

5. Ideale Bose-Systeme

1 5.1 Ideales Bose-Gas

- Grenzwert hoher Temperaturen
- Grenzwert niedriger Temperaturen (Bose-Einstein-Kondensation)

2 5.2 Photonen

3 5.3 Phononen

5.1 Ideales Bose-Gas

N Teilchen in einem Volumen $V = L^3$, periodische Randbedingungen

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i$$

- **Einteilchen-Hamilton-Operator** $\hat{H}_i = \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}_i^2$, $i = 1, \dots, N$
- **Einteilcheneigenfunktionen** (in der Ortsdarstellung)

$$\Psi_{\mathbf{i}}(\mathbf{r}) = \Psi_{\mathbf{k}, m_s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

mit $m_s = -s, \dots, s$

Sei $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$ mit $n_\alpha \in \mathbb{Z}$ und $\alpha = x, y, z$;
 n_α heißen **Quantenzahlen**

Dann beschreibt $\mathbf{i} \hat{=} [\mathbf{k}, m_s] \hat{=} [(n_x, n_y, n_z), m_s]$ **Einteilchenzustand**

- **Einteilcheneigenwerte**

$$\epsilon_{\mathbf{i}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$$

Thermodynamik

$$\begin{aligned}
 J &= k_B T \sum_i \ln(1 - \exp[-\beta(\epsilon_i - \mu)]) \\
 &= k_B T \underbrace{g}_{=(2s+1) \{n_x, n_y, n_z\}} \sum \ln \left(1 - \exp \left[-\beta \left(\frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 - \mu \right) \right] \right)
 \end{aligned}$$

g ist der Entartungsgrad

Wegen $\Delta k_\alpha = \frac{2\pi}{L} \Delta n_\alpha$, $\alpha = x, y, z$, wird Δk_α für große L sehr klein

Somit

$$\begin{aligned}
 J &\sim k_B T g \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{k} \ln \left(1 - \exp \left[-\beta \left(\frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 - \mu \right) \right] \right) + J_{k=0} \\
 &= k_B T g \underbrace{\frac{L^3}{8\pi^3} 4\pi}_{\frac{V}{2\pi^2}} \int_0^\infty dk k^2 \ln \left(1 - \exp \left[-\beta \left(\frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 - \mu \right) \right] \right) + J_{k=0}
 \end{aligned}$$

mit

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}; \quad k = \left(\frac{2m}{\hbar^2} \epsilon \right)^{1/2}; \quad d\epsilon = \frac{\hbar^2}{m} k dk; \quad k^2 dk = \sqrt{\epsilon} d\epsilon \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{2}$$

folgt schließlich

$$\begin{aligned}
 J &= k_B T g \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \int_0^\infty d\epsilon \sqrt{\epsilon} \ln(1 - \exp[-\beta(\epsilon - \mu)]) + J_{\epsilon=0} = \\
 &= -\frac{2}{3} \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} g \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{3/2}}{\exp[\beta(\epsilon - \mu)] - 1} + k_B T g \ln(1 - \exp[\beta\mu])
 \end{aligned}$$

wobei der letzte Term von Gleichung (1) für $k = 0$ (bzw. $\epsilon = 0$) herrührt

Bemerkungen

Zahl der Zustände, $\Omega_{[\epsilon_1, \epsilon_2]}$, mit Energie $\epsilon \in [\epsilon_1, \epsilon_2]$ ist gegeben durch

$$\begin{aligned}
 \Omega_{[\epsilon_1, \epsilon_2]} &= \sum_{\{n_x, n_y, n_z\}; \text{ mit } \mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z) \text{ und } \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \in [\epsilon_1, \epsilon_2]} 1 \sim \int_{\epsilon_1}^{\epsilon_2} d\epsilon \mathcal{D}(\epsilon) \\
 &\sim \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{k_1(\epsilon_1)}^{k_2(\epsilon_2)} d\mathbf{k} = \frac{V}{2\pi^2} \int_{k_1(\epsilon_1)}^{k_2(\epsilon_2)} dk k^2 \\
 &= \frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_{\epsilon_1}^{\epsilon_2} d\epsilon \sqrt{\epsilon} = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_{\epsilon_1}^{\epsilon_2} d\epsilon \sqrt{\epsilon}
 \end{aligned}$$

Daraus folgt (eine mögliche Entartung ist in $\mathcal{D}(\epsilon)$ nicht berücksichtigt !)

