

4. Ideale Systeme

4.1. (Maxwell-) Boltzmann - Gas

Klassisches ideales Gas

$$H(x) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \quad \text{keine Wechselwirkung}$$

mikrokanonisches Ensemble: Übungsblatt 3

jetzt: kanonisches Ensemble

Kasten L_x, L_y, L_z

$$\text{Zustände } (p_x, p_y, p_z) = \left(\frac{2\pi\hbar}{L_x} n_x, \frac{2\pi\hbar}{L_y} n_y, \frac{2\pi\hbar}{L_z} n_z \right), \quad n_\alpha \in \mathbb{Z}$$

$$\text{Zustandssumme } Z = \frac{1}{N!} \sum_{\{\vec{p}_i\}} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2 / 2m} =$$

Unterscheidbarkeit

$$= \frac{1}{N!} \left[\sum_{\vec{p}} e^{-\beta \vec{p}^2 / 2m} \right]^N = \frac{1}{N!} Z_1^N$$

$$Z_1 = \sum_{\vec{p}} e^{-\beta \vec{p}^2 / 2m} \underset{L_\alpha \rightarrow \infty}{=} V \int \frac{dp_x dp_y dp_z}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\beta \vec{p}^2 / 2m} = \frac{V}{\lambda_T^3}$$

$$\frac{1}{\lambda_T} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_x}{2\pi\hbar} e^{-\beta p_x^2 / 2m} = \frac{1}{2\pi\hbar} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}$$

$$\lambda_T = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}} \quad \text{thermische de Broglie - Wellenlänge}$$

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

$$\text{Freie Energie } F(T, V, N) = -k_B T \ln Z$$

Stirling - Formel ⁻⁴⁸⁻

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N \sim \left(\frac{N}{e}\right)^N$$

$$F = -k_B T N \ln \left(\frac{e}{\lambda_T^3} \frac{V}{N} \right)$$

Bemerkung: bei fester Dichte $\frac{V}{N}$ haben wir $F \propto N$ wie erwartet (extensive Größe).
Dafür war der Faktor $1/N!$ absolut wichtig!

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B N \ln \left(\frac{e}{\lambda_T^3} \frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} k_B N$$

$$\Rightarrow \boxed{U = F + TS = \frac{3}{2} N k_B T}$$

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

$$\Rightarrow \boxed{PV = N k_B T}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -k_B T \ln \left(\frac{e}{\lambda_T^3} \frac{V}{N} \right) + k_B T = -k_B T \ln \left(\frac{1}{\lambda_T^3} \frac{V}{N} \right)$$

Dieselbe Relationen wie im mikrokanonischen Ensemble
[mit $U=E$ mikrokanonisch $\rightarrow U = \langle E \rangle$ kanonisch]
Versagen der klassischen Physik bei großer Dichte!

$\frac{V}{N} \sim a^3$; a - Abstand zwischen Teilchen

Für $\frac{e^{5/2}}{\lambda_T^3} \frac{V}{N} < 1$, d.h. $a < \# \lambda_T$

bekommt man aus der klassischen Formel

$S < 0 \Rightarrow$ Versagen der klass. Physik

Beispiele $T \approx 100 \text{ K}$

- a) H_2 -Moleküle $\rightarrow \lambda_T \approx 1 \text{ \AA} \ll a$ Maxwell-Boltzmann OK
Schwerere Moleküle $\rightarrow \lambda_T$ noch kürzer \rightarrow noch besser für M-B
- b) Elektronen in einem Metall $\rightarrow \lambda_T \approx 70 \text{ \AA} \gg a$
 \Rightarrow Maxwell-Boltzmann gilt nicht

Maxwell-Boltzmann gas: Großkanonisches Ensemble

$$Z_G = \sum_N e^{\beta \mu N} Z_N \quad ; \quad Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N$$

↑ kanonisch

$$Z_G(T, V, \mu) = \sum_N \frac{e^{\beta \mu N}}{N!} Z_1^N = \exp(e^{\beta \mu} Z_1)$$

Großkanonisches Potential:

$$\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \ln Z_G = -k_B T e^{\beta \mu} Z_1$$

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = e^{\beta \mu} Z_1 = e^{\beta \mu} \frac{V}{\lambda_T^3}$$

$$Z_1 = \frac{V}{\lambda_T^3}$$

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

$$\Rightarrow \mu = -k_B T \ln \frac{V}{\lambda_T^3 N} \quad ; \quad \Omega = -k_B T N$$

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} = \left(\frac{5}{2} k_B - \frac{\mu}{T} \right) e^{\beta \mu} \frac{V}{\lambda_T^3} =$$

$$= \frac{5}{2} k_B N + k_B N \ln \frac{V}{N \lambda_T^3}$$

$$= - \frac{5}{2} \frac{\Omega}{T} - \frac{\mu N}{T}$$

$$\Rightarrow U = \Omega + TS + \mu N = - \frac{3}{2} \Omega = \frac{3}{2} k_B T N$$

$$P = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} = \frac{k_B T e^{\beta \mu}}{\lambda_T^3} = - \frac{\Omega}{V} = \frac{N k_B T}{V}$$

$$\Rightarrow PV = N k_B T$$

Äquivalent zur mikrokanonischen und kanonischen Beschreibung (jetzt mit $U = \langle E \rangle$ und $N = \langle N \rangle$)

Verallgemeinerung: Nichtwechselwirkende Teilchen in beliebigen Quantenzuständen

Verallgemeinerte Maxwell-Boltzmann-Statistik

$$\hat{H}(x_1, \dots, x_n) = \sum_{j=1}^N \hat{h}(x_j)$$

Hamilton-Operator
für N nichtwechselwirkende
Teilchen

$$x_j = \vec{r}_j \text{ oder } (\vec{r}_j, \sigma_j) \text{ oder ...}$$

Einteilchen-Eigenfunktionen:

$$\hat{h}(x) \phi_\lambda(x) = \epsilon_\lambda \phi_\lambda(x) \quad ; \quad \lambda - \text{Quantenzahl (z.B. } \vec{p} \text{)}$$

Produkt-Zustand von N Teilchen:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \phi_{\lambda_1}(x_1) \phi_{\lambda_2}(x_2) \dots \phi_{\lambda_n}(x_n) \quad ;$$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad ; \quad E = \sum_{j=1}^N \epsilon_{\lambda_j}$$

Zustandssumme für 1 Teilchen: $Z_1 = \sum_{\lambda} e^{-\beta \epsilon_\lambda}$

Zustandssumme für N unterscheidbaren Teilchen: $Z = Z_1^N$

Zustandssumme für N unterscheidbaren Teilchen:
(Maxwell-Boltzmann Gas)

kanonisch $Z = \frac{1}{N!} Z_1^N$

großkanonisch $Z_G = \sum_N \frac{e^{\beta \mu N}}{N!} Z_1^N = \exp(e^{\beta \mu} Z_1)$

Besetzungszahldarstellung

$$\begin{aligned} Z_G &= \exp(e^{\beta \mu} Z_1) = \exp\left(\sum_{\lambda} e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)}\right) = \prod_{\lambda} \exp(e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)}) \\ &= \prod_{\lambda} \sum_{n_\lambda} \frac{1}{n_\lambda!} e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)n_\lambda} \equiv \prod_{\lambda} Z_{\lambda} \end{aligned}$$

n_λ - Zahl der Teilchen
im Zustand λ ;

$$N = \sum_{\lambda} n_\lambda ;$$

$$E = \sum_{\lambda} n_\lambda \epsilon_\lambda$$

$$Z_G = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \frac{1}{n_1! n_2! \dots} e^{-\beta \sum_{\lambda} (\epsilon_\lambda - \mu) n_\lambda}$$

⇒ alternativ zu Summierung über mögliche Zustände jedes Teilchens λ_i ($i=1, 2, \dots$) kann man über Besetzungszahlen $n_\lambda = 0, 1, \dots$ aller möglichen Zustände summieren

$$Z_G = \prod_\lambda Z_\lambda ; \quad Z_\lambda = \exp(e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)}) = \sum_{n_\lambda} \frac{1}{n_\lambda!} e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu) n_\lambda}$$

Wahrscheinlichkeit, dass der Zustand λ mit n_λ Teilchen besetzt ist:

$$W_\lambda(n_\lambda) = \frac{1}{Z_\lambda} \frac{1}{n_\lambda!} e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu) n_\lambda}$$

⇒ Mittlere Besetzungszahl

$$\langle n_\lambda \rangle = \sum_{n_\lambda=0}^{\infty} n_\lambda W_\lambda(n_\lambda) = \frac{1}{Z_\lambda} \sum_{n_\lambda} n_\lambda \frac{1}{n_\lambda!} e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu) n_\lambda}$$

$$= \frac{1}{Z_\lambda} \frac{1}{\beta} \frac{\partial Z_\lambda}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_\lambda}{\partial \mu} = \boxed{e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)}}$$

Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Warum versagt Maxwell-Boltzmann-Statistik

Faktor $\frac{1}{N!}$ in M.-B

$N!$ Zustände, die für unterscheidbare Teilchen verschieden sind, für ununterscheidbare aber identisch:

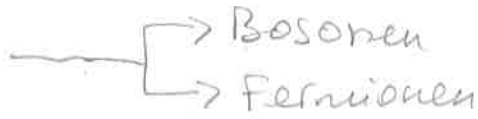
$$\Psi_{\lambda_1}(x_1) \Psi_{\lambda_2}(x_2) \sim \Psi_{\lambda_1}(x_2) \Psi_{\lambda_2}(x_1) \text{ usw}$$

Aber: $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda \rightarrow \Psi_\lambda(x_1) \Psi_\lambda(x_2)$ nur ein Zustand auch für unterscheidbare Teilchen

→ Faktor $\frac{1}{n_\lambda!}$ ist sinnlos!

