

Kapitel 10

Quantengase

Ein ideales Quantengas ist ein System aus N Quantenteilchen, die nicht miteinander wechselwirken und (je nach Teilchenart) der Fermi- oder Bose-Statistik unterliegen mögen. Statt N Teilchen zu betrachten, wird natürlich wieder ein chemisches Potenzial μ benutzt; falls N hinreichend groß ist, spielt der Unterschied zwischen beiden Sichtweisen keine Rolle.

Jedes einzelne Quantenteilchen unterliege der Schrödingergleichung $\hat{H}_1|j\rangle = E_j|j\rangle$ ($j=0, 1, 2, \dots$), mit dem Einteilchen-Hamiltonian \hat{H}_1 . Der entsprechende Vielteilchen-Hamiltonian lautet offenbar $\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_1^{(i)}$. Der Einfachheit halber möge die Indizierung der Zustände bei $j=0$ beginnen, und der tiefste Zustand möge die Energie $E_0=0$ haben (durch entsprechende Kalibrierung immer erreichbar).

Hieraus werden zulässige Vielteilchen-Basiszustände der Form $|N; n_1, n_2, \dots\rangle$ generiert, (vgl. Abschnitt 9), wobei die Besetzungszahlen n_j die Werte $0, 1, 2, \dots$ (Bosonen) bzw. $0/1$ (Fermionen) annehmen können. Ohne Wechselwirkung sind diese Zustände bereits Eigenzustände, mit Energie $E = \sum_{j=0}^{\infty} E_j n_j$.

Für das großkanonische Ensemble seien also T und μ vorgegeben. Die Bestimmung der großkanonischen Zustandssumme erfolgt nun wiederum als $Z_{GK} = \text{Sp}(\exp(-\beta\hat{H} + \beta\mu\hat{N}))$, diesmal natürlich unter Zuhilfenahme einer Basis des Hilbertraums der (Vielteilchen-)Quantenmechanik. Hier bieten sich offenbar die Basiszustände $|N; n_1, n_2, \dots\rangle$ an, die übrigens wegen der fehlenden Wechselwirkung zwischen den Teilchen gleichzeitig auch Eigenzustände zum Vielteilchen-Hamiltonian sind. Die Zustandssumme läuft über alle erlaubten $|N; n_1, n_2, \dots\rangle$, wobei offenbar N als Variable in die Summe mit eingeht. Somit ergibt sich sofort:

$$Z_{GK} = \text{Sp}(\exp(-\beta\hat{H} + \beta\mu\hat{N}))$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{n_1, n_2, \dots \\ n_1 + n_2 + \dots = N}} \langle N; n_1, n_2, \dots | e^{-\beta \hat{H} + \beta \mu \hat{N}} | N; n_1, n_2, \dots \rangle \\
&= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{n_1, n_2, \dots \\ n_1 + n_2 + \dots = N}} e^{-\beta \sum_{j=0}^{\infty} E_j n_j + \beta \mu \sum_{j=0}^{\infty} n_j} \\
&= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{n_1, n_2, \dots \\ n_1 + n_2 + \dots = N}} e^{-\beta \sum_{j=0}^{\infty} (E_j - \mu) n_j} \\
&= \prod_{j=0}^{\infty} \left(\sum_{n_j} e^{-\beta (E_j - \mu) n_j} \right) \tag{10.1}
\end{aligned}$$

Hier war in der dritten Zeile ausgenutzt worden, dass $|N; n_1, n_2, \dots\rangle$ Eigenzustand zu \hat{H} und \hat{N} ist (vgl. Abschnitt 9). Der Schritt zur letzten Zeile nutzt aus, dass die Exponentialfunktion faktorisiert, wenn ihr Argument eine Summe ist.

Die Summen \sum_{n_j} in der letzten Zeile sind noch auszuführen. Hier muss zwischen Bosonen und Fermionen unterschieden werden. Bei Bosonen läuft die Summe über $n_j = 0, 1, 2, \dots$ und liefert

$$\sum_{n_j=0}^{\infty} e^{-\beta (E_j - \mu) n_j} = \frac{1}{1 - e^{-\beta (E_j - \mu)}} \tag{10.2}$$

Bei Fermionen läuft die Summe über $n_j = 0, 1$ und liefert

$$\sum_{n_j=0}^1 e^{-\beta (E_j - \mu) n_j} = 1 + e^{-\beta (E_j - \mu)} \tag{10.3}$$

Hieraus ergibt sich das großkanonische Potenzial zu

$$\Phi = -k_B T \ln Z_{GK} = \pm k_B T \sum_{j=0}^{\infty} \ln \left(1 \mp e^{-\beta (E_j - \mu)} \right) \tag{10.4}$$

(oberes Vorzeichen für Bosonen, unteres für Fermionen). Aus dem großkanonischen Potenzial leiten sich sofort zwei wichtige Erwartungswerte ab:

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial}{\partial \mu} \Phi = \sum_j \frac{1}{e^{\beta (E_j - \mu)} \pm 1} \equiv \sum_j \langle n_j \rangle \tag{10.5}$$

$$\langle E_{ges} \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{GK} = \dots = \sum_j E_j \langle n_j \rangle \tag{10.6}$$

wobei erstmalig die **mittlere Besetzungszahl des Einteilchen-Zustands**

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{e^{\beta(E_j - \mu)} \pm 1} \quad (10.7)$$

(mit "–" bei Bosonen, "+" bei Fermionen) auftritt. Die mittlere Besetzungszahl eines Zustands wird offenbar temperaturabhängig durch seine Energie in Relation zum chemischen Potenzial kontrolliert.

Bei Fermionen ist durch die funktionale Form gewährleistet, dass grundsätzlich $0 \leq \langle n_j \rangle \leq 1$ gilt, im Einklang mit dem Pauli-Prinzip. Bei Bosonen gilt entsprechend $0 \leq \langle n_j \rangle \leq \infty$; hierzu muss das chemische Potenzial allerdings kleiner sein als das niedrigste Einteilchen-Niveau (das wir zur Zeit zu Null gesetzt haben). Diese Einschränkung gilt für Fermionen nicht.

