}(2s+1)} + \dots \right).$$

Die Virialentwicklung zeigt, dass bei Fermionen der Druck - allein aufgrund der Statistik - höher ist als beim idealen Gas. Dagegen ist er bei Bosonen geringer (s.o.). Während Bosonen einen Trend zum ‚bunching‘ haben, erzeugt die Fermi-Statistik effektiv eine Abstoßung auf Grund des Pauli-Prinzips (‚anti-bunching‘).

## 5.8 Elektronen im Festkörper, Bloch-Zustände und Bandstruktur

Häufig sind wir an den Elektronen in einem Festkörper interessiert. Diese bewegen sich in einem periodischen Potenzial. Bei der Bestimmung der Eigenzustände ist es wichtig, die Symmetrie, d.h. im periodischen Potenzial die Translation um eine Einheitszelle (Gittervektor  $\mathbf{a}$ ) zu berücksichtigen. Der entsprechende Translationsoperator  $\mathbf{T}_{\mathbf{a}}$  und der Hamilton-Operator vertauschen, und sie haben gemeinsame Eigenzustände - die Bloch-Zustände - mit den Eigenschaften

$$\psi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}} \psi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) \quad \text{bzw.} \quad \psi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_n(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad u_n(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = u_n(\mathbf{r}).$$

Hier ist  $n$  ein Bandindex. Der Wellenvektor  $\mathbf{k}$ , bzw. der Quasi-Impuls  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ , sind weiterhin gute Quantenzahlen. Sie sind quantisiert, d.h. für Teilchen in einem Kasten mit Abmessungen  $L_x, \dots$  gilt  $k_x = 2\pi n_x / L_x$  mit  $n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Allerdings kann man, wegen der Periodizität von  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}}$  die Werte von  $\mathbf{k}$  auf die 1. Brillouin-Zone beschränken, d.h.  $-\pi/a < k_x \leq \pi/a$ .

Die Energie der Bandelektronen  $\varepsilon_{\mathbf{k},n}$  ist i.A. eine kompliziertere Funktion von  $\mathbf{k}$  (siehe Bilder für die Bandstruktur verschiedener Materialien). Manchmal ist aber der Grenzfall der „nahezu freien Elektronen“ erfüllt. Dann ist im untersten Band für kleine Impulse  $\varepsilon_{\mathbf{p}} = \mathbf{p}^2 / 2m$ , aber am Rand der Brillouin-Zone öffnet sich eine Bandlücke zum nächst höheren Band. In Halbleitern hängt die Energie an der unteren Bandkante häufig quadratisch vom Impuls ab, aber die effektive Masse  $m^*$  unterscheidet sich von der freier Elektronen. Häufig interessieren uns auch nur die Eigenschaften der Elektronen in der Nähe der Fermi-Energie. Wenn diese Verallgemeinerungen berücksichtigt werden, lassen sich die bisherigen Ergebnisse auf Elektronen im Festkörper übertragen.

### Fermi-See

Bei  $T = 0$  gilt  $f(\varepsilon) = \theta(\mu - \varepsilon)$ . Das chemische Potential bei  $T = 0$  ist die Fermi-Energie  $\varepsilon_F = \mu(T=0)$ . Für freie Teilchen im Kasten mit Kantenlängen  $L$  mit  $\mathbf{p} = \frac{2\pi\hbar}{L} (n_x, n_y, n_z)$ ,  $\varepsilon_{\mathbf{p},\sigma} = \mathbf{p}^2 / 2m$  und Spin  $s$  ist der Fermi-Impuls  $p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F}$  definiert durch die Bedingung, dass alle Teilchen in der Fermi-Kugel untergebracht werden können, d.h.

$$n = \frac{N}{V} = \frac{(2s+1) 4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \frac{p_F^3}{3} \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_F = \mu(T=0) = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( n \frac{6\pi^2}{2s+1} \right)^{2/3}.$$

In Festkörpern hängt i.A. die Energie von der Richtung von  $\mathbf{k}$  ab. Dann ist der Fermi-See keine Kugel, aber das Volumen ist weiterhin durch die Bedingung festgelegt, dass darin alle Teilchen untergebracht werden können.