$$\hat{\mathcal{D}}(\epsilon) = \int_0^\epsilon d\epsilon' \mathcal{D}(\epsilon') = \frac{2}{3} \epsilon \mathcal{D}(\epsilon)$$

Thermodynamik (Version 1)

$$J = -PV = -\frac{2}{3} \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} g \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{3/2}}{\exp[\beta(\epsilon - \mu)] - 1} + k_B T g \ln(1 - \exp[\beta\mu])$$

$$= -g \int_0^\infty d\epsilon \hat{\mathcal{D}}(\epsilon) f_{\text{BE}}(\epsilon) + k_B T g \ln(1 - \exp[\beta\mu])$$

$$\langle N \rangle_g = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_g = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = \dots \text{ (muehsam) } \dots =$$

$$= \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} g \int_0^\infty d\epsilon \frac{\sqrt{\epsilon}}{\exp[\beta(\epsilon - \mu)] - 1} + g \frac{z}{1-z}$$

$$= g \int_0^\infty d\epsilon \mathcal{D}(\epsilon) f_{\text{BE}}(\epsilon) + g \frac{z}{1-z} \quad \text{mit } z = \exp[\beta\mu]$$

$$\begin{aligned}
 \langle E \rangle_g &= - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_g \right)_{\mu, V} + \mu \langle N \rangle_g = \dots \text{ (mühsam) } \dots = \\
 &= \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} g \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{3/2}}{\exp[\beta(\epsilon - \mu)] - 1} + 0 \\
 &= g \int_0^\infty d\epsilon \epsilon \mathcal{D}(\epsilon) f_{\text{BE}}(\epsilon)
 \end{aligned}$$

Bemerkungen

Aus den Ausdrücken für PV und $\langle E \rangle_g$ folgt **bei hohen Temperaturen**

$$PV = \frac{2}{3} \langle E \rangle_g$$

ähnlich dem Gesetz für das klassische ideale Gas

Aber

$$\langle E \rangle_g \neq \frac{3}{2} \langle N \rangle_g k_B T$$

Thermodynamik (Version 2)

$$J = -PV = -gV \frac{k_B T}{\Lambda^3} g_{5/2}(z) + k_B T g \ln(1 - z)$$

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

$$\langle E \rangle_g = \frac{3}{2} gV \frac{k_B T}{\Lambda^3} g_{5/2}(z) + 0$$

mit

$$\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2m\pi k_B T}}$$

und (vergleiche Formelsammlung!)

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

5.1.1 Grenzwert hoher Temperaturen

Ist T groß, dann gilt (ohne Beweis) $\mu \rightarrow -\infty$;

somit ist $z = \exp[\beta\mu] \ll 1$ und es gilt

$$J = -PV = -gV \frac{k_B T}{\Lambda^3} g_{5/2}(z) \sim -gV \frac{k_B T}{\Lambda^3} \left(z + \frac{z^2}{2^{5/2}} + \dots \right)$$

$$\langle N \rangle_g = g \frac{V}{\Lambda^3} g_{3/2}(z) \sim g \frac{V}{\Lambda^3} \left(z + \frac{z^2}{2^{3/2}} + \dots \right)$$

$$\langle E \rangle_g = \frac{3}{2} gV \frac{k_B T}{\Lambda^3} \left(z + \frac{z^2}{2^{5/2}} + \dots \right)$$

Nun wird aus der Gleichung für $\langle N \rangle_g$ näherungsweise (iterativ) ein Zusammenhang zwischen z (bzw. μ) und $\langle N \rangle_g$ hergestellt

$$z \sim \frac{\Lambda^3}{Vg} \langle N \rangle_g - \frac{1}{2^{3/2}} \left(\frac{\Lambda^3}{Vg} \langle N \rangle_g \right)^2 + \dots$$

$$\sim \frac{\Lambda^3}{Vg} \langle N \rangle_g \left(1 - \frac{1}{2^{3/2}} \frac{\Lambda^3}{Vg} \langle N \rangle_g \right) = \exp[\beta\mu]$$

Somit

$$\begin{aligned} -J = PV &\sim \frac{gV}{\Lambda^3} k_B T z \left(1 + \frac{z}{2^{5/2}} \right) \\ &\sim \langle N \rangle_g k_B T \left(1 - \frac{\Lambda^3}{2^{5/2}} \frac{1}{g} \frac{\langle N \rangle_g}{V} \right) \end{aligned}$$