4.2. Identische Teilchen in der Quantenstatistik

Unterscheidbare Teilchen in der Quantenmechanik



Permutationsoperatoren \hat{P} :

• Transposition $\hat{P}_{ik} \Psi(x_1 \dots x_i \dots x_k \dots) = \Psi(x_1 \dots x_k \dots x_i \dots)$

• allgemeine Permutation kann durch eine Zahl von Transpositionen aufgebaut werden

$$(-1)^{|P|} = \pm 1 \quad - \quad \begin{cases} \text{gerade} \\ \text{ungerade} \end{cases} \text{ Permutation } \hat{P}$$

(d.h., gerade/ungerade Anzahl $|P|$ von Transpositionen)

Postulat: Zustände, die sich nur durch Austausch identischer Teilchen unterscheiden sind äquivalent

\Rightarrow Zustände müssen Eigenzustände von \hat{P} sein

$\hat{P}_{ik}^2 = 1 \Rightarrow$ zwei mögliche Klassen von Zuständen:

i) symmetrische Zustände:

$\hat{P}_{ik} |\Psi_s\rangle = |\Psi_s\rangle \Rightarrow \hat{P} |\Psi_s\rangle = |\Psi_s\rangle$ für alle \hat{P}

Teilchen mit solchen Zustandsvektoren heißen Bosonen

ii) antisymmetrische Zustände

$\hat{P}_{ik} |\Psi_a\rangle = -|\Psi_a\rangle \Rightarrow \hat{P} |\Psi_a\rangle = (-1)^{|P|} |\Psi_a\rangle \rightarrow$ Fermionen

Struktur Vielteilchenzustände

Bosonen: $|\Psi_s\rangle = K_s \sum_{\hat{P}} \hat{P} |\Psi\rangle$

$|\Psi\rangle = \phi_{\lambda_1}(x_1) \phi_{\lambda_2}(x_2) \dots$
Produkt-Zustand

$\langle \Psi_s | \Psi_s \rangle = |K_s|^2 N! \prod_{\lambda} (n_{\lambda}!) \stackrel{!}{=} 1$

Beweis:
 $\hat{P}' |\Psi_s\rangle = K_s \sum_{\hat{P}} \hat{P}' \hat{P} |\Psi\rangle$
 $= \sum_{\hat{P}''} \hat{P}'' |\Psi\rangle = |\Psi_s\rangle$

$\Rightarrow K_s = \frac{1}{\sqrt{N! \prod_{\lambda} (n_{\lambda}!)}}$

Der Zustand $|\Psi_s\rangle$ ist vollständig durch die Angabe von Besetzungszahlen n_λ für alle Einteilchen-Zustände λ charakterisiert:

$$|\Psi_s\rangle = |n_1, n_2, n_3, \dots\rangle = |\{n_\lambda\}\rangle \equiv |n\rangle$$

mit $n_\lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ $N = \sum_\lambda n_\lambda$; $E = \sum_\lambda \epsilon_\lambda n_\lambda$

Fermionen:

$$|\Psi_a\rangle = K_a \sum_{\hat{P}} (-1)^{|\hat{P}|} \hat{P} |\Psi\rangle$$

Kann als Slater-Determinante geschrieben werden

↳ Beweis: $\hat{P}' |\Psi_a\rangle = K_a \sum_{\hat{P}} (-1)^{|\hat{P}|} \hat{P}' \hat{P} |\Psi\rangle$

$$K_a (-1)^{|\hat{P}'|} \sum_{\hat{P}''} (-1)^{|\hat{P}''|} \hat{P}'' |\Psi\rangle = (-1)^{|\hat{P}'|} |\Psi_a\rangle,$$

wobei $(-1)^{|\hat{P}''|} = (-1)^{|\hat{P}'\hat{P}|} = (-1)^{|\hat{P}'|} (-1)^{|\hat{P}|}$ ■

Wenn in Ψ ein Ein-Teilchen-Zustand mehr als einmal vorkommt, gilt bei Vertauschen dieser beiden Teilchen

$$|\Psi_a\rangle = \hat{P} |\Psi_a\rangle = -|\Psi_a\rangle$$

⇒ nur $n_\lambda = 0$ oder 1 möglich

Normierung: $K_a = \frac{1}{\sqrt{N!}}$

Der Zustand ist wieder durch die Angabe der Besetzungszahlen n_λ bestimmt

$$|\Psi_A\rangle = |n_1, n_2, \dots\rangle = |\{n_\lambda\}\rangle \equiv |n\rangle; \quad n_\lambda = 0, 1$$

$$N = \sum_\lambda n_\lambda; \quad E = \sum_\lambda \epsilon_\lambda n_\lambda$$

Zustandssumme

Bosonen: Zustände $|\{n_\lambda\}\rangle$; $n_\lambda = 0, 1, 2, \dots$

$$N = \sum_\lambda n_\lambda; \quad E = \sum_\lambda \epsilon_\lambda n_\lambda$$

$$Z_G = \sum_{\text{Zust.}} e^{-\beta(E - \mu N)} = \sum_{|\{n_\lambda\}\rangle} e^{-\beta \sum_\lambda n_\lambda (\epsilon_\lambda - \mu)}$$

$$= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots e^{-\beta \sum_\lambda n_\lambda (\epsilon_\lambda - \mu)}$$

$$= \prod_\lambda Z_\lambda; \quad Z_\lambda = \sum_{n_\lambda=0}^{\infty} e^{-\beta n_\lambda (\epsilon_\lambda - \mu)} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)}}$$

Bose - Einstein - Statistik

→ Wahrscheinlichkeit, dass Zustand λ mit n_λ Teilchen besetzt ist:

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

Mittlere Besetzungszahl:

$$\langle n_\lambda \rangle = \sum_{n_\lambda} W_\lambda(n_\lambda) n_\lambda = \sum_{n_\lambda} n_\lambda e^{-\beta n_\lambda (\epsilon_\lambda - \mu)} \underbrace{(1 - e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)})}_{1/Z_\lambda} =$$

$$= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_\lambda = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} - 1}$$

$$n_B(\epsilon_\lambda) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} - 1} \quad \text{Bose - Funktion}$$

Fermionen: Zustände $|\{n_\lambda\}\rangle$; $n_\lambda = 0, 1$

$$N = \sum_\lambda n_\lambda; \quad E = \sum_\lambda \epsilon_\lambda n_\lambda$$

$$Z_G = \sum_{\text{Zust.}} e^{-\beta(E - \mu N)} = \sum_{\{n_\lambda\}} e^{-\beta \sum_\lambda n_\lambda (\epsilon_\lambda - \mu)}$$

$$= \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \dots e^{-\beta \sum_{\lambda} n_{\lambda} (\epsilon_{\lambda} - \mu)} = \prod_{\lambda} Z_{\lambda}$$

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

Fermi-Dirac-Statistik

Wahrscheinlichkeit, dass Zustand λ mit n_{λ} Teilchen besetzt ist:

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

Mittlere Besetzungszahl

$$\langle n_{\lambda} \rangle = \sum_{n_{\lambda}=0}^1 W_{\lambda}(n_{\lambda}) n_{\lambda} = W_{\lambda}(1) = \frac{1}{e^{\beta (\epsilon_{\lambda} - \mu)} + 1}$$

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

Fermi-Funktion

Zusammenfassung:

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

$$\langle n_{\lambda} \rangle = \begin{cases} n_B(\epsilon_{\lambda}) = \frac{1}{e^{\beta (\epsilon_{\lambda} - \mu)} - 1} & \text{Bose-Einstein} \\ n_F(\epsilon_{\lambda}) = \frac{1}{e^{\beta (\epsilon_{\lambda} - \mu)} + 1} & \text{Fermi-Dirac} \\ n_{MB}(\epsilon_{\lambda}) = e^{-\beta (\epsilon_{\lambda} - \mu)} & \text{Maxwell-Boltzmann} \end{cases}$$