## Zustandsdichte der Fermionen

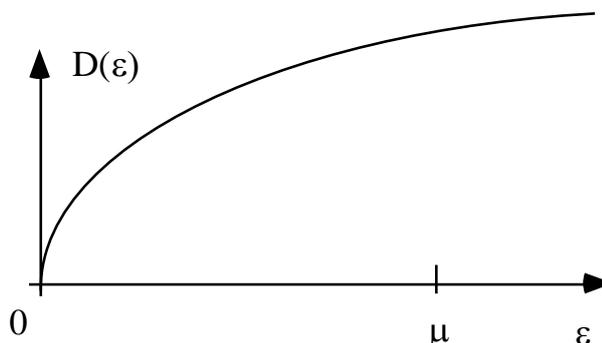
Um die Summe über Impulse durch Integrale über die Energie auszudrücken, führen wir die Elektronenzustandsdichte (pro Spin) ein. In 3 Dimensionen gilt

$$D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3} p^2 dp$$

Für freie Elektronen mit  $\varepsilon_{\mathbf{p}} = p^2 / 2m$  gilt

$$D(\varepsilon) = \frac{m p}{2\pi^2 \hbar^3} = \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon}.$$

Daraus folgt bei  $T=0$  mit  $\frac{N}{V} = (2s+1) \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon D(\varepsilon)$  die Beziehung  $\frac{E}{V} = (2s+1) \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon D(\varepsilon) \varepsilon = \frac{3}{5} N \varepsilon_F$ .

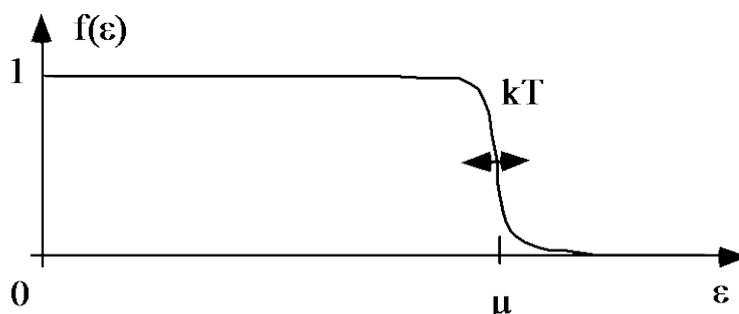


## 5.9 Das entartete Fermi-Gas, Sommerfeld-Entwicklung

In Metallen ist die Elektronendichte hoch, und  $\mu \gg kT$ . Typische Werte sind

$$\mu(T=0) \equiv \varepsilon_F \equiv k T_F \approx 10 \text{ eV}$$

$$\Rightarrow T_F \approx 10^5 \text{ K}$$



Bei endlichen aber tiefen Temperaturen,  $kT \ll \mu$ , können wir ausnutzen, dass die Ableitung der Fermi-Funktion nur in einem engen Energiebereich von der Größe  $kT \ll \mu$  von Null verschieden ist. Im Vergleich zu  $-df(\varepsilon)/d\varepsilon$  sind andere Größen, z.B. die Zustandsdichte  $D(\varepsilon)$ , glatte Funktionen. Dies macht eine Entwicklung möglich, die als **Sommerfeld-Entwicklung** bezeichnet wird. Wir brauchen dafür die folgenden Integrale  $\int_0^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^n (-df/d\varepsilon)$ . Die untere

Grenze kann von Null nach  $-\infty$  verschoben werden. Damit ergibt sich

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^n \left( -\frac{df}{d\varepsilon} \right) = \begin{cases} 1 & n=0 \\ (\pi^2/3)(kT)^2 & n=2 \\ (7\pi^4/15)(kT)^4 & n=4 \\ \dots & \\ 0 & n \text{ ungerade} \end{cases}$$

Die Integrale wurden durch folgende Integrale ausgedrückt

$$I_n \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^n e^x}{(1+e^x)^2} = (n-1)! (2n) (1-2^{1-n}) \zeta(n),$$

wobei  $\zeta(n)$  die Riemann'sche Zeta-Funktion ist mit den Werten  $\zeta(2) = \pi^2/6$ ,  $\zeta(4) = \pi^4/90$ , ...