Daher: durch Symmetrisieren erfolgt eine **Verringerung** des Drucks im Vergleich zum idealen Gas, die wiederum einer **Anziehung** der Teilchen entspricht ("Clusterbildung")

5.1.2 Grenzwert niedriger Temperaturen (Bose-Einstein-Kondensation)

- erstmals vorhergesagt von Bose (1924) und Einstein (1925)
- erstmals experimentell verifiziert in Boulder (Colorado) und am MIT (1995)
- Nobelpreis 2001: E.A. Cornell, C.E. Wiemann, W. Ketterle

hohe Temperaturen

Bose-Teilchen sind
entsprechend der
BE-Verteilung auf dem
gesamten Spektrum der
Energien verteilt



Phasenübergang

sehr tiefe Temperaturen

niedrigster Energiezustand
makroskopisch besetzt

Verfeinerungen für die weiteren Rechnungen:

- $s = 0 \Rightarrow g = 1$
- $\langle N \rangle_g \Rightarrow N$
- $\langle E \rangle_g \Rightarrow E$

Wir betrachten thermodynamischen Grenzwert bei fester Temperatur T

$$N \rightarrow \infty \quad V \rightarrow \infty \quad \text{mit} \quad N/V = \rho = \text{const.}$$

Somit

$$N = \frac{V}{\Lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{z}{1-z} = N \frac{1}{\Lambda^3 \rho} g_{3/2}(z) + \frac{z}{1-z} = N' + N_0$$

Beachte: damit aber die $\langle n_i \rangle_g > 0$, muß $\mu \leq \epsilon_0 = 0$ und somit $z \leq 1$ sein (n_i sind Besetzungszahlen, ϵ_0 ist das tiefste Energieniveau – vgl. Abschnitt 5.3)

Weiters: die Funktionen $g_{3/2}(z)$ und $g_{5/2}(z)$ sind für $0 \leq z \leq 1$ 'brav' mit $g_{3/2}(1) \sim 2.612$ und $g_{5/2}(1) \sim 1.342$

Diskussion der Beiträge zu N

- $N' = N \frac{1}{\Lambda^3 \rho} g_{3/2}(z)$ beschränkt, da $g_{3/2}(z)$ für $0 \leq z \leq 1$ beschränkt
- $N_0 = \frac{z}{1-z}$ divergiert bei $z = 1$

Also:

- (i) Wenn $\Lambda^3 \rho \leq g_{3/2}(1) = 2.612$, dann ist der Beitrag $\frac{z}{1-z}$ vernachlässigbar wenn $N \rightarrow \infty$ und $V \rightarrow \infty$

Daher: $N_0 = 0$ und alle N Teilchen sind in angeregten Zuständen ($\epsilon > 0$) untergebracht, d.h. $N' = N$

Weiters: z ist Lösung von

$$\frac{N}{V} = \rho = \frac{1}{\Lambda^3} g_{3/2}(z)$$

- (ii) Wenn $\Lambda^3 \rho > g_{3/2}(1) = 2.612$, dann reichen die angeregten Zustände nicht mehr aus, um alle Teilchen aufzunehmen

N_0 ist dann **makroskopisch groß** $\Rightarrow z \sim 1$

Aus der Bestimmungsgleichung von N folgt dann

$$N = N \frac{1}{\Lambda^3 \rho} g_{3/2}(z \sim 1) + \underbrace{\frac{z}{1-z}}_{N_0}$$

$$N_0 = N \left(1 - \frac{1}{\Lambda^3 \rho} g_{3/2}(1) \right) \sim N \left(1 - CT^{3/2} \right)$$

da $\Lambda \sim T^{-1/2}$

Zusammenfassend:

Der **Übergang** zwischen den Situationen (i) und (ii) erfolgt bei

$$\Lambda^3 \rho = g_{3/2}(1) = 2.612$$

bzw.

$$k_B T_c(\rho) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \left(\frac{\rho}{2.612} \right)^{2/3}$$

$$(i) \quad T > T_c: N = N' \text{ und } N_0 = 0$$

$$(ii) \quad T < T_c: N_0 = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right] \text{ und } N' = N - N_0$$