Für kleine $\langle n_{\lambda} \rangle$, d.h. $e^{-\beta (\epsilon_{\lambda} - \mu)} \ll 1$ stimmen alle drei Verteilungen überein (kleine Dichte \rightarrow klassisches Limit)

-56-

4.3. Ideales Bose - Gas

Allgemeine Thermodyn. Relationen

$$N = \sum_{\lambda} n_{\lambda}, \quad E = \sum_{\lambda} n_{\lambda} \epsilon_{\lambda}, \quad n_{\lambda} = 0, 1, 2, \dots$$

$$Z_G(T, V, \mu) = \prod_{\lambda} z_{\lambda}; \quad z_{\lambda} = \sum_{n_{\lambda}=0}^{\infty} e^{-\beta n_{\lambda} (\epsilon_{\lambda} - \mu)} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)}}$$

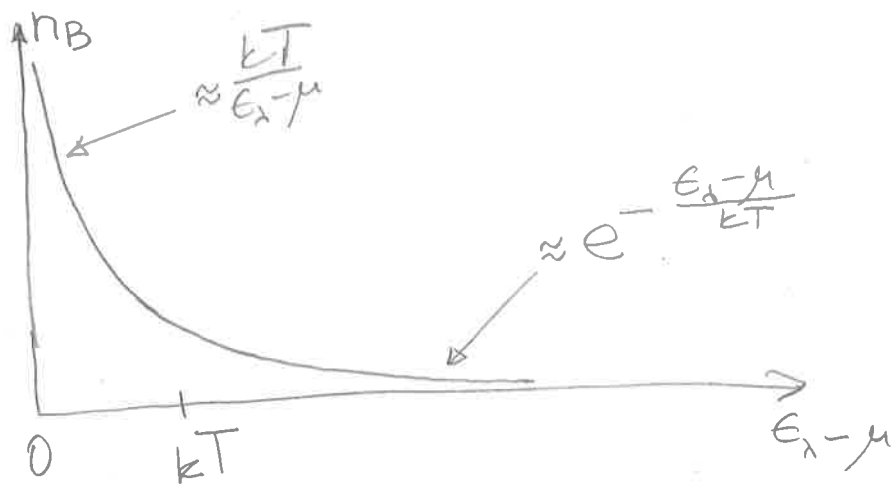
$$\Rightarrow Z_G = \prod_{\lambda} \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)}}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Omega(T, V, \mu) &= -k_B T \ln Z_G(T, V, \mu) \\ &= k_B T \sum_{\lambda} \ln [1 - e^{-\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)}] \end{aligned}$$

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \sum_{\lambda} \langle n_{\lambda} \rangle;$$

$$\langle n_{\lambda} \rangle = n_B(\epsilon_{\lambda}) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)} - 1}$$

Bose -
Funktion



$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} = -k_B \sum_{\lambda} \left[\underbrace{\ln(1 - e^{-\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)})}_{-\ln(1 + \langle n_{\lambda} \rangle)} - \underbrace{\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)}_{\ln \frac{1 + \langle n_{\lambda} \rangle}{\langle n_{\lambda} \rangle}} \underbrace{\frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)} - 1}}_{\langle n_{\lambda} \rangle} \right] \\ &= -k_B \sum_{\lambda} \left[\langle n_{\lambda} \rangle \ln \langle n_{\lambda} \rangle - (1 + \langle n_{\lambda} \rangle) \ln(1 + \langle n_{\lambda} \rangle) \right] \end{aligned}$$

$$U = \Omega + TS + \mu N = \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} \langle n_{\lambda} \rangle$$

Folgt aus $U = \langle E \rangle$.
Kann natürlich aus
 $\Omega(T, V, \mu)$, $S(T, V, \mu)$,
 $N(T, V, \mu)$ erhalten
werden.

Die weitere Auswertung dieser Größen erfordert
Kenntnis des Spektrums von Energien ϵ_{λ}

Nichtrelativistisches ideales Bose-Gas

Gasteilchen, Impuls \vec{p} , Energie $\epsilon_{\vec{p}} = \vec{p}^2/2m$

Kasten L_x, L_y, L_z ; $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z) = \left(\frac{2\pi\hbar}{L_x} n_x, \frac{2\pi\hbar}{L_y} n_y, \frac{2\pi\hbar}{L_z} n_z \right)$
 $n_{x,y,z} \in \mathbb{Z}$

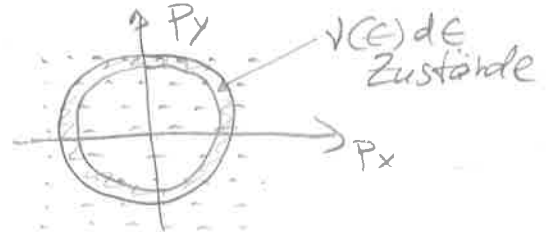
$$\Rightarrow \Omega(T, V, \mu) = kT \sum_{\vec{p}} \ln \left[1 - e^{-(\epsilon_{\vec{p}} - \mu)/k_B T} \right]$$

Sinnvolle Werte des chem. Potentials μ : $-\infty < \mu \leq 0$
(sonst Divergenz in Ω , negative Werte von $\langle n_{\lambda} \rangle$)

$$\sum_{\vec{p}} \rightarrow V \int \frac{d^3 \vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \rightarrow V \int d\epsilon \nu(\epsilon)$$

\uparrow Zustandsdichte

$$\nu(\epsilon) = \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{p}})$$



$$\epsilon_{\vec{p}} = \vec{p}^2/2m, \quad 3D$$

$$\Rightarrow \nu(\epsilon) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{d}{d\epsilon} \frac{4}{3} \pi p^3 \Big|_{p=\sqrt{2m\epsilon}}$$

$$= \frac{m^{3/2} \epsilon^{1/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3}$$

Fugazität $z = e^{\beta\mu}$; $0 \leq z \leq 1$

$$\Rightarrow \Omega(T, V, \mu) = \underbrace{k_B T \ln(1-z)} + k_B T V \int d\epsilon v(\epsilon) \ln(1 - ze^{-\beta\epsilon})$$

Beitrag von $\epsilon_p = 0$,
muss separat behandelt werden!

Bemerkung: wir betrachten spinlose Teilchen. Für Teilchen mit Spin s hat man $\lambda = (\vec{p}, \sigma)$ mit $\sigma = -s, \dots, +s$
 \Rightarrow zusätzlicher Faktor $2s+1$ in Ω

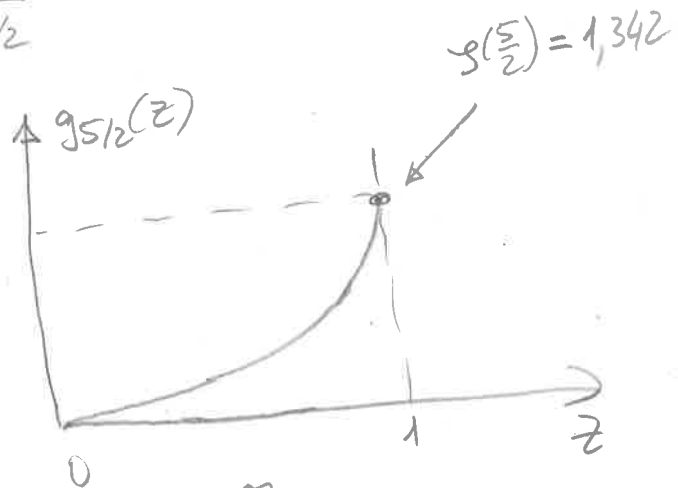
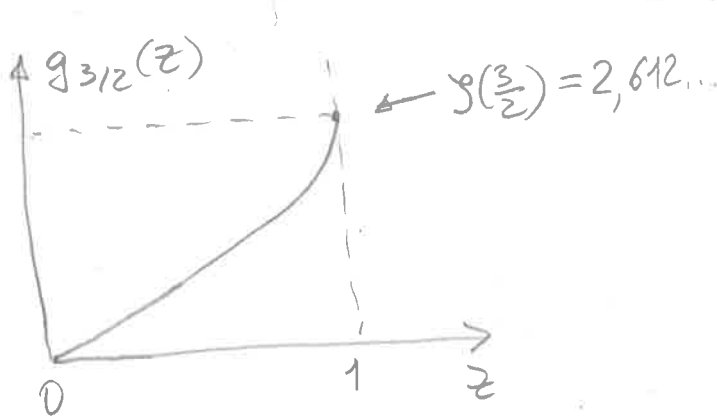
$$\Rightarrow \Omega(T, V, \mu) = k_B T \ln(1-z) - k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z)$$