Grundsätzlich erlaubt Gl. (10.5) auch eine Umkehrung der Vorgehensweise im großkanonischen Ensemble: anstatt μ vorzugeben, kann man auch die Gesamtteilchenzahl N vorgeben und (bei gewählter Temperatur) das chemische Potenzial so einstellen, dass Gl. (10.5) erfüllt ist. In diesem Falle beschreibt μ nicht unbedingt den Kontakt mit einem Reservoir, sondern erlaubt vielmehr die Bestimmung der internen "Verteilung" der N Teilchen auf die einzelnen Einteilchen-Zustände im Sinne der $\langle n_j \rangle$.

10.1 Ideales Fermi-Gas

Elektronen in Festkörpern (Metalle; auch Halbleiter etc.)

Elektronen in Weißen Zwergen

^3He in flüssiger Phase

...

Vernachlässigung der Wechselwirkung eigentlich nicht möglich (Elektronen z.B. wechselwirken sehr stark miteinander), aber trotzdem notwendig (sonst extrem aufwändige Theorie) und zumindest für Elektronen in Festkörpern oft sogar recht gute Näherung (aus Gründen, die hier nicht weiter erläutert werden sollen: Quasiteilchen-Konzept in der Festkörpertheorie, Fermi-Flüssigkeit, ...).

Im folgenden konzentrieren wir uns auf Elektronen.

10.1.1 Grundzustand des freien Elektronengases bei $T=0$

Bei Temperatur $T=0$ gilt

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{e^{\beta(E_j - \mu)} + 1} = \begin{cases} 1 & \text{falls } E_j < \mu \\ 0 & \text{falls } E_j > \mu \end{cases} \quad (10.8)$$

d.h. Einteilchen-Zustände unterhalb μ sind komplett besetzt, Einteilchen-Zustände oberhalb μ sind unbesetzt. Zur weiteren Behandlung müssen die E_j spezifiziert werden. Beim freien Gas sind die $|j\rangle$ durch ebene Wellen mit Wellenvektor \mathbf{k} gegeben, mit Energie $E(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$. Im folgenden bietet es sich an, entweder einen Kasten des Volumens $V = L^3$ mit unendlich hohen Wänden anzunehmen ($\rightarrow k_i = \pi/L \cdot m_i$, $m_i = 1, 2, \dots$) oder (äquivalent, aber bequemer) **periodische Randbedingungen** in einem Volumen $V = L^3$ anzunehmen. Hierbei nimmt man an, dass sich die gesamte Physik, also auch jede Wellenfunktion, in x mit einer Periodenlänge L wiederholt (analog in y, z). Folgerichtig kann k_i nur die Werte $k_i = 2\pi/L \cdot m_i$ annehmen, mit $m_i \in \mathbb{Z}$. Diese Vorgehensweise erscheint zunächst willkürlich, ist aber im **thermodynamischen Limes** (d.h. $N, V \rightarrow \infty$ bei $N/V = \text{const.}$) korrekt. Jedem \mathbf{k} -Punkt wird hierbei ein reziprokes Volumen der Größe $(2\pi/L)^3$ zugeordnet.

Die Aussage "Zustände mit $E_j < \mu$ sind besetzt" bedeutet nun: Zustände mit $k < k_F$ sind besetzt, wobei die **Fermi-Wellenzahl** k_F so zu wählen ist, dass $\hbar^2 k_F^2 / 2m = \mu$. Hierdurch wird offenbar eine Kugel im \mathbf{k} -Raum definiert, die sogenannte Fermi-Kugel. Zustände innerhalb der Fermi-Kugel sind besetzt, Zustände außerhalb sind unbesetzt. Die Zahl der Zustände innerhalb der Fermi-Kugel beträgt

$$2 \cdot \frac{4\pi}{3} k_F^3 \cdot \frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \stackrel{!}{=} N \quad (10.9)$$

(Faktor 2, weil jeder \mathbf{k} -Punkt zwei Einteilchen-Zustände trägt, nämlich Spin-up und Spin-down). Folglich nimmt die Fermi-Wellenzahl den Wert

$$k_F = \sqrt[3]{3\pi^2 \frac{N}{V}} \equiv \sqrt[3]{3\pi^2 \rho} \quad (10.10)$$

an, der lediglich von der Teilchendichte $\rho = N/V$ abhängt. Das chemische Potenzial μ nimmt gleichzeitig den Wert der **Fermi-Energie**

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 \quad (10.11)$$

an, die neben k_F eine der zentralen Größen zur Charakterisierung des freien Elektronengases darstellt.

Zur Beachtung:

- E_F ist eine "mathematische Rechengröße".
- μ ist eine physikalische Größe; bei $T=0$ nimmt μ den Wert E_F an.

Zur weiteren Behandlung des Elektronengases führen wir den Begriff der **Zustandsdichte** $Z(E)$ ein. Er resultiert aus der Beobachtung, dass die dreidimensionalen Summen über \mathbf{k} , z.B. zur Bestimmung der Gesamtenergie $\langle E_{ges} \rangle = \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})n_{\mathbf{k}}$, unhandlich sind. Sie sind auch überflüssig, denn von den auftretenden und aufzusummierenden Größen interessiert die Abhängigkeit von \mathbf{k} vielfach gar nicht. Viel wichtiger ist ihre Abhängigkeit von der Einteilchen-Energie E . Die Gesamtenergie z.B. lässt sich viel einfacher als

$$\langle E_{ges} \rangle = \int_0^{\infty} EZ(E)n(E)dE \quad (10.12)$$

bestimmen, mit $n(E) = 1/(\exp(\beta(E-\mu))+1)$ und $Z(E) =$ Zahl der Einteilchen-Zustände zwischen E und $E+dE$. Für das freie Elektronengas ist $Z(E)$ einfach zu bestimmen: Wegen $E = \hbar^2 k^2/2m$ entspricht die etwas höhere Energie $E+dE$ einem etwas höheren $k+dk$, wobei wegen $\partial E/\partial k = \hbar^2 k/m$ offenbar $dk = \sqrt{2m}/(2\hbar\sqrt{E})dE$ gilt, und in der Kugelschale (Radius k , Dicke dk) liegen $2 \cdot 4\pi k^2 dk / (8\pi^3/V) = V/(2\pi^2) \cdot (2m)^{3/2}/\hbar^3 \sqrt{E} dE$ Zustände. Somit also:

$$Z(E) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \sqrt{E} \quad (10.13)$$