Wir entwickeln  $f_{3/2}(z)$  und  $f_{5/2}(z)$  oder direkt  $\Omega(T, V, \mu)$  in der Sommerfeld-Entwicklung:

$$\Omega(T, V, \mu) = -(2s+1) V kT \int_{0 \rightarrow -\infty}^{\infty} d\varepsilon D(\varepsilon) \ln[1 + e^{-(\varepsilon-\mu)/kT}] .$$

In zwei partiellen Integrationen führen wir die Größen  $a(\varepsilon)$  und  $b(\varepsilon)$  ein,

$$a(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} d\varepsilon' D(\varepsilon') = \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \frac{2}{3} \varepsilon^{3/2} \quad \text{und} \quad b(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} d\varepsilon' a(\varepsilon') = \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \frac{4}{15} \varepsilon^{5/2} .$$

Dann gilt

$$\Omega(T, V, \mu) = -(2s+1) V \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon b(\varepsilon) \left( -\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right) .$$

Wir entwickeln nun  $b(\varepsilon)$  um  $\varepsilon = \mu$ :  $b(\varepsilon) = b(\mu) + a(\mu) (\varepsilon-\mu) + \frac{1}{2} D(\mu) (\varepsilon-\mu)^2 + \dots$

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

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

$$= (2s+1) V \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \left[ \frac{2}{3} \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{12} \frac{1}{\sqrt{\mu}} (kT)^2 + \dots \right] = (2s+1) V \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2}$$

Durch Invertieren finden wir, dass  $\mu$  von  $T$  abhängig ist,

$$\mu = \varepsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right] .$$

Analog finden wir

$$U = \frac{3}{5} \langle N \rangle \varepsilon_F \left[ 1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left( \frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad \text{und} \quad C_V = \langle N \rangle k \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{\varepsilon_F} .$$

D.h. für  $kT \ll \varepsilon_F$  hängt die Wärmekapazität linear von der Temperatur ab.

Wir vergleichen das verdünnte und das entartete Elektronengas (letzteres in niederster Ordnung in  $T/T_F$ )

	klassisches System	“entartetes” Fermigas
U =	$\frac{3}{2} N k T$	$\frac{3}{5} N k T_F$
P V =	$N k T$	$\frac{2}{5} N k T_F$
D $\approx$	T	$\sim T_F$

(D ist die Diffusionskonstante.) Beide Systeme erfüllen also ähnliche Relationen, solange T durch  $T_F$  ersetzt ist. Dies steckt hinter der Bezeichnung "entartet".

## 5.10 Pauli-Paramagnetismus

Ein Elektron im Magnetfeld ist beschrieben durch den Hamilton Operator (wir wählen hier  $e = |e|$ , die Ladung eines Elektrons ist also  $-e$ )

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left( \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{H}; \quad \sigma_z = \sigma = \pm 1, \quad \mu_B = e \hbar / (2 m c)$$

Die Kopplung von Impuls und Vektorpotential führt zum Zeeman-Effekt und Landau-Diamagnetismus, die wir hier nicht weiter diskutieren. Dagegen untersuchen wir nun die Konsequenzen des letzten Terms, der zum Pauli-Paramagnetismus führt.