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

$$\lambda_T = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}} \text{ - thermische de Broglie - Wellenlänge}$$

$$\langle N \rangle = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T, V} = \frac{z}{1-z} + \frac{V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z) \quad \begin{matrix} n_B(0) \\ \int_0^\infty d\epsilon v(\epsilon) n_B(\epsilon) \end{matrix}$$

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



$$U = \Omega + TS + \mu N = \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} n_B(\epsilon_{\lambda}) \rightarrow \int_0^\infty d\epsilon v(\epsilon) \epsilon n_B(\epsilon)$$

$$\Rightarrow U(T, V, \mu) = \frac{3}{2} k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) \quad \text{kein Beitrag von } \epsilon_p = 0$$

Diese Formel kann natürlich auch aus $\Omega(T, V, \mu)$, $N(T, V, \mu)$ und $S = -(\partial \Omega / \partial T)_{V, \mu}$ erhalten werden

Hohe Temperaturen: $-\mu \gg kT$, oder äquivalent,
 $n \lambda_T^3 \ll 1$

Besetzungszahl

$$\langle n_\alpha \rangle = n_B(\epsilon_\alpha) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\alpha - \mu)} - 1} \rightarrow e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)}$$

Boltzmann-Gas

$\int d\epsilon \nu(\epsilon) n_B(\epsilon) = n \Rightarrow$
 chemisches Potential

$$\mu(T) \approx 3k_B T \ln \frac{\lambda_T}{a_0} ; \quad a_0 = n^{-1/3} \text{ - mittlerer Teilchenabstand}$$

$$\lambda_T \ll a_0$$

Zustand $\epsilon_p = 0$ spielt in diesem Regime keine Rolle

$$\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) \quad \left| \quad N(T, V, \mu) = \frac{V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z) \right.$$

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

$\Omega = -PV$ (allgemeine Thermod. Relation)

$$\Rightarrow \boxed{PV = \frac{2}{3} U} \quad \text{exakt}$$

$$g_{3/2}(z), g_{5/2}(z) \approx z \quad \text{für } z \ll 1 \quad (z = e^{\beta\mu})$$

$$\rightarrow \Omega \approx -k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} z ; \quad U \approx \frac{3}{2} k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} z$$

$$N \approx \frac{V}{\lambda_T^3} z$$

$$\Rightarrow PV = -\Omega \approx k_B T N ; \quad U \approx \frac{3}{2} k_B T N$$

ideales klassisches Gas

Hohe Temperaturen: Korrektur zum klassischen idealen Gas

Entwicklung von $g_{3/2}(z)$ und $g_{5/2}(z)$ in $z \ll 1$:

$$g_{3/2}(z) \approx z + \frac{z^2}{2^{3/2}}; \quad g_{5/2}(z) \approx z + \frac{z^2}{2^{5/2}}$$

$$\Rightarrow \Omega = -PV = -\frac{2}{3}U \approx -k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} \left(z + \frac{z^2}{2^{5/2}} \right)$$

$$N \approx \frac{V}{\lambda_T^3} \left(z + \frac{z^2}{2^{3/2}} \right)$$

$$\Rightarrow z = \lambda_T^3 n \left(1 - \frac{1}{2^{3/2}} \lambda_T^3 n + \dots \right)$$

$$PV = N k_B T \left(1 - \frac{1}{2^{5/2}} \lambda_T^3 n + \dots \right)$$

Virialentwicklung

Die Korrekturen hier werden nur durch die Bose-Statistik verursacht. Wechselwirkungseffekte \rightarrow ähnliche Abweichungen (kommen später).

Bose-Statistik \rightarrow Reduzierung des Drucks

\rightarrow effektive Anziehung

4.4. Bose-Einstein-Kondensation

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

$\langle N_0 \rangle = \frac{z}{1-z} = n_B(\epsilon=0)$ - Teilchenzahl im Grundzustand ($\vec{p}=0$)

$g_{3/2}(z) < g_{3/2}(1) = \zeta(3/2)$

Wenn n groß genug wird (oder, äquivalent, T klein genug), reicht der zweite Term nicht mehr aus \rightarrow makroskopische Besetzung des Grundzustands.

$$n_c = \frac{1}{\lambda_T^3} g_{3/2}(1) = \frac{1}{\lambda_T^3} g_{3/2}(1)$$

oder äquivalent $T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{m k_B} \left[\frac{n}{g_{3/2}(1)} \right]^{2/3}$

$n < n_c$ ($\Leftrightarrow T > T_c$): normales Gas

$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{N_0}{V} = 0$ - keine makroskopische Besetzung, Grundzustand spielt keine besondere Rolle

$\lim_{V \rightarrow \infty} z < 1$; $\lim_{V \rightarrow \infty} \mu < 0$

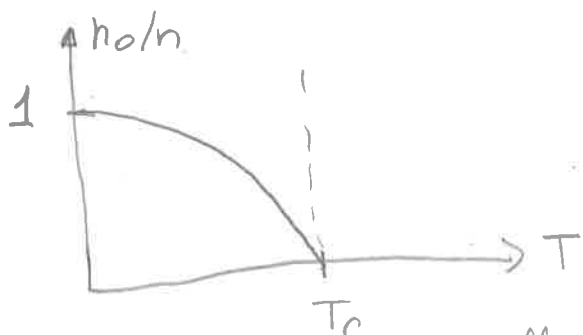
$$n \equiv \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{1}{\lambda_T^3} g_{3/2}(z)$$

$n > n_c$ ($\Leftrightarrow T < T_c$): Bose-Einstein-Kondensation

$\lim_{V \rightarrow \infty} z = 1$; $\lim_{V \rightarrow \infty} \mu = 0$

$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\langle N_0 \rangle}{V} \equiv n_0 = n - n_c = n - \frac{g_{3/2}(1)}{\lambda_T^3}$ - makroskopische Besetzung des Grundzustands

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



Phasenübergang;
 n_0 - Ordnungsparameter;
 T_c - Übergangstemperatur
He⁴ : $T_c \approx 2,18$ K

1995 Cornell, Ketterle, Wieman : BE-Kondensation an Rb-Atomen bei $T \sim 10^{-7}$ K ; Nobelpreis 2001

Thermodynamische Eigenschaften (für $V \rightarrow \infty$)
oberhalb und unterhalb des Übergangs

Druck :
$$P = - \frac{\Omega(T, V, \mu)}{V} = \begin{cases} \frac{k_B T}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) & (T \geq T_c) \\ \frac{k_B T}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) & (T \leq T_c) \end{cases}$$

~ Kondensat

Bemerkung : Grundzustandsbeitrag zu Ω : $k_B T \ln(1-z)$
gibt keinen Beitrag zu P (im thermodyn. Limes) auch unterhalb des Übergangs, weil

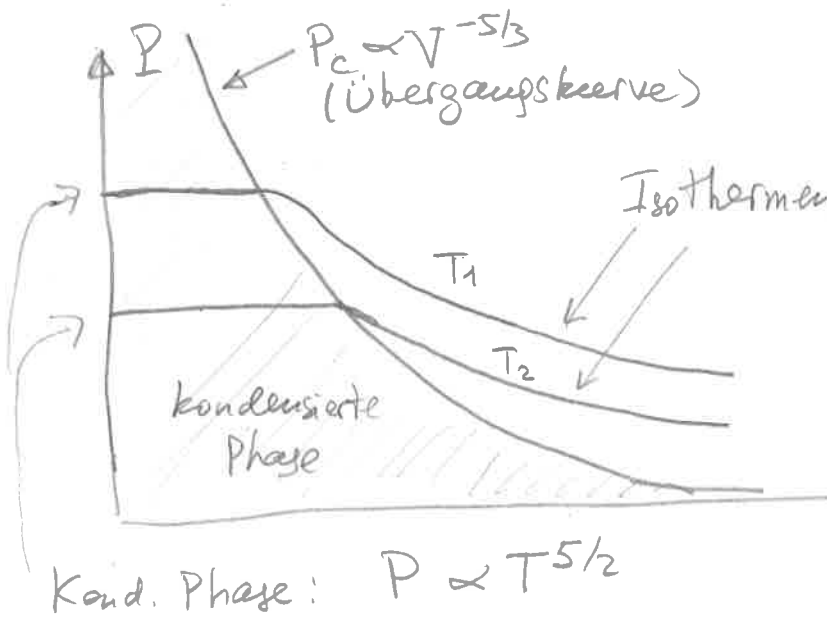
$$\langle N_0 \rangle = \frac{z}{1-z} \xrightarrow{T < T_c} 1-z \approx \frac{1}{\langle N_0 \rangle} \propto \frac{1}{V}$$

$$\Rightarrow \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln(1-z) \propto \frac{\ln V}{V} \Big|_{V \rightarrow \infty} = 0$$