Man überprüft z.B. leicht, dass bei Temperatur $T=0$ die Gesamtteilchenzahl durch

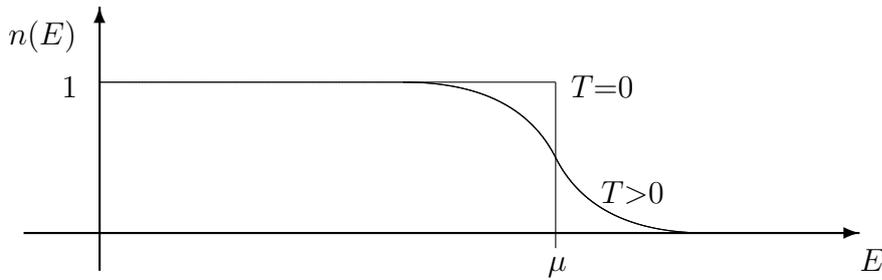
$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} Z(E)n(E)dE &= \frac{V}{2\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \int_0^{E_F} \sqrt{E} dE = \frac{V}{2\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \frac{2}{3} E_F^{3/2} \\ &= \frac{V}{2\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \frac{2}{3} \frac{\hbar^3}{(2m)^{3/2}} k_F^3 = \frac{V}{2\pi^2} \frac{2}{3} \cdot 3\pi^2 \frac{N}{V} = N \end{aligned} \quad (10.14)$$

gegeben ist. Analog erhält man für die Gesamtenergie

$$\langle E_{ges} \rangle = \int_0^{\infty} EZ(E)n(E)dE = \dots = \frac{3}{5} N E_F \quad (10.15)$$

10.1.2 Freies Elektronengases bei $T>0$

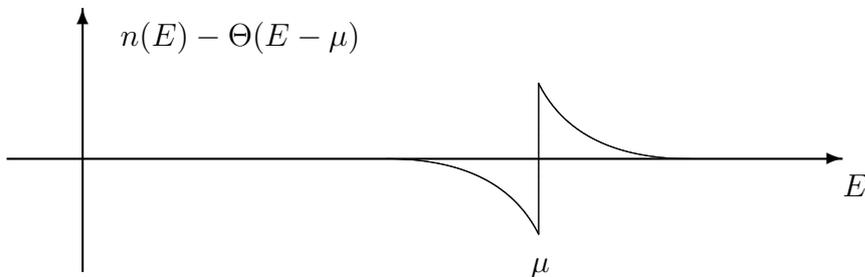
Bei endlicher Temperatur wird die Fermi-Verteilungsfunktion aufgeweicht:



Offenbar hat die Fermi-Verteilungsfunktion nun nicht mehr die klare Stufe bei $E=\mu$, sondern wird auf einem Energiebereich von ca. $k_B T$ aufgeweicht, geht also kontinuierlich von 1 zu 0 über.

Die Auswertung der Integrale für $\langle N \rangle$ und $\langle E_{ges} \rangle$ gestaltet sich nun (selbst unter Zuhilfenahme der Zustandsdichte) deutlich schwieriger, da der Integrand durch den Faktor $n(E) = 1/(\exp(\beta(E - \mu)) + 1)$ komplizierter wird. Für niedrige Temperaturen bietet sich die **Sommerfeld'sche Integrationsmethode** an. Hier nutzt man aus, dass die Fermi-Funktion durch eine scharfe Kante bei $E=\mu$ plus einen Extraterm dargestellt werden kann, der seinerseits nur sehr nahe μ von Null verschieden ist:

$$n(E) = \Theta(E - \mu) + (n(E) - \Theta(E - \mu)) \quad (10.16)$$



Im Vorgriff auf die weitere Rechnung sei darauf hingewiesen, dass $(n(E) - \Theta(E - \mu))$ ungerade bzgl. $E=\mu$ ist.

Da $(n(E) - \Theta(E - \mu))$ nur sehr nahe μ von Null verschieden ist, kann man folgerichtig bei der Bestimmung eines Integrals der Form $I[f] := \int_0^\infty f(E)n(E)dE$ einerseits die Integrationsgrenzen von $0 \dots \infty$ zu $-\infty \dots \infty$ verändern, und andererseits guten Gewissens den Rest des Integranden um μ herum Taylor-entwickeln:

$$\begin{aligned} I[f] &:= \int_0^\infty f(E)n(E)dE = \int_0^\infty f(E)\Theta(E - \mu)dE + \int_0^\infty f(E)(n(E) - \Theta(E - \mu))dE \\ &\approx \int_0^\mu f(E)dE + \int_{-\infty}^\infty \left(f(\mu) + f'(\mu)(E - \mu) + \frac{1}{2}f''(\mu)(E - \mu)^2 + \dots \right) \times \\ &\quad \times (n(E) - \Theta(E - \mu))dE \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \int_0^\mu f(E)dE + f(\mu)(k_B T) \underbrace{\int_{-\infty}^\infty \left(\frac{1}{e^x + 1} - \Theta(-x) \right) dx}_{=0} \quad (\text{nach Subst. } x = \beta(E - \mu)) \\
&\quad + f'(\mu)(k_B T)^2 \underbrace{\int_{-\infty}^\infty x \left(\frac{1}{e^x + 1} - \Theta(-x) \right) dx}_{=2 \int_0^\infty \frac{x}{e^x + 1} dx = \frac{\pi^2}{6}} \\
&\quad + \frac{1}{2} f''(\mu)(k_B T)^3 \underbrace{\int_{-\infty}^\infty x^2 \left(\frac{1}{e^x + 1} - \Theta(-x) \right) dx}_{=0} \\
&\quad + \frac{1}{6} f'''(\mu)(k_B T)^4 \underbrace{\int_{-\infty}^\infty x^3 \left(\frac{1}{e^x + 1} - \Theta(-x) \right) dx}_{=2 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x + 1} dx = \frac{7\pi^4}{60}} + \dots
\end{aligned}$$

also

$$I[f] = \int_0^\mu f(E)dE + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 f'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360}(k_B T)^4 f'''(\mu) + \dots \quad (10.17)$$