Thermodynamische Eigenschaften

$$P = \frac{k_B T}{\Lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{1}{V} k_B T \ln(1 - z)$$

$$(i) \quad T > T_c$$

$$P \sim \frac{k_B T}{\Lambda^3} g_{5/2}(z) \quad \text{mit } z \text{ aus: } \rho = \frac{1}{\Lambda^3} g_{3/2}(z)$$

$$(ii) \quad T < T_c \quad (z \sim 1)$$

$$P = \frac{k_B T}{\Lambda^3} \underbrace{g_{5/2}(z=1)}_{1.342} - \lim_{V \rightarrow \infty; z \rightarrow 1} \frac{1}{V} k_B T \ln(1 - z)$$

da (ohne Beweis) $\lim_{V \rightarrow \infty} z \sim 1 - \frac{1}{V}$, verhält sich der zweite Term wie $\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln V = 0$, somit gilt **unabhängig vom Volumen**

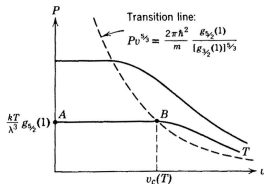
$$P = 1.342 \frac{k_B T}{\Lambda^3}$$

Aus der Bedingung $\Lambda^3 \rho = g_{3/2}(1) = 2.612$ folgt weiters

$$V_c = \frac{N\Lambda^3}{2.612}$$

(P, V)-Phasendiagramm

(i) $V > V_c$:



$$P = \frac{k_B T}{\Lambda^3} g_{5/2}(z)$$

$$\sim \frac{k_B T}{\Lambda^3} \left(z + \frac{z^2}{2^{5/3}} + \dots \right)$$

(der erste Term entspricht dem idealen Gas)

(ii) $V < V_c$: $P = \text{const.}$

Grenzkurve:

$$\left. \begin{aligned} P &= \frac{k_B T}{\Lambda^3} g_{5/2}(1) \\ V_c &= N\Lambda^3 \frac{1}{g_{3/2}(1)} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \dots \Rightarrow P V_c^{5/3} = \frac{h^2}{2m\pi} \frac{g_{5/2}(1)}{[g_{3/2}(1)]^{5/3}} N^{5/3}$$

spezifische Wärme, Wärmekapazität

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} \quad E = \frac{3}{2} V \frac{k_B T}{\Lambda^3} g_{5/2}(z)$$

wobei nur die angeregten Zustände beitragen

(i) $T > T_c$:

$$N = \frac{V}{\Lambda^3} g_{3/2}(z)$$

somit

$$E = \frac{3}{2} N k_B T \frac{g_{5/2}(T)}{g_{3/2}(T)} \Rightarrow \dots \Rightarrow C_V = N k_B \left[\frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \right]$$

(ii) $T < T_c$: hier ist $z = 1$, also temperaturunabhängig

$$C_V = \frac{3}{2} V g_{5/2}(z=1) k_B \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{T}{\Lambda^3} \right) = \frac{15}{4} k_B g_{5/2}(1) \frac{V}{\Lambda^3} \sim T^{3/2}$$

- $z \rightarrow 0$: klassischer Grenzfall

$$\frac{C_V}{Nk_B} \rightarrow \frac{3}{2}$$

- $T = T_c$ ($z \sim 1$):
dann divergiert $g_{1/2}(1)$, somit

$$\frac{C_V}{Nk_B} = \frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(z \sim 1)}{g_{3/2}(z \sim 1)} \sim 1.925$$

- $T < T_c$:

$$\frac{C_V}{Nk_B} \sim T^{3/2}$$

5.2 Photonen

Thermische Eigenschaften des Strahlungsfeldes (Photonengas)

- Betrachten elektromagnetisches Feld in einem evakuierten Hohlraum mit Volumen $V(= L^3)$
- Dieser wird auf eine einheitliche Temperatur T erhitzt; entspricht einem Temperaturbad
- Wände emittieren und absorbieren ständig elektromagnetische Strahlung (Photonen); daher:
 - im Gleichgewicht ist eine gewisse Menge an elektromagnetischer Strahlung (bzw. eine gewisse Zahl von Photonen) im Hohlraum vorhanden
 - es erfolgt laufend ein Energieaustausch zwischen der elektromagnetischen Strahlung und den Wänden