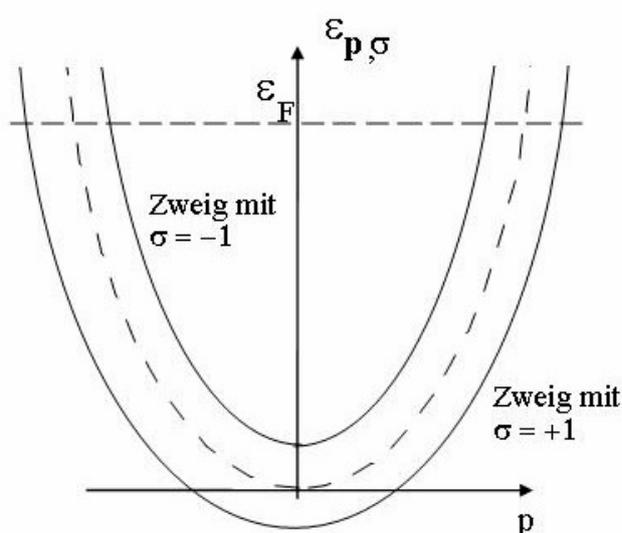
Die Energieeigenwerte sind dann

$$\varepsilon_{\mathbf{p}\sigma} = \frac{p^2}{2m} - \sigma \mu_B H.$$

Der Unterschied zwischen der 'Spin-auf'  $\sigma = +1$  und 'Spin-ab'  $\sigma = -1$  Komponente ist der Beitrag  $\pm \mu_B H$  in der Energie, den wir formal durch eine Verschiebung des chemischen Potentials darstellen können,

$$\mu_{\pm} = \bar{\mu} \pm \mu_B H.$$

Die Zustandssumme ist



$$Z_G = \sum_{\{n_{\mathbf{p}}^+\}} \sum_{\{n_{\mathbf{p}}^-\}} \exp \left\{ -\beta \sum_{\mathbf{p}} \left[ (n_{\mathbf{p}}^+ + n_{\mathbf{p}}^-) \left( \frac{p^2}{2m} - \mu \right) - \mu_B H (n_{\mathbf{p}}^+ - n_{\mathbf{p}}^-) \right] \right\}$$

und die Magnetisierung

$$M = \mu_B (\langle N^+ \rangle - \langle N^- \rangle) = \mu_B \sum_{\mathbf{p}} (\langle n_{\mathbf{p}}^+ \rangle - \langle n_{\mathbf{p}}^- \rangle)$$

Für  $kT \ll \varepsilon_F$  gelten die Relationen des entarteten Fermi-Gases. D.h.

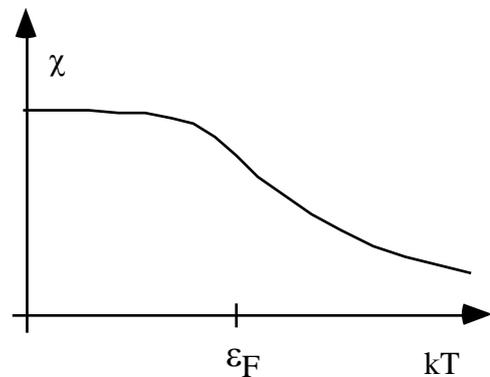
$$\frac{N^+ - N^-}{V} = \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \frac{2}{3} (\mu_+^{3/2} - \mu_-^{3/2}) \approx \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} (\mu_+ - \mu_-) \bar{\mu}^{1/2} = D(\varepsilon_F) 2\mu_B H = n \frac{3 \mu_B H}{2 \varepsilon_F}.$$

Damit gilt für die Magnetisierung und Suszeptibilität

$$\frac{M}{V} = \frac{3 n \mu_B^2 H}{2 \varepsilon_F} = \chi H$$

$$\text{und } \chi = \frac{3 n \mu_B^2}{2 \varepsilon_F} = 2 \mu_B^2 D(\varepsilon_F).$$

Die Suszeptibilität ist also proportional zur Zustandsdichte an der Fermi-Kante.



Für  $kT \gg \varepsilon_F \gg \mu_B H$  gelten die Relationen des Fermi-Gases mit geringer Dichte

$$\frac{N_+ - N_-}{V} = \frac{1}{\lambda_T^3} (e^{\beta \mu_+} - e^{\beta \mu_-}) \approx n \frac{\mu_B H}{kT}.$$

D.h. die Magnetisierung ist  $\frac{M}{V} = n \frac{\mu_B^2 H}{kT}$  und die Suszeptibilität ist  $\chi = n \frac{\mu_B^2}{kT}$ .