Anwendung auf zwei wichtige Größen:

1. Zusammenhang $N \leftrightarrow \mu$: wähle $f(E) = Z(E) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \sqrt{E} = \frac{3\langle N \rangle}{2E_F^{3/2}} \sqrt{E}$ (unter Zuhilfenahme der $(T=0)$ -Ergebnisse), also $f'(E) = \frac{3\langle N \rangle}{2E_F^{3/2}} \frac{1}{2\sqrt{E}}$, und somit obige Entwicklung bis zum Term in f' :

$$\langle N \rangle = I[Z] \approx \frac{3\langle N \rangle}{2E_F^{3/2}} \int_0^\mu \sqrt{E} dE + \frac{3\langle N \rangle}{2E_F^{3/2}} \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{1}{2\sqrt{\mu}} \quad (10.18)$$

Somit also nach Kürzen von $\langle N \rangle$:

$$E_F^{3/2} \approx \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} (k_B T)^2 \frac{1}{\sqrt{\mu}} \quad (10.19)$$

woraus schließlich

$$\mu = E_F - \frac{\pi^2}{12E_F} (k_B T)^2 + \mathcal{O}(T^4) \quad (10.20)$$

folgt. Das chemische Potenzial ist also bei $T=0$ durch E_F gegeben und sinkt dann mit zunehmender Temperatur ab. Das liegt daran, dass bei zunehmender Temperatur die Fermikante aufgeweicht wird, also die Besetzung unterhalb μ geringer und oberhalb μ größer wird; es werden also Elektronen aus besetzten in unbesetzte Zustände angeregt. Im Rahmen der energieabhängigen Fermi-Verteilung ist das zunächst "symmetrisch" in dem Sinne, dass die zusätzliche Besetzung oberhalb μ der fehlenden Besetzung unterhalb μ entspricht (vgl. die obige Diskussion der Symmetrie von $(n(E) - \Theta(E - \mu))$ bzgl. $E=\mu$). Allerdings ist wegen $Z(E) \sim \sqrt{E}$ die Zustandsdichte

unterhalb μ geringer als oberhalb μ . Bei gleichbleibendem chemischen Potenzial würden also oberhalb μ mehr Teilchen eingebaut als unterhalb μ herausgenommen werden; damit ist die Teilchenzahlerhaltung verletzt. Folgerichtig muss μ bei Erwärmung etwas absinken. Der Effekt ist sehr klein und wäre somit irrelevant, hätte er nicht Auswirkungen auf die Gesamtenergie, der wir uns nun zuwenden:

2. Gesamtenergie: wähle $f(E) = EZ(E) = \frac{3\langle N \rangle}{2E_F^{3/2}} E^{3/2}$, also $f'(E) = \frac{3\langle N \rangle}{2E_F^{3/2}} \frac{3}{2} \sqrt{E}$, und somit obige Entwicklung bis zum Term in f' :

$$\begin{aligned} \langle E_{ges} \rangle = I[EZ] &\approx \frac{3\langle N \rangle}{2E_F^{3/2}} \left(\frac{2}{5} \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{3}{2} \sqrt{\mu} \right) \\ &= \dots = \frac{3}{5} \langle N \rangle E_F + \frac{\pi^2}{4E_F} \langle N \rangle (k_B T)^2 + \mathcal{O}(T^4) \quad (10.21) \end{aligned}$$

(unter Zuhilfenahme der obigen Ergebnisse für μ). Die Gesamtenergie nimmt offenbar bei $T=0$ den Wert $\frac{3}{5} \langle N \rangle E_F$ an (vgl. oben) und steigt dann mit der Temperatur an (was zu erwarten war), und zwar mit einer Wärmekapazität, die (zumindest bei niedrigen Temp.) den Wert

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \langle E_{ges} \rangle = \frac{\pi^2 k_B T}{2E_F} \langle N \rangle k_B \quad (10.22)$$

annimmt. Anders als in der klassischen Physik geht also die Wärmekapazität bei tiefer Temperatur gegen Null (korrekt; vgl. 3. Hauptsatz), und zwar linear in T , was experimentell bestätigt ist (vgl. Phononen weiter unten) und somit die Thermodynamik der Elektronen mit Quantenstatistik und Pauliprinzip bestätigt.

10.1.3 Halbleiter

(noch zu vervollständigen)

10.2 Photonengas

Photonen unterliegen der Bose-Statistik (Erfahrungstatsache). Ein Photon wird vorwiegend durch seinen Wellenvektor \mathbf{k} charakterisiert. Formal lassen Sie sich als Spin-1 Teilchen beschreiben, wo-

bei die "magnetische Quantenzahl" m nur die Werte ± 1 annehmen kann (links- / rechts-zirkular polarisiertes Licht). Für die meisten Anwendungen genügt es vollkommen, dass einfach zu jedem \mathbf{k} -Vektor zwei mögliche Photonen existieren können, d.h. links- / rechts-zirkular polarisiert, mit gleicher Energie. Genausogut kann man auch Linearkombinationen bilden zu linear polarisiertem Licht, wobei der Polarisationsvektor in der Ebene senkrecht zu \mathbf{k} zwei Möglichkeiten zur Orientierung hat. Die Energie eines Photons ist durch $E(\mathbf{k}) = \hbar\omega = \hbar ck$ gegeben.

Der Hamilton-Operator eines Photonengases im Volumen $V = L^3$ lautet in zweiter Quantisierung

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} E(\mathbf{k}) \hat{n}_{\mathbf{k}, \lambda} \quad (10.23)$$

wobei $\lambda = \pm 1$ rein formal die beiden Polarisationsrichtungen erfasst. Unter Verwendung periodischer Randbedingungen kann k_i nur die Werte $k_i = 2\pi/L \cdot m_i$ annehmen, mit $m_i \in \mathbb{Z}$.