Der Übergang erfolgt bei

$$P = P_c = \frac{k_B T_c}{\lambda_{T_c}^3} g_{5/2}(1) \quad ; \quad T_c = T_c(n)$$

$$\Rightarrow P_c = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \frac{g_{5/2}(1)}{[g_{3/2}(1)]^{5/3}} n^{5/3} \propto V^{-5/3} \quad (\text{bei fester } N)$$

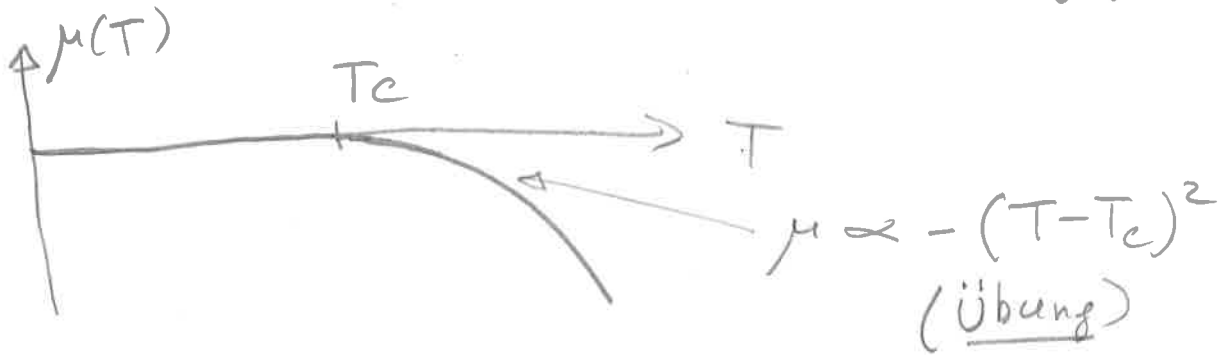


Der Druck ist unabhängig von V (bei gegebener T) in der kondens. Phase!
Physikalischer Grund: Teilchen im Kondensat haben $\vec{p} = 0$
 \Rightarrow keine Beitrag zum Druck

Chemisches Potential

$T < T_c \rightarrow \mu = 0$

$T > T_c \rightarrow n = \frac{g_{3/2}(z)}{\lambda_T^3} \rightarrow \mu = \mu(T)$
(bei gegebener n)



Entropie

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

$T > T_c$: $S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu} = \frac{5}{2} k_B \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z) - k_B N \underbrace{\ln z}_{= \beta \mu}$

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

$T < T_c$: $S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu} = \frac{5}{2} k_B \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) \propto T^{3/2}$

← nur der Beitrag $\propto V$

Wir haben hier berücksichtigt, daß $-\beta \mu = -\ln z \approx 1-z \propto \frac{1}{V}$
(bei $T < T_c$)

→ Kondensat trägt nicht bei zum $\lim_{V \rightarrow \infty} S/V$

$S \propto T^{3/2} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$

in Übereinstimmung mit dem 3. Hauptsatz

Wärmekapazität

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = T \left(\frac{\partial S'(T, V, \mu(T, V, N))}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$T < T_c$: $\mu = 0$; $S = \frac{5}{2} k_B \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) \propto T^{3/2}$

$$\Rightarrow C_V = \frac{3}{2} S = \frac{15}{4} k_B \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(1) = \frac{15}{4} N k_B \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

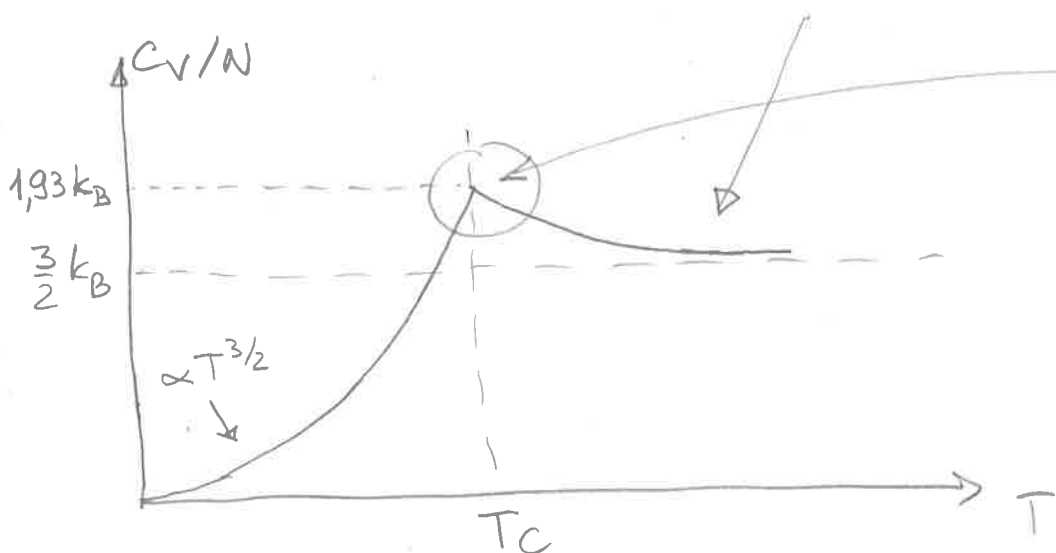
$T > T_c$: $U(T, V, \mu) = \frac{3}{2} k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} g_{5/2}(z)$

$\mu = \mu(n, T)$ - keinen geschlossenen anal. Ausdruck

$T \gg T_c$: $U \approx \frac{3}{2} N k_B T \left(1 - \frac{1}{2^{5/2}} \lambda_T^3 h \right)$

$$= \frac{3}{2} N k_B T \left[1 - \frac{g_{3/2}(1)}{2^{5/2}} \left(\frac{T_c}{T} \right)^{3/2} \right]$$

$$\Rightarrow C_V \approx \frac{3}{2} N k_B \left[1 + \frac{g_{3/2}(1)}{2^{7/2}} \left(\frac{T_c}{T} \right)^{3/2} \right]$$



Bei $T = T_c$ hat C_V einen Knick, d.h. $\frac{\partial C_V}{\partial T}$ hat einen Sprung, wegen des Sprungs in $\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}$

Bemerkungen:

1. Bose-Kondensation wird durch makroskopische Wellenfunktion des Kondensats beschrieben

$$\psi = |\psi| e^{i\theta}$$

Zustand mit räumlich variierender Phase $\theta(\vec{r})$ beschreibt dissipationfreie Teilchenströme.

Supraström
$$j_s = \left(\psi^* \frac{-i\hbar \vec{\nabla}}{m} \psi + h.c. \right) \propto \vec{\nabla} \theta$$

→ Suprafluidität, Zusammenhang mit Supraleitung in Metallen
 (z.B. flüssiges ^4He mit $T_c \approx 2,17\text{K}$)

2. Das Modell des Bose-Gases ist für beliebig kleine anziehende Wechselwirkung instabil gegen räumlichen Kollaps. Mit einer abstoßenden Wechselwirkung (wie z.B. in ^4He) bleibt der Übergang zur kondensierten Phase, das kritische Verhalten am Übergang wird aber modifiziert

3. Auftreten von Bose-Kondensation ist mit der Tatsache verbunden, dass das Integral für Teilchenzahl (außer Kondensat) $\int_0^\infty d\epsilon \nu(\epsilon) n_B(\epsilon) \Big|_{\mu=0} = \int_0^\infty d\epsilon \nu(\epsilon) \frac{1}{e^{\epsilon/kT} - 1}$

konvergiert (und bei $T \rightarrow 0$ verschwindet). Das passiert, weil $\nu(\epsilon) \propto \epsilon^{1/2} \xrightarrow{\epsilon \rightarrow 0} 0$ in 3D. Für 2D und 1D divergiert das Integral:

2D: $\nu(\epsilon) \sim \text{const} \Rightarrow \frac{\langle N \rangle}{V} \Big|_{\text{norm.}} = \int_0^\infty d\epsilon \nu(\epsilon) \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} - 1} \xrightarrow{\mu \rightarrow 0} \sim \ln \frac{1}{|\mu|}$

1D: $\nu(\epsilon) \sim \epsilon^{1/2} \Rightarrow \dots \sim \frac{1}{\sqrt{|\mu|}}$

⇒ keine Bose-Kondensation in 1D und 2D

4.5. Hohlraumstrahlung

Systeme harmonischer Oszillatoren können als nichtwechselwirkende Bose-Systeme der Oszillatorquanten (als Teilchen interpretiert) betrachtet werden

Materie-Bosonen (Atome usw.)