Bemerkungen

- Die Wechselwirkung zwischen Photonen ist vernachlässigbar:
 Streuquerschnitt $\sim 10^{-54} \text{ m}^2$;
 daraus kann man mittlere Stoßzeit τ abschätzen: $\tau \sim 10^{46} \rho \text{ sec m}^{-3}$
 zum Beispiel
 - $T \sim 300 \text{ K} \Rightarrow \tau \sim 10^{31} \text{ sec}$
 - $T \sim 10^7 \text{ K} \Rightarrow \tau \sim 10^{18} \text{ sec}$
- daher stellen Photonen ein **ideales** (also nicht-wechselwirkendes) **Quantengas** dar
- Die Zahl der Photonen ist **nicht** erhalten, bzw. nicht fixiert
 bei jeder endlichen Temperatur (also $T > 0$) können Photonen
 absorbiert und emittiert werden
 \Rightarrow chemisches Potential verliert seine Bedeutung; es wird in der Folge
 als $\mu = 0$ angenommen (bzw. $z = 1$)
- Zwei Spineinstellungen (=Polarisationen) sind möglich, $\pi = \pm 1$;
 entspricht links- bzw. rechtspolarisierter elektromagnetischer
 Strahlung \Rightarrow Entartungsfaktor $g = 2$

- Dispersionsrelation

$$\epsilon_{\mathbf{k},\pi} = \epsilon_{k,\pi} = \hbar ck = \hbar\omega_{k,\pi} = c|\mathbf{p}| \quad \text{bzw.} \quad \omega_{k,\pi} = ck$$

System beschrieben durch:

(a) **Hamilton-Operator \hat{H}**

$\hat{E}_{\mathbf{k},\pi}^{(1)}$ und $\hat{B}_{\mathbf{k},\pi}^{(1)}$ sind Operatoren der elektromagnetischen Felder (vgl. Ergänzungen zu Kapitel 5)

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k},\pi} \frac{ck}{2} \left[\left(\hat{E}_{\mathbf{k},\pi}^{(1)} \right)^2 + \left(\hat{B}_{\mathbf{k},\pi}^{(1)} \right)^2 \right] = \sum_{\mathbf{k},\pi} \hat{H}_{\mathbf{k},\pi}$$

\hat{H} als Summe von "Einteilchen"-Hamilton-Operatoren $\hat{H}_{\mathbf{k},\pi}$

Energieeigenwerte

$$E_{\mathbf{k},\pi} = \left(n_{\mathbf{k},\pi} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_{\mathbf{k},\pi}$$

wobei $n_{\mathbf{k},\pi} = 0, 1, 2, \dots$ die Besetzungszahl zum **Wellenvektor \mathbf{k}** und zur **Polarisation π** ist

(b) Besetzungszahloperator $\hat{N}_{\mathbf{k},\pi}$, $\hat{1}$ ist der Einheitsoperator

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k},\pi} \left(\hat{N}_{\mathbf{k},\pi} + \frac{1}{2} \hat{1} \right) \hbar \omega_{\mathbf{k},\pi}$$

$\hat{N}_{\mathbf{k},\pi}$ ist der Besetzungszahloperator zum Wellenvektor \mathbf{k} und zur Polarisation π

Thermodynamik

Berechnung über die "kanonische" Zustandssumme Z'

$$\begin{aligned} Z' &= \sum_{\{n_{\mathbf{k}}\}} \exp \left[-\beta \sum_{\mathbf{k},\pi} E_{\mathbf{k},\pi} \right] = \sum_{\{n_{\mathbf{k}}\}} \exp \left[-\beta \sum_{\mathbf{k},\pi} (n_{\mathbf{k},\pi} + 1/2) \hbar \omega_{\mathbf{k}} \right] \\ &= \prod_{\mathbf{k}} \left(\sum_{n_{\mathbf{k}}=0}^{\infty} \exp \left[-\beta (n_{\mathbf{k}} + 1/2) \hbar \omega_{\mathbf{k}} \right] \right)^2 \\ &= \prod_{\mathbf{k}} \left[\frac{\exp \left[-\beta \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2} \right]}{1 - \exp \left[-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}} \right]} \right]^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F' &= -k_B T \ln Z' = -k_B T \sum_{\mathbf{k}} 2 \ln \left[\exp \left[-\beta \hbar \frac{\omega_{\mathbf{k}}}{2} \right] (1 - \exp[-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}])^{-1} \right] \\
 &= 2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2} + 2 k_B T \sum_{\mathbf{k}} \ln (1 - \exp[-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}]) \\
 E' &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z' = 2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2} + 2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{\exp[\hbar \beta \omega_{\mathbf{k}}] - 1}
 \end{aligned}$$