Photonen unterliegen keinerlei Teilchenzahlbeschränkung, sondern lassen sich frei erzeugen und vernichten. Das gilt nicht nur im jeweils betrachteten Gebiet (das z.B. Teilchenaustausch mit einem Reservoir bei chemischem Potenzial μ betreiben könnte), sondern auch in dem Reservoir selber. Folglich benötigt man weder ein chemisches Potenzial noch das großkanonische Ensemble, sondern rechnet im kanonischen Ensemble, und zwar mit variabler Teilchenzahl; jede Quantenzahl n_j darf jeden Wert 0, 1, 2, ... annehmen. Das chemische Potenzial setze man einfach zu Null.

$$\begin{aligned} Z_K &= \text{Sp}(\exp(-\beta \hat{H})) = \sum_{\{n_{\mathbf{k}, \lambda}\}} e^{-\beta \sum_{\mathbf{k}, \lambda} E(\mathbf{k}) n_{\mathbf{k}, \lambda}} \\ &= \left[\prod_{\mathbf{k}} \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E(\mathbf{k}) n} \right) \right]^2 = \left[\prod_{\mathbf{k}} \frac{1}{1 - e^{-\beta E(\mathbf{k})}} \right]^2 \end{aligned} \quad (10.24)$$

wobei der Exponent 2 aus den beiden Polarisationsmöglichkeiten resultiert.

Aus der Zustandssumme bekommt man die freie Energie zu

$$\begin{aligned} F(T, V) &= -k_B T \ln Z_K = 2k_B T \sum_{\mathbf{k}} \ln(1 - e^{-\beta E(\mathbf{k})}) \\ &= 2k_B T \frac{V}{8\pi^3} \int d^3k \ln(1 - e^{-\beta E(\mathbf{k})}) = k_B T \frac{V}{\pi^2} \int_0^{\infty} k^2 dk \ln(1 - e^{-\beta \hbar ck}) \\ &= \frac{V(k_B T)^4}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \underbrace{\int_0^{\infty} x^2 dx \ln(1 - e^{-x})}_{-\frac{\pi^4}{45}} = -\frac{4\sigma}{3c} VT^4 \end{aligned} \quad (10.25)$$

wobei in der letzten Zeile die Stefan-Boltzmann-Konstante $\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5.67 \times 10^{-8} \text{ J}/(\text{m}^2 \text{sK}^4)$ eingeführt wurde.

Aus der freien Energie folgen einige wichtige thermodynamische Größen:

$$E = F + TS = F - T \frac{\partial}{\partial T} F = \frac{4\sigma}{c} VT^4 \quad \text{Innere Energie} \quad (10.26)$$

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} E = \frac{16\sigma}{c} VT^3 \quad \text{Wärmekapazität} \quad (10.27)$$

$$P = -\frac{\partial}{\partial V} F = \frac{4\sigma}{c} T^3 \quad \text{Strahlungsdruck} \quad (10.28)$$

Ferner: mittlere Besetzungszahl (Photonenzahl) einer Mode:

$$\langle n_{\mathbf{k},\lambda} \rangle = \frac{1}{Z} \text{Sp}(\hat{n}_{\mathbf{k},\lambda} \exp(-\beta \hat{H})) = \dots = \frac{1}{e^{\beta E_{\mathbf{k},\lambda}} - 1} \quad (10.29)$$

(d.h. Bosonen mit chemischem Potenzial = 0).

Die Physik des freien Photonengases wird oft in Abhängigkeit von der Frequenz ω oder in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ diskutiert. Zur Abhängigkeit von ω untersuche man zunächst, wie viele Moden in einem Frequenzintervall $\omega \dots \omega + d\omega$ vorliegen; die Überlegungen gleichen denen zur Zustandsdichte der Elektronen: Zum Frequenzintervall $\omega \dots \omega + d\omega$ gehört ein Wellenzahl-Intervall $k \dots k + dk$ mit $\omega = ck$ und offenbar $d\omega = cdk$. In diesem Wellenzahl-Intervall befinden sich $2 \cdot V/(8\pi^3) \cdot 4\pi k^2 dk = V/(\pi^2 c^3) \omega^2 d\omega$ Moden, die jeweils mit $\langle n \rangle = 1/(e^{\beta \hbar \omega} - 1)$ Photonen besetzt sind und jeweils Energie $\hbar \omega$ aufweisen. [Man beachte, dass im vorliegenden Fall eine Zustandsdichte $\sim \omega^2$, d.h. $\sim E^2$ auftritt, im Unterschied zu den freien Elektronen, die eine Zustandsdichte $\sim \sqrt{E}$ aufweisen. Grund für den Unterschied ist die unterschiedliche Dispersion in k , die bei den Elektronen quadratisch, hier aber linear verläuft. Die lineare Dispersion führt schließlich zur $E \sim T^4$ Beziehung.] Dies führt auf eine Energie von

$$\tilde{u}(\omega) d\omega = \frac{V \hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} d\omega \quad (10.30)$$

und nach Division durch das Volumen schließlich auf eine **Spektrale Energiedichte** von

$$u(\omega) = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} \quad \text{Planck'sche Strahlungsformel} \quad (10.31)$$

Man überprüft leicht, dass wiederum $\int_0^\infty u(\omega) d\omega = 4\sigma T^4/c$ gilt.

Bei niedriger Frequenz, genauer bei $\hbar\omega \ll k_B T$ (d.h. im "Infraroten") bekommt man als Grenzfall

$$u(\omega) \rightarrow \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T \quad (10.32)$$

was als "Rayleigh-Jeans" Strahlungsgesetz schon lange vor der Entwicklung der Quantenmechanik bekannt war und aus rein klassischen Überlegungen folgt (man beachte, dass die Formel ohne das Planck'sche Wirkungsquantum auskommt!). Leider führt diese Formel zur "Ultraviolett-Katastrophe", d.h. $u \rightarrow \infty$ für $\omega \rightarrow \infty$, und die Energiedichte ist bzgl. ω nicht integrierbar, d.h. eine innere Energie kann nicht bestimmt werden. Daher war bereits im 19. Jhdt. klar, dass das "Rayleigh-Jeans" Strahlungsgesetz nicht vollständig sein konnte.