Einteilchenzustand λ
Besetzungszahl n_λ

$$E = \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} n_{\lambda}$$

Oszillator

Eigenschwingung λ
Anregungszahl n_λ
(Zahl der Quanta)

$$E = \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda} (n_{\lambda} + \frac{1}{2})$$

$\omega_{\lambda} > 0$

↑
konstanter Beitrag,
kann hier ignoriert
werden

Unterschied: Zahl der Oszillatorquanta ist nicht erhalten \rightarrow keinen entsprechenden Lagrange-Multiplikator $\rightarrow \mu = 0$:

$$\mu \leq \epsilon_{\min}; \epsilon_{\min} = \min\{\epsilon_{\lambda}\}$$

$$\mu = 0$$

- Beispiele:
1. Quantisiertes el/mag Feld: Photonen (Hohlraumstrahlung)
 2. Quantisierte Gitterschwingungen im Festkörper: Phononen

Photonen

Maxwellgleichungen \rightarrow Lösungen aufgebaut aus ebenen Wellen:

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

Zwei transversale Polarisationsrichtungen: $\sigma = 1, 2 (+, -)$

Für festes \vec{k} beschreibt die Wellengleichung einen harmonischen Oszillator

$$\left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \nabla^2 \right) \vec{E}(\vec{r}, t) = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \omega_k^2 \right) E_{\vec{k}}(t) = 0$$

mit Frequenz $\omega_k = c/|\vec{k}|$

Quantisierung: $E_k = \hbar \omega_k = c/|\vec{p}|$; $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ - Impuls

→ Photonen

⇒ El/mag Strahlungsfeld ist aufgebaut aus unabhängigen linearen Oszillatoren mit Quantenzahl $\lambda = (\vec{k}, \sigma)$ und Energie $E_{\lambda} = E_k = \hbar \omega_k = \hbar c/|\vec{k}|$.

Jeder dieser Oszillatoren kann mit $n_{\vec{k}, \sigma} = 0, 1, 2, \dots$ Quanten besetzt werden

Hohlraumstrahlung



Die Atome in den Wänden haben die Temperatur T .

Sie emittieren und absorbieren Photonen.

Im thermischen Gleichgewicht hat auch das Strahlungsfeld diese Temperatur

Zustandssumme:

$$Z_G = \sum_{\{n_{\vec{k}, \sigma}\}} e^{-\beta E(\{n_{\vec{k}, \sigma}\})} \stackrel{E = \sum_{\vec{k}, \sigma} \hbar \omega_k n_{\vec{k}, \sigma}}{=} \prod_{\vec{k}, \sigma} \sum_{n_{\vec{k}, \sigma}=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_k n_{\vec{k}, \sigma}} =$$

$$= \prod_{\vec{k}, \sigma} Z_{k\sigma} = \prod_{\vec{k}, \sigma} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_k}}$$

$$\Omega(T, V, \mu=0) = -k_B T \ln Z_G(T, V, \mu=0) =$$

$$= k_B T \sum_{\vec{k}, \sigma} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_k}) = V k_B T \int_0^\infty d\omega \nu(\omega) \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega})$$

$$3D, \omega = ck = \frac{c}{\hbar} p \Rightarrow \boxed{\nu(\omega) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, \sigma} \delta(\omega - \omega_k)}$$

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

Zustandsdichte (mit Summation über Polarisationen)

$$\Rightarrow \boxed{\Omega = V k_B T \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) = -V \frac{\pi^2 (k_B T)^4}{45 (hc)^3}}$$

Wir haben hier verwendet:

$$\int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - e^{-x}) = -2 \zeta(4) = -\frac{\pi^4}{45}$$

• Entropie $S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_V = -4 \frac{\Omega}{T}$

• innere Energie $U = \Omega + TS = -3\Omega = -V \frac{\pi^2 (k_B T)^4}{15 (hc)^3}$

• Wärmekapazität $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = k_B V \frac{4\pi^2 (k_B T)^3}{15 (hc)^3}$

• Strahlungsdruck

$$P = -\frac{\Omega}{V} = \frac{\pi^2 (k_B T)^4}{45 (hc)^3} = \frac{1}{3} \frac{U}{V}$$

Faktor 1/3 ansatz 2/3 für nichtrelativistische Bosonen mit p^2 Spektrum

Planck'sche Strahlungsformel

$$\langle n_{\vec{k}, \sigma} \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_k} - 1} = n_B(\hbar \omega_k) \quad \text{mittlere Besetzungszahl}$$

Zahl der Photonen im Frequenzfenster $[\omega, \omega + d\omega]$:

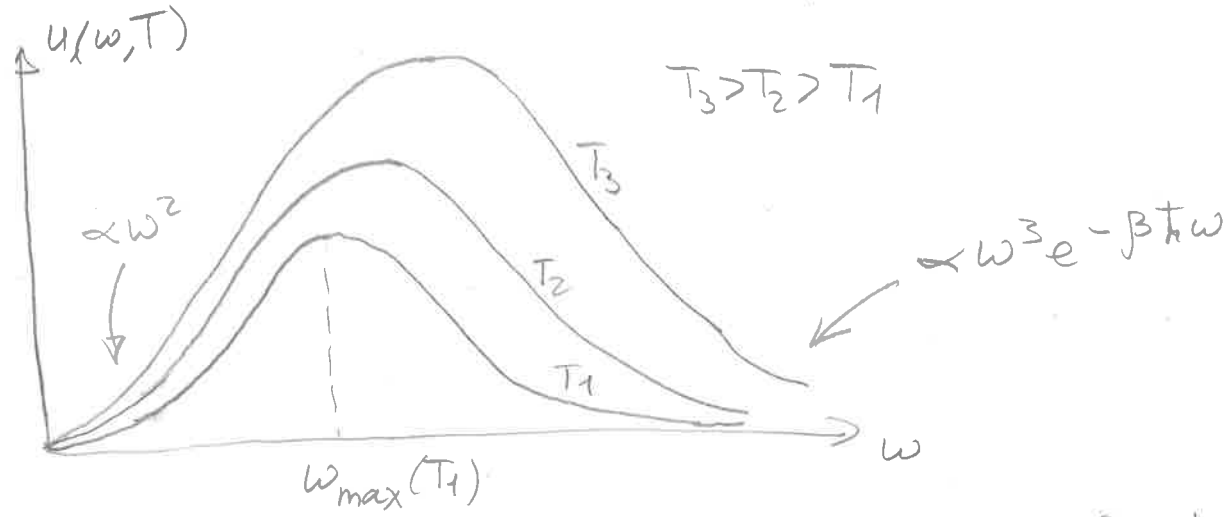
$$V \cdot n_B(\hbar \omega) \cdot \nu(\omega) \cdot d\omega$$

⇒ Strahlungsenergie

$$dE_\omega = V \cdot n_B(\hbar\omega) \cdot v(\omega) \cdot \hbar\omega d\omega$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{dE_\omega}{V \cdot d\omega} = n_B(\hbar\omega) v(\omega) \hbar\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}} \equiv u(\omega, T)$$

Planck'sche Strahlungsgesetz



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

$\hbar\omega_{\max} = 2,822 k_B T$ (Wien'sches Verschiebungsgesetz)

Durch eine kleine Öffnung abgestrahlte Leistung:
(in das Frequenzintervall $d\omega$,
Raumwinkel $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$):

$$dI(\theta) = u(\omega, T) \cdot d\omega \cdot \frac{d\Omega}{4\pi} \cdot dS \cos\theta \cdot c$$

↑
Flächenelement



Total abgestrahlte Leistung pro Fläche:

$$\frac{I}{S} = c \int_{\text{Halbraum}} d\omega u(\omega, T) \cdot \int \frac{d\Omega}{4\pi} \cos\theta = \frac{c}{4} \int d\omega u(\omega, T) = \sigma T^4$$

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2}$$

Stefan-Boltzmann-Gesetz

4.6. Phononen

Gitterschwingungen in Festkörpern.

Für kleine Schwingungsamplituden reicht die harmonische Näherung \rightarrow System unabhängiger harmonischer Oszillatoren. — "Eigenschwingungen"

Quantenzahlen:

- Gitterimpuls (Quasiimpuls) $\vec{p} = \hbar \vec{k}$, $k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x$ usw.
 $n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

$\vec{k} \in 1.$ Brillouinzone; z. B. für kubisches Gitter $-\frac{\pi}{a} < k_x, k_y, k_z \leq \frac{\pi}{a}$ (a - Gitterkonstante)