Der Term $2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2}$ entspricht einer unendlich großer Nullpunktsenergie und wird im folgenden weggelassen ($E' \Rightarrow E$)

somit

$$E = 2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{\exp[\hbar \beta \omega_{\mathbf{k}}] - 1} = \sum_{\mathbf{k}, \pi} n_{\mathbf{k}, \pi} \epsilon_{\mathbf{k}}$$

wobei $n_{\mathbf{k}, \pi}$ die **Besetzungszahl** des Zustandes $\{\mathbf{k}, \pi\}$ ist

$$n_{\mathbf{k}, \pi} = (\exp[\hbar \beta \omega_{\mathbf{k}}] - 1)^{-1}$$

Daraus folgt die **mittlere Photonenzahl** N

$$N = \sum_{\mathbf{k}, \pi} (\exp[\hbar\beta\omega_{\mathbf{k}}] - 1)^{-1}$$

Kontinuumslimit:

ist L groß, dann ist bei periodischen Randbedingungen $\Delta k_{\alpha} = 2\pi \frac{\Delta n_{\alpha}}{L}$ ($\alpha = x, y, z$) klein; somit

$$\begin{aligned} E &= 2 \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{\exp[\hbar\beta\omega_{\mathbf{k}}] - 1} \sim 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{k} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{\exp[\hbar\beta\omega_{\mathbf{k}}] - 1} \\ &= 2 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \underbrace{\int_0^{\infty} k^2 dk \frac{\hbar ck}{\exp[\beta\hbar ck] - 1}}_{\frac{1}{\beta(\hbar c)^3} \underbrace{\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}}_{g_4(1) = \pi^4/15}} = \frac{\pi^2}{15} \frac{V}{(\hbar c)^3} \beta^{-4} \end{aligned}$$

kalorische Zustandsgleichung

$$E = \frac{\pi^2 k_B^4}{15(\hbar c)^3} VT^4 = aVT^4 \quad \text{Stefan – Boltzmann – Gesetz (1879!)}$$

$a = 7.567 \cdot 10^{-16} \text{Jm}^{-3}\text{K}^{-4}$ ist die **Strahlungskonstante**

$\sigma = ac/4 = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{Js}^{-1}\text{m}^{-2}\text{K}^{-4}$ ist die **Stefan-Boltzmann Konstante**

thermische Zustandsgleichung

(folgt aus $P = -(\partial F/\partial V)_T$ mit $V \Leftrightarrow k$)

$$P = \frac{1}{3}aT^4$$

woraus sich die $E = 3PV$ ergibt (\Leftrightarrow Dispersionsrelation !)

weilers (ohne Rechnung):

$$C_V = 4aVT^3 \quad S = \frac{4}{3}aVT^3$$

mittlere Teilchenzahl

$$\begin{aligned}
 N &= \sum_{\mathbf{k}, \pi} (\exp[\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}] - 1)^{-1} \sim 2 \cdot 4\pi \frac{V}{(2\pi)^3} \underbrace{\int_0^\infty k^2 dk \frac{1}{\exp[\beta \hbar ck] - 1}}_{\frac{1}{(\beta \hbar c)^3} \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1}}_{g_3(1)}} \\
 &= \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{k_B}{\hbar c} \right)^3 g_3(1) VT^3 \sim 0.244 \left(\frac{k_B}{\hbar c} \right)^3 VT^3
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E &\sim \frac{V}{\pi^2} \int_0^\infty k^2 dk \frac{\hbar ck}{\exp[\beta c \hbar k] - 1} = [\omega = ck; \omega = c2\pi/\lambda] = \\
 &= V \int_0^\infty e_\omega(\omega, T) d\omega = V \int_0^\infty e_\lambda(\lambda, T) d\lambda
 \end{aligned}$$

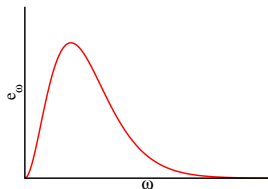
mit

$$e_{\omega}(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp[\beta \hbar \omega] - 1}$$

Planck (1900)

bzw.

$$e_{\lambda}(\lambda, T) = 8\pi hc \frac{\lambda^{-5}}{\exp[\beta hc/\lambda] - 1}$$