Bei hoher Frequenz, genauer bei $\hbar\omega \gg k_B T$, bekommt man als Grenzfall

$$u(\omega) \rightarrow \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\hbar\omega/k_B T} \quad (10.33)$$

(Wien'sches Gesetz), das ebenfalls bereits im 19. Jhdt. empirisch bekannt war, aber (ohne Quantenmechanik) nicht erklärt werden konnte. Die große Leistung der Planck'schen Strahlungsformel besteht darin, zwischen den beiden Grenzfällen für niedrige und hohe Frequenz zu "interpolieren" und gleichzeitig einen schlüssigen Erklärungsansatz zu liefern (\rightarrow Quantisierung des Lichtfeldes).

In Abhängigkeit von der Wellenlänge $\lambda = 2\pi c/\omega$ stellt sich die spektrale Energiedichte als $v(\lambda)d\lambda$ dar, mit

$$v(\lambda) = \frac{16\pi^2 \hbar c}{\lambda^5} \frac{1}{e^{2\pi\hbar c/k_B T \lambda} - 1} \quad (10.34)$$

An dieser Formel (wie übrigens auch bereits an $u(\omega)$) erkennt man, dass die spektrale Energiedichte bei einer bestimmten Wellenlänge maximal wird, und zwar bei der aus der Forderung $\partial v/\partial \lambda \stackrel{!}{=} 0$ numerisch bestimmten Nullstelle

$$\lambda_{max} = \frac{1}{4.965} \frac{2\pi\hbar c}{k_B T} \quad (10.35)$$

Dieses "Wien'sche Verschiebungsgesetz" ist ebenfalls schon lange bekannt; je heißer ein Körper, desto blauer/weißer ist das Licht, das er abstrahlt.

Raumtemperatur: ca. $10 \mu\text{m}$

1000°C : ca. $2.5 \mu\text{m}$

6000°C (Sonnenoberfläche): ca. 500 nm .

Last but not least betrachten wir die Abstrahlung eines Photonengases genauer. Idealvorstellung ist hierbei ein Hohlraum im thermischen Kontakt mit seinen Wänden (\implies Vorgabe der Temperatur). Idealerweise hat der Hohlraum eigentlich kein Loch in der Wand, da dieses ja die obigen Überlegungen stören würde — dann gibt's aber auch keine Abstrahlung. Also betrachtet man ein kleines Loch der Fläche A und nimmt an, dass dadurch so wenig Strahlung entweicht, dass das thermische Gleichgewicht des Photonengases im Hohlkörper nicht wesentlich gestört wird. Man ermittelt daraus eine Abstrahlung der spektralen Leistungsdichte pro Raumwinkelelement von $c/(4\pi) \cdot u(\omega) \cos(\theta)$ in Richtung θ , wobei θ der Winkel zur Oberflächennormalen ist. [Nebenbei bemerkt ist $A \cdot \cos(\theta)$ das Flächenmaß, das man aus dem Winkel θ vom Loch sieht — somit wirkt die Strahlung aus dem Loch in alle Richtungen gleich hell.]

Die gesamte Abstrahlung pro Fläche A beträgt somit $I(\omega) = \int_{\text{Halbkugel}} c/(4\pi) \cdot u(\omega) \cos(\theta) d\Omega = c/4 \cdot u(\omega)$, und nach Integration über alle Frequenzen erhält man eine gesamte Abstrahlleistung von $I = \sigma T^4$ pro Quadratmeter.

Kleines Rechenbeispiel: Temperatur der Sonnenoberfläche: 6000 K, somit Abstrahlleistung pro Quadratmeter: $\sim 70 \text{ MW/m}^2$; da der Radius der Sonne 700,000 km beträgt und sie 150,000,000 km von uns entfernt ist, beträgt ihre Strahlungsleistung bei uns noch $\sim 1500 \text{ W/m}^2$.

10.3 Phononengas

Unter Phononen versteht man Gitterschwingungen in Festkörpern. In einem Festkörper befindet sich jedes Atom zunächst bei seiner Gleichgewichts-Position; um diese Position herum kann es sich bewegen, wird aber aufgrund der chemischen Bindungen zu den Nachbarn Rückstellkräfte zur Gleichgewichts-Position hin erfahren. Bei nicht zu großen Auslenkungen ("harmonische Näherung") sind diese Rückstellkräfte proportional zur Auslenkung, so dass die Bewegungsgleichung der eines harmonische Oszillators entspricht. Bei einem System aus N Atomen gibt es $3N$ solche Oszillatoren (einer pro Atom und Raumdimension). Allerdings sind diese Oszillatoren gekoppelt; Der Kopplung begegnet man durch Transformation auf Normalkoordinaten; hieraus ergeben sich dann $3N$ voneinander entkoppelte Schwingungsmoden, von denen dann aber jede Mode

alle Atome involviert. Diese gekoppelten Schwingungen aller Atome nennt man **Phononen**. Die zugehörigen Schwingungsfrequenzen $\omega(\mathbf{k})$ nenne man Phononendispersion.

Ab dieser Stelle sind (fast) sämtliche Überlegungen analog zu denen beim Photonengas: Phononen sind quantisiert, d.h. eine Schwingungsmode \mathbf{k}, λ mit Frequenz $\omega_\lambda(\mathbf{k})$ wird (im thermischen Ggw. bei Temperatur T) mit

$$\langle n_\lambda(\mathbf{k}) \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_\lambda(\mathbf{k})} - 1} \quad (10.36)$$

besetzt sein und eine Energie von

$$\hbar \omega_\lambda(\mathbf{k}) \langle n_\lambda(\mathbf{k}) \rangle \quad (10.37)$$

zur inneren Energie des Festkörpers beitragen, wobei die Überlegung müßig ist, ob (wie es sich für quantenmechanische harmonische Oszillatoren gehört) noch eine Nullpunktsenergie $\hbar \omega_\lambda(\mathbf{k})/2$ hinzugehört oder nicht.