$\rightarrow \frac{L_x L_y L_z}{a^3} = N$ verschiedene k Werte

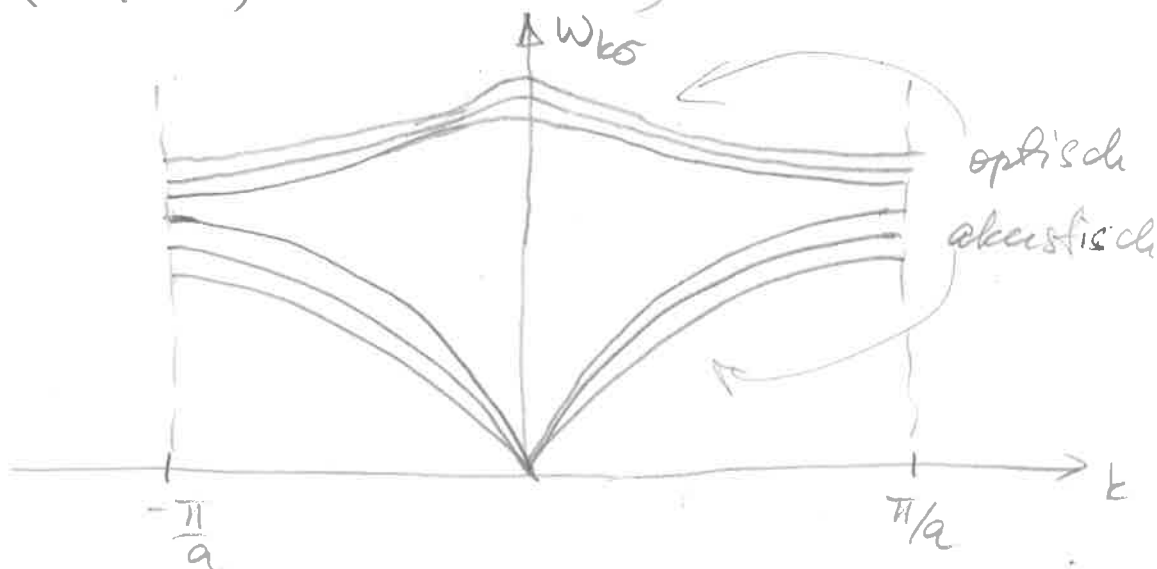
\downarrow Anzahl von Atomen

- Polarisation \hat{e}_σ

- Gitter mit einatomigen Elementarzellen:
 nur akustische Phononen mit $\omega_k \propto |\vec{k}|$ für kleine k

3 Polarisationen, $\sigma = 1, 2, 3$ (1 longitudinale und 2 transversale)

- Gitter mit $m > 1$ Atomen pro Elementarzelle:
 neben den akustischen Phononen noch optische Phononen mit $\lim_{k \rightarrow 0} \omega_k \neq 0$
 ($3(m-1)$ Polarisationen)



Akustische Phänomene: Schall-Wellen

Für kleine k : $\omega_{k\sigma} \approx c_\sigma |\vec{k}|$, c_σ - Schallgeschwindigkeit
 $\sigma = 1, 2, 3$ - Polarisation

Debye - Modell:

$\omega_{k\sigma} = ck$ für $k < |k_D|$



Zustandsdichte pro Polarisation

$$\rightarrow \nu(\omega) = \begin{cases} \frac{\omega^2}{2\pi^2 c^3} & , \omega < \omega_D \\ 0 & , \omega > \omega_D \end{cases}$$

wie für Photonen aber jetzt $c =$ Schallgeschwindigkeit

ω_D aus der Normierung:

$$\int_0^{\omega_D} d\omega \nu(\omega) = \frac{N}{V} \Rightarrow \omega_D = ck_D = c \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}$$

$$\Omega = 3V k_B T \int_0^{\omega_D} d\omega \nu(\omega) \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega})$$

Übung: Wärmekapazität

$C_V \propto N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$, $T \ll \Theta_D$
 wie für Photonen

$\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$ - Debye-Temperatur
 (typische Werte: $T \sim 100 - 1000$ K)

$C_V \approx 3N k_B$, $T \gg \Theta_D$

(Dulong-Petit-Gesetz, klass. Gleichverteilungssatz für harmon. Systeme)

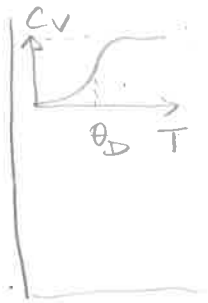
Optische Phänomene

Einstein-Modell: $\omega_k = \text{const} = \omega_0$ ($\approx \omega_D$)
 $[\times (m-1)]$

$\rightarrow \Omega = 3N k_B T \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_0})$

$\rightarrow C_V = -T \frac{\partial^2 \Omega}{\partial T^2} = 3N k_B (\beta \hbar \omega_0)^2 \frac{e^{-\beta \hbar \omega_0}}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega_0})^2}$

$$C_V \approx \begin{cases} 3Nk_B(\beta\hbar\omega_0)^2 e^{-\beta\hbar\omega_0} & k_B T \ll \hbar\omega_0 \\ 3Nk_B & k_B T \gg \hbar\omega_0 \end{cases}$$



C_V verschwindet exponentiell bei $T \rightarrow 0$.
Das ist typisch für Systemen mit einer minimalen Energie $\hbar\omega_0 > 0$ der Anregungen ("Lücke")

Bemerkung: keine Bose-Kondensation weder für Photonen noch für Phononen. Kein Erhaltungssatz $\mu=0$, Teilchenzahl nimmt einfach ab bei tiefen Temperaturen

4.7. Ideales Fermi-Gas

$$N = \sum_{\lambda} n_{\lambda} ; E = \sum_{\lambda} n_{\lambda} \epsilon_{\lambda} \quad n_{\lambda} = 0, 1$$

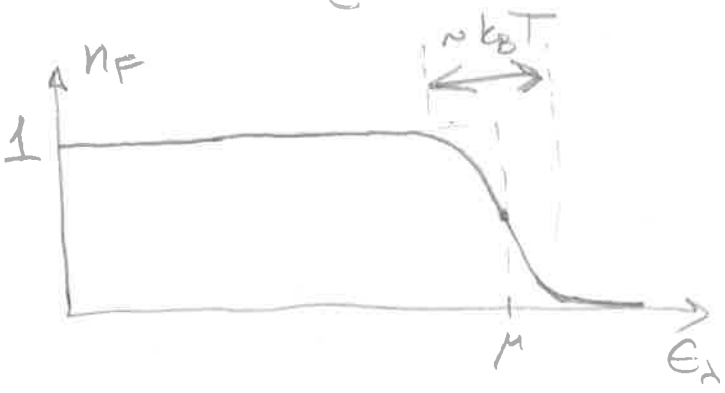
$$Z_G(T, V, \mu) = \prod_{\lambda} z_{\lambda} ; z_{\lambda} = \sum_{n_{\lambda}=0}^1 e^{-\beta n_{\lambda} (\epsilon_{\lambda} - \mu)} = 1 + e^{-\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)}$$

$$Z_G = \prod_{\lambda} (1 + e^{-\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)})$$

$$\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \ln Z_G = -k_B T \sum_{\lambda} \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)})$$

$$\langle N \rangle = \left(- \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \sum_{\lambda} \langle n_{\lambda} \rangle ;$$

$$\langle n_{\lambda} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)} + 1} = n_F(\epsilon_{\lambda}) \quad \text{Fermi-Funktion}$$



entartetes Fermi-Gas
(hohe Dichte / tiefe T)
 $k_B T \ll \mu$
($\Leftrightarrow a_0 \ll \lambda_T$)

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} = \dots = -k_B \sum_{\lambda} \left\{ n_F(\epsilon_{\lambda}) \ln n_F(\epsilon_{\lambda}) + [1 - n_F(\epsilon_{\lambda})] \ln [1 - n_F(\epsilon_{\lambda})] \right\}$$

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

$S \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$

3. Hauptsatz

$$P = - \frac{\Omega}{V}$$

Limes $T=0$

$$n_F(\epsilon_{\lambda}) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)} + 1} \stackrel{\beta = \infty}{=} \theta(\mu - \epsilon_{\lambda}) = \begin{cases} 1, & \epsilon_{\lambda} < \mu \\ 0, & \epsilon_{\lambda} > \mu \end{cases}$$

$$\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \sum_{\lambda} \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)})$$

$$\stackrel{\beta = \infty}{=} \sum_{\lambda} (\epsilon_{\lambda} - \mu) \theta(\mu - \epsilon_{\lambda})$$

$$N = \sum_{\lambda} n_F(\epsilon_{\lambda}) \stackrel{\beta = \infty}{=} \sum_{\lambda} \theta(\mu - \epsilon_{\lambda})$$

Relation zwischen μ und n (Dichte): Kenntnis des Spektrums erforderlich.