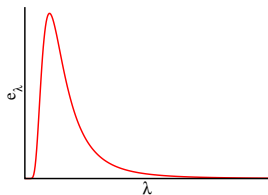


Jene Frequenz, bei der $e_{\omega}(\omega, T)$ maximal ist, ergibt sich aus

$$\frac{\partial}{\partial \omega} e_{\omega}(\omega, T) = 0$$

somit

$$\hbar \omega_{\max} \sim 2.821 k_B T$$



Verschiebungsgesetz von Wien (1893/1894)

Näherungen für $e_\omega(\omega, T)$ (bereits vor Planck bekannt)

- **Rayleigh-Jeans** (1900 - 1905)

$$\beta\hbar\omega \ll 1 \Rightarrow \exp[\beta\hbar\omega] - 1 \sim \beta\hbar\omega$$

somit

$$e_\omega(\omega, T) \sim \frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \omega^2$$

hergeleitet aus der klassischen Theorie der elektromagnetischen Wellen; $e_\omega(\omega, T)$ divergiert mit $\omega^2 \Rightarrow$ **Ultraviolett-Katastrophe**

- **Wien** (1896)

$$\beta\hbar\omega \gg 1 \Rightarrow \exp[\beta\hbar\omega] - 1 \sim \exp[\beta\hbar\omega]$$

somit

$$e_\omega(\omega, T) \sim \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \exp[-\beta\hbar\omega]$$

5.3 Phononen

Quantisierung der **Hamilton-Funktion** in **Normalkoordinaten**

(vgl. Ergänzungen zu Kapitel 5)

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{3N} \hat{H}_i \quad \text{mit Energieeigenwerten } E_i = \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i$$

Dieser **Hamilton-Operator** entspricht dem Operator eines Systems von $3N$ **unabhängigen (nicht-wechselwirkenden) Oszillatoren**

Somit:

- der Zustand des Systems ist durch den Satz $\{n_1, n_2, \dots, n_{3N}\}$ charakterisiert, wobei $n_i = 0, 1, 2, \dots$
- die Gesamtenergie des Zustands ist durch

$$E_{\{n_1, n_2, \dots, n_{3N}\}} = \sum_{i=1}^{3N} (n_i + 1/2) \hbar \omega_i$$

gegeben

Berechnung der Thermodynamik

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_{\{n_1, n_2, \dots, n_{3N}\}} \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^{3N} (n_i + 1/2) \hbar \omega_i \right] = \\
 &= \sum_{\{n_1, n_2, \dots, n_{3N}\}} \prod_{i=1}^{3N} \exp \left[-\beta (n_i + 1/2) \hbar \omega_i \right] \\
 &= \prod_{i=1}^{3N} \underbrace{\sum_{n_i=0}^{\infty} \exp \left[-\beta (n_i + 1/2) \hbar \omega_i \right]}_{\frac{\exp[-\beta \hbar \omega_i / 2]}{1 - \exp[-\beta \hbar \omega_i]}}
 \end{aligned}$$

$$\ln Z = \sum_{i=1}^{3N} \ln (\exp[-\beta \hbar \omega_i / 2]) - \sum_{i=1}^{3N} \ln (1 - \exp[-\beta \hbar \omega_i])$$

$$F = -k_B T \ln Z = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \hbar \omega_i + k_B T \sum_{i=1}^{3N} \ln (1 - \exp[-\beta \hbar \omega_i])$$

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \hbar \omega_i}_{E_0 \text{ (endlich)}} + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{\exp[\beta \hbar \omega_i] - 1}$$

Einführung der Zustandsdichte $g(\omega)$ [früher $\mathcal{D}(\omega)$]

$g(\omega)d\omega$ ist die Zahl der Normalmoden mit Frequenz aus $[\omega, \omega + d\omega]$ mit der Normierung

$$\int_0^{\infty} g(\omega) d\omega = 3N$$

weilers wird ein ω_{\max} eingeführt, wobei $g(\omega) = 0$ für $\omega > \omega_{\max}$ somit

$$E \sim E_0 + \int_0^{\infty} d\omega g(\omega) \frac{\hbar \omega}{\exp[\beta \hbar \omega] - 1}$$

mit

$$E_0 \sim \int_0^{\infty} d\omega g(\omega) \frac{1}{2} \hbar \omega$$

Somit ergibt sich für die Wärmekapazität

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_N = k_B \beta^2 \int_0^\infty d\omega g(\omega) \frac{\hbar^2 \omega^2 \exp[\beta \hbar \omega]}{(\exp[\beta \hbar \omega] - 1)^2}$$