Da die Phononendispersion sehr kompliziert sein kann, betrachten wir hier nur zwei Grenzfälle:

1. Tiefe Temperatur: hier spielen vorwiegend niederenergetische Phononen eine Rolle, insbesondere die sogenannten **akustischen** Phononen. Sie zeigen bei kleinen Wellenzahlen \mathbf{k} lineare Dispersion, d.h. $\omega \sim \tilde{c}k$, wobei \tilde{c} die Schallgeschwindigkeit ist. Es gibt drei solche akustischen Phononenzweige (eigentlich mit unterschiedlichen Schallgeschwindigkeiten). Für Details sei auf die Festkörperphysik verwiesen. Bei hinreichend tiefer Temperatur greifen zwei Näherungen:

(i) Man kann guten Gewissens die lineare Dispersion $\omega = \tilde{c}k$ für den gesamten reziproken Raum annehmen, weil in den Frequenzbereichen, in denen sie nicht mehr gilt, die Phononenzahl $\langle n_\lambda(\mathbf{k}) \rangle$ bereits unmessbar klein und somit für die Thermodynamik irrelevant ist; es entsteht also kein Fehler.

(ii) Man kann die Integration über den reziproken Raum ($\int d^3k \dots$) auf den gesamten \mathbb{R}^3 ausweiten, obwohl sie eigentlich auf die erste Brillouin-Zone beschränkt sein sollte. Auch hier tritt kein wesentlicher Fehler auf, da die falsch behandelten Bereiche des reziproken Raums praktisch keine Phononen-Besetzung mehr haben.

Aus beiden Näherungen zusammen folgt vollständige Analogie zum Photonengas (lineare Dispersion; keine Einschränkung bzgl. \mathbf{k}) und

somit

$$E \sim T^4 \quad , \quad C_V \sim T^3 \quad . \quad (10.38)$$

Im Kontext mit den Elektronen ergibt sich also z.B. für Metalle eine Wärmekapazität von

$$C_V(\text{Elek.}+\text{Phon.}) = a \cdot T + b \cdot T^3 \quad (10.39)$$

die durch Tieftemperatur-Messungen bestätigt wird und somit eindrucksvoll die Gültigkeit des Gesamtkonzeptes darlegt (Einteilchen-Quantenmechanik der Elektronen + Fermi-Statistik + Gitterschwingungen + Bose-Statistik + Thermodynamik im (groß)kanonischen Ensemble).

1. Hohe Temperatur: Die Schwingungsfrequenz der Phononen ist nach oben beschränkt (anders als bei Photonen, bei denen $\omega = ck$ auch für $k \rightarrow \infty$ gilt). Bei genügend hoher Temperatur weist also jede Phononenmode irgendwann eine Energie $\langle E \rangle \rightarrow k_B T$ und eine Wärmekapazität $C_V \rightarrow k_B$ auf (vgl. Thermodynamik eines einzelnen harm. Oszillators: $C_V \rightarrow k_B$ sowohl bei klassischer als auch bei quantenmechanischer Beschreibung). Da es bei N Atomen $3N$ Schwingungen gibt (egal, ob Schwingungsmoden einzelner Atom oder gekoppelte Phonon-Moden), geht die Wärmekapazität bei genügend hoher Temperatur vom T^3 Verhalten in

$$C_V(\text{Phon.}) \rightarrow 3Nk_B \quad \text{bei } T \rightarrow \infty \quad (10.40)$$

über.

Der Übergang vom 1. zum 2. Grenzfall ist natürlich fließend. Als Hausnummer möge die maximale Schwingungsfrequenz ω_{max} dienen bzw. die zugehörige Energie $\hbar\omega_{max}$, die bei vielen Materialien bei 50...100 meV liegt und somit einer Temperatur von $\hbar\omega_{max}/k_B$ von einigen 100 K entspricht. Bei Raumtemperatur liegt also weder der eine noch der andere Grenzfall vor, sondern eine Wärmekapazität dazwischen.

10.4 Bose-Einstein-Kondensation

Die Bose-Einstein-Kondensation ist eine Besonderheit bosonischer Systeme. Sie lässt sich am besten anhand N freier (d.h. nicht wechselwirkender) Bosonen mit quadratischer Dispersionsrelation $[E(\mathbf{k}) =$

$\hbar^2 k^2/2m]$ im Dreidimensionalen verstehen, wobei der Einfachheit halber Spin=0 angenommen werde. Die Ergebnisse, die für diesen Fall erzielt werden, sind für andere Systeme (andere Dimension, andere Dispersionsrelation, Bosonen mit Wechselwirkung) quantitativ falsch, aber in der Regel qualitativ gültig.

Ausgangspunkt der Betrachtung ist die Überlegung, welchen Wert das chemische Potenzial einnehmen muss, um (bei Temperatur T) die Gesamtzahl von N Teilchen zu realisieren. Dies ist durch die Beziehung

$$N = \sum_j \langle n_j \rangle = \sum_j \frac{1}{e^{\beta(E_j - \mu)} - 1} \quad (10.41)$$

gegeben, für die oben angegebenn Spezifikationen also durch

$$N = \frac{V}{2\pi^2} \int_0^\infty k^2 dk \frac{1}{e^{\beta(E(k) - \mu)} - 1} \quad (10.42)$$

Bei hoher Temperatur wird sich ein negatives chemisches Potenzial einstellen. Bei absinkender Temperatur steigt μ an, kann aber maximal den Wert 0 annehmen, da ansonsten die Besetzungszahl des allertiefsten Zustands keinen Sinn mehr ergibt. Genaugenommen kann selbst der Wert $\mu=0$ nicht erreicht werden, sondern μ wird knapp darunter bleiben (siehe unten).