Ist T groß, dann ist $\beta \hbar \omega \ll 1$ und somit $\exp[\beta \hbar \omega] \sim 1 + \beta \hbar \omega + \dots$; dann gilt

$$C_V = k_B \int_0^\infty d\omega g(\omega) = 3Nk_B \quad \text{Gesetz von Dulong - Petit (1819)}$$

Näherungen bzw. Annahmen für $g(\omega)$

(i) Einstein-Näherung

$$g_E(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E)$$

somit ist

$$E = 3N \frac{1}{2} \hbar \omega_E + 3N \hbar \omega_E \frac{1}{\exp[\beta \hbar \omega_E] - 1} = 3N \hbar \omega_E \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp[\beta \hbar \omega_E] - 1} \right)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_N = \dots = 3Nk_B (\beta \hbar \omega_E)^2 \frac{\exp[\beta \hbar \omega_E]}{(\exp[\beta \hbar \omega_E] - 1)^2}$$

für $k_B T \ll \hbar \omega_E$ gilt

$$C_V \sim 3Nk_B (\beta \hbar \omega_E)^2 \exp[-\beta \hbar \omega_E] \quad \text{bzw.} \quad \lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0$$

Experiment: anderes funktionales Verhalten wird beobachtet

(ii) Debye-Näherung

Annahmen:

- Phononen durch **Wellenvektor \mathbf{k}** aus dem **reziproken Gitter** und durch den **Polarisationsindex $p = 1, 2, 3$** charakterisiert
- $\omega_j \Rightarrow \omega_{\mathbf{k},p} = ck$, d.h. **nur akustische Moden (c_l, c_t)**
- alle Phononen mit $\omega_{\mathbf{k},p} \leq \omega_{\max} = \omega_D$ treten auf

dann ist

$$\begin{aligned}
 g_D(\omega) &= \sum_{\mathbf{k}, p} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}, p}) \\
 &\sim \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{k} [\delta(\omega - c_l k) + 2\delta(\omega - c_t k)] \\
 &= \frac{V}{8\pi^3} 4\pi \int_0^\infty k^2 dk [\delta(\omega - c_l k) + 2\delta(\omega - c_t k)] \\
 &= \frac{V}{2\pi^2} \omega^2 \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right)
 \end{aligned}$$

wegen

$$\int_0^{\omega_D} g_D(\omega) d\omega = 3N$$

folgt

$$\omega_D^3 = \frac{18N}{V} \pi^2 \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right)^{-1}$$

somit

$$g_D(\omega) = \begin{cases} 9N \frac{\omega^2}{\omega_D^3} & \omega \leq \omega_D \\ 0 & \omega > \omega_D \end{cases}$$

für die Energie E ergibt sich

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} \int_0^{\omega_D} d\omega \hbar \omega 9N \frac{\omega^2}{\omega_D^3} + \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\hbar \omega}{\exp[\beta \hbar \omega] - 1} 9N \frac{\omega^2}{\omega_D^3} \\ &= E_0 + \frac{9N (k_B T)^4}{(\hbar \omega_D)^3} \int_0^{\beta \hbar \omega_D} dx \frac{x^3}{\exp(x) - 1} \\ &= E_0 + 3Nk_B T D(\beta \hbar \omega_D) \end{aligned}$$

$$D(x) \equiv \frac{3}{x^3} \int_0^x dx' \frac{x'^3}{\exp(x') - 1} \text{ heißt Debye-Funktion } (x = \beta \hbar \omega_D)$$

Grenzwerte

- $k_B T \ll \hbar\omega_D$, d.h., $x \gg 1$; dann ist

$$D(x) \sim \frac{\pi^4}{5} x^{-3}$$

und weiters

$$E = E_0 + \frac{3}{5} \pi^4 N \frac{(k_B T)^4}{(\hbar\omega_D)^3}$$

$$C_V = \frac{12}{5} \pi^4 N \frac{k_B^4}{(\hbar\omega_D)^3} T^3$$

- $k_B T \gg \hbar\omega_D$, d.h., $x \ll 1$; dann ist

$$D(x) \sim 1$$

und weiters

$$E = E_0 + 3Nk_B T$$

$$C_V = 3Nk_B$$