Wesentlich für die Bose-Einstein-Kondensation ist die Beobachtung, dass unterhalb einer kritischen Temperatur T_C das obige Integral (10.42) selbst bei $\mu=0$ nicht mehr die geforderte Teilchenzahl N aufnehmen kann. Da (anders als bei Photonen und Phononen) Atome etc. nicht vernichtet werden können, müssen sie den energetisch tiefsten Einteilchen-Zustand besetzen (im Einteilchen-Grundzustand "kondensieren"), der somit eine makroskopisch große Zahl an Teilchen aufnimmt. Um das sauber zu beschreiben, formuliere man die Besetzungszahlen noch einmal genauer, und zwar als

$$\begin{aligned} N &= \sum_j \langle n_j \rangle = \frac{1}{e^{\beta(E_0 - \mu)} - 1} + \sum_{j>0} \frac{1}{e^{\beta(E_j - \mu)} - 1} \\ &= \frac{1}{z^{-1} - 1} + \sum_{j>0} \frac{1}{e^{\beta(E_j - \mu)} - 1} \end{aligned} \quad (10.43)$$

$$= N_0 + N_{j>0} \quad (10.44)$$

wobei OE $E_0=0$ verwendet wurde (Freiheit der Wahl des Nullpunktes der Energieskala) und wieder die Fugazität $z=e^{\beta\mu}$ auftritt. Somit ist $N_0=1/(z^{-1} - 1)$ die Besetzungszahl des Einteilchen-Grundzustands (das "Kondensat"), während $N_{j>0}$ die Rolle des verbleibenden "Gases" übernimmt. Bei der Kondensation nähert sich

μ dem Wert 0, so dass N_0 durch $N_0 \approx -k_B T / \mu$ gegeben ist. Allerdings erfolgt die Festlegung von N_0 nicht durch μ , sondern vielmehr durch $N_0 = N - N_{j>0}$, d.h. durch die Forderung, dass das Kondensat alle Teilchen aufnehme, die im Gas keinen Platz mehr finden (siehe unten). Für die oben angegebenen Spezifikationen ergibt sich für die Teilchenzahl im Gas nach wie vor

$$N_{j>0} = \frac{V}{2\pi^2} \int_0^\infty k^2 dk \frac{1}{e^{\beta(E(k)-\mu)} - 1} \quad (10.45)$$

Das Integral ist das gleiche wie vorher, da die Ausgliederung des Terme $j=0$ (d.h. $\mathbf{k}=0$) bei der Ersetzung der Summation durch die Integration keinen Unterschied bedeutet. Für das Integral ist es auch bedeutungslos, ob (bei der Kondensation) das chemische Potenzial Null ist oder knapp darunter; man kann es guten Gewissens zu Null setzen und bekommt (wie gesagt, für freie Bosonen mit dreidimensionaler parabolischer Dispersion):

$$N_{j>0} = \frac{V}{2\pi^2} \int_0^\infty k^2 dk \frac{1}{e^{\beta\hbar^2 k^2/2m} - 1} = \frac{V}{\lambda^3} \cdot \underbrace{\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^{x^2} - 1}}_{=\zeta(\frac{3}{2}) \approx 2.612} = 2.612 \frac{V}{\lambda^3} \quad (10.46)$$

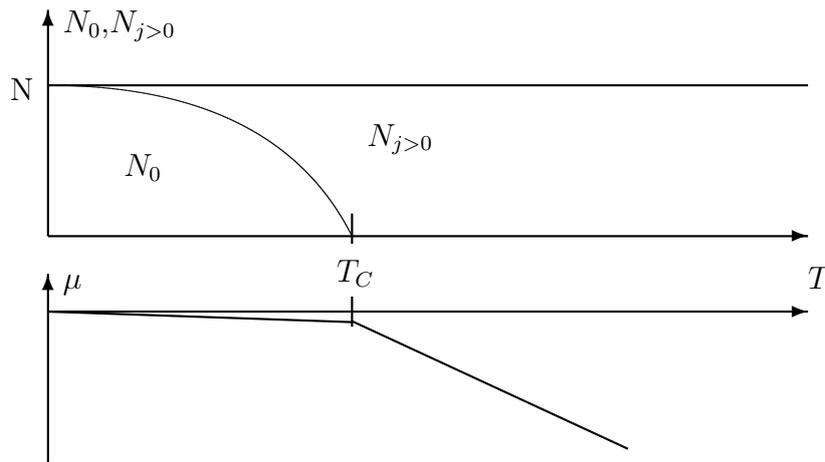
wobei wiederum die thermische Wellenlänge $\lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ verwendet wurde und bei der Integration die Riemann'sche Zeta-Funktion auftritt. Gleichung (10.46) ergibt natürlich nur Sinn, solange $N_{j>0} < N$ ist, d.h. für $T < T_C$ bzw. $\lambda > \lambda_C = h/\sqrt{2\pi m k_B T_C}$, wobei λ_C durch die Bedingung $\lambda_C^3 = 2.612 V/N$ gegeben ist. Für $T > T_C$ stellt sich $\mu < 0$ so ein, dass $N_{j>0} = N$, und der Grundzustand ist mit $N_0 \approx 0$ nur schwach besetzt (nicht wesentlich stärker als die anderen Einteilchen-Zustände). Unterhalb der **kritischen Temperatur** T_C gilt hingegen

$$N_{j>0} = 2.612 \frac{V}{\lambda^3} = N \frac{\lambda_C^3}{\lambda^3} = N \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2} \quad (10.47)$$

$$\text{und somit } N_0 = N - N_{j>0} = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2} \right] \quad (10.48)$$

d.h. der Grundzustand nimmt eine makroskopische Zahl an Teilchen auf. Die kritische Temperatur T_C hängt entscheidend von der (von außen vorgegebenen) Teilchendichte N/V ab. Bei dem "Standard-System" der Bose-Einstein-Kondensation, dem flüssiges ^4He , beträgt T_C 3.13 K (theoretischer Wert — experimentell misst man 2.17 K, vorwiegend wegen der im realen System vorhandenen Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung). Bei den neuerdings diskutierten kalten Atomgasen liegt die Kondensationstemperatur noch viel

niedriger (μK und darunter). Man beachte, dass der hier beobachtete Phasenübergang nicht bedeutet, dass oberhalb von T_C Gas und unterhalb von T_C Kondensat vorliege; vielmehr beobachtet man unterhalb T_C ein Nebeneinander von Gas und Kondensat mit temperaturabhängigen Anteilen am Gesamtsystem. Die hier diskutierte $T^{3/2}$ -Gesetzmäßigkeit gilt so übrigens nur für parabolische Dispersion im Dreidimensionalen.



10.5 Elektronengas im Magnetfeld

...