3D, nichtrelativistisches Fermi-Gas!

$$\lambda = p, \sigma \quad \sigma = \underbrace{-s \dots s}_{2s+1}$$

z.B. Elektronen: $s = 1/2$
 $\rightarrow 2s+1 = 2$

$$\epsilon_{\lambda} = \epsilon_p = \vec{p}^2 / 2m$$

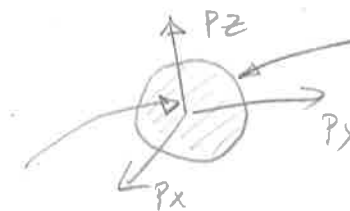
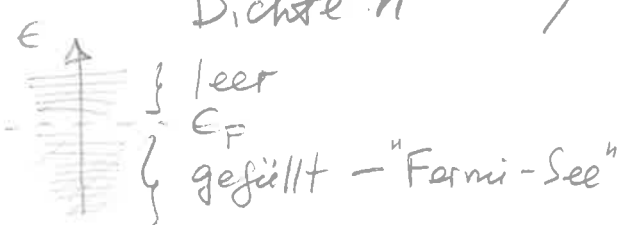
$$N = \sum_{\lambda} n_F(\epsilon_{\lambda}) = (2s+1) V \int d\epsilon \nu(\epsilon) \theta(\mu - \epsilon)$$

\uparrow Zustandsdichte pro Spinprojektion

$$n = \frac{N}{V} = (2s+1) \int d\epsilon \nu(\epsilon) \theta(\mu - \epsilon)$$

Dichte

Dichte $n \rightarrow \mu(T=0) \equiv \epsilon_F$ Fermi-Energie



Fermi-Fläche
 $p_F = \sqrt{2m\epsilon_F}$ - Fermi-Impuls

3D, $\epsilon_p = p^2/2m \Rightarrow \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} = \nu(\epsilon) d\epsilon$

$\Rightarrow \nu(\epsilon) = \frac{m^{3/2} \epsilon^{1/2}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3}$ (wurde schon für Bosonen benutzt, Seite 57)

$n = (2s+1) \int_{|p| < p_F} \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{2s+1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4}{3} \pi p_F^3$

$\Rightarrow p_F = 2\pi\hbar \left[\frac{3n}{4\pi(2s+1)} \right]^{1/3} = \hbar \left[\frac{6\pi^2 n}{2s+1} \right]^{1/3}$

$\Rightarrow \epsilon_F = \mu(T=0) = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2 n}{2s+1} \right)^{2/3}$

Typische Werte (für Metalle): $\epsilon_F \sim 10\text{eV}$,
 $T_F = \frac{\epsilon_F}{k_B} \sim 10^5\text{K}$

$\Rightarrow \epsilon_F \gg k_B T$ für alle realistische

$\Rightarrow \mu \gg k_B T$ entartetes Fermi-Gas

Entartetes Fermi-Gas, Sommerfeld-Entwicklung

$\epsilon_F \gg k_B T \quad (\Leftrightarrow \mu \gg k_B T)$

$\Omega(T, V, \mu) = -(2s+1) k_B T V \int d\epsilon \nu(\epsilon) \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)})$

zweimal partielle Integration

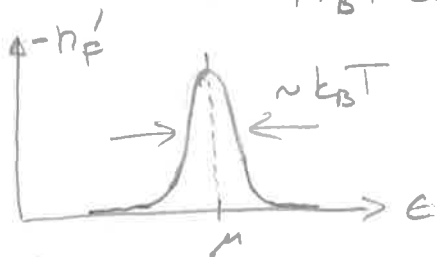
$= -(2s+1) V \int d\epsilon a(\epsilon) n_F(\epsilon)$

$= -(2s+1) V \int d\epsilon b(\epsilon) [-n'_F(\epsilon)]$

$a(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\epsilon} d\epsilon_1 \nu(\epsilon_1)$

$b(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\epsilon} d\epsilon_1 a(\epsilon_1)$

$-n'_F(\epsilon) = \frac{1}{4k_B T \cosh^2 \frac{\epsilon - \mu}{2k_B T}}$



- scharfes Maximum
 Andere relevante Funktionen,
 wie Zustandsdichte $\nu(\epsilon)$ sind glatt
 \rightarrow Entwicklung

→ Integrale

$$\int_{\textcircled{0} \rightarrow -\infty}^{\infty} d\epsilon (\epsilon - \mu)^n (-n'_F(\epsilon)) = (k_B T)^n \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dx x^n \frac{1}{4 \cosh^2 \frac{x}{2}}}_{= \zeta} = \zeta$$

$$= \begin{cases} 0, & n \text{ ungerade} \\ (n-1)! \cdot 2^n \cdot (1-2^{1-n}) \zeta(n), & n \text{ gerade} \end{cases}$$

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}; \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}, \dots$$

$$\zeta = \begin{cases} 0, & n \text{ ungerade} \\ 1, & n=0 \\ \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2, & n=2 \\ \frac{7\pi^4}{15} (k_B T)^4, & n=4 \\ \dots \end{cases}$$

$$b(\epsilon) \approx b(\mu) + a(\mu)(\epsilon - \mu) + \frac{1}{2} v(\mu)(\epsilon - \mu)^2$$

$$v(\epsilon) = \frac{m^{3/2} \epsilon^{1/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \rightarrow a(\epsilon) = \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \cdot \frac{2}{3} \epsilon^{3/2}$$

$$\rightarrow b(\epsilon) = \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \frac{4}{15} \epsilon^{5/2}$$

$$\Omega(T, V, \mu) \approx - (2s+1) V \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \left[b(\mu) + a(\mu)(\epsilon - \mu) + \frac{1}{2} v(\mu)(\epsilon - \mu)^2 \right] (-n'_F(\epsilon))$$

$$= - (2s+1) V \left[b(\mu) + \frac{\pi^2}{6} v(\mu) (k_B T)^2 + \dots \right]$$

Sommerfeld-Entwicklung;
Parameter $\frac{k_B T}{\mu} \ll 1$

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

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

$$= (2s+1) V \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \cdot \frac{2}{3} \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right]$$

Andersseite $N = (2s+1)V \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \frac{2}{3} \epsilon_F^{3/2}$

$\Rightarrow \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right] = \epsilon_F^{3/2}$

Invertieren \rightarrow

$$\mu = \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right]$$



(kommt später)

• Druck $P = -\Omega/V = (2s+1) \left[b(\mu) + \frac{\pi^2}{6} \gamma(\mu) (k_B T)^2 + \dots \right]$

$P(T=0) = (2s+1) b(\mu) \Big|_{T=0} = (2s+1) \cdot \frac{2}{5} \mu a(\mu) \Big|_{T=0} =$

$= (2s+1) \cdot \frac{2}{5} \epsilon_F \cdot \frac{N}{(2s+1)V}$

$$\Rightarrow P(T=0) = \frac{2}{5} \frac{N}{V} k_B T_F = \frac{1}{5} \frac{\hbar^2 (6\pi^2)^{2/3}}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3}$$

• Entropie

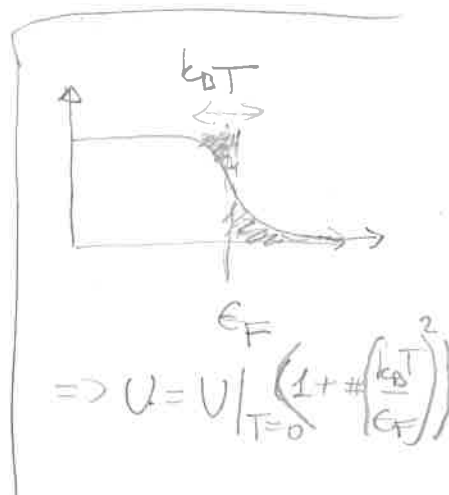
$S(T, V, \mu) = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} \approx (2s+1) \frac{\pi^2}{3} \gamma(\mu) k_B^2 T V$

• Innere Energie

$U = \Omega + TS + \mu N$

$\left[= (2s+1) \int d\epsilon \epsilon \gamma(\epsilon) n_F(\epsilon) \right]$

$= \dots = \frac{3}{5} N \epsilon_F \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right]$



• Wärmekapazität

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = T \left(\frac{\partial S(T, V, \mu(T, V, N))}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$L = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$= N k_B \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B T}{\epsilon_F} \propto T$$

$$C_V \approx \gamma T + AT^3$$

↑ El. ↑ Phon.

$$\sim N k_B \left[\# \frac{T}{\epsilon_F} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \right]$$

Beliebige Temperaturen

$$\Omega(T, V, \mu) = - (2s+1) k_B T V \int d\epsilon \nu(\epsilon) \ln [1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)}]$$

$$\nu(\epsilon) = \frac{m^{3/2} \epsilon^{1/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3}$$

$$= - (2s+1) \frac{V}{\lambda_T^3} k_B T f_{5/2}(z)$$

$$z = e^{\beta\mu} \text{ Fugazität}$$

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

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

$$= \sum_{n=1}^\infty \frac{(-1)^{n+1} z^n}{n^{5/2}}$$

$$0 < z < \infty$$

$$x^2 = \beta\epsilon \text{ Variabel-Transformation}$$

Teilchenzahl:

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} = (2s+1) \frac{V}{\lambda_T^3} f_{3/2}(z)$$

$$f_{3/2}(z) = z \frac{\partial}{\partial z} f_{5/2}(z) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \frac{z e^{-x^2}}{1 + z e^{-x^2}} = \sum_{n=1}^\infty \frac{(-1)^{n+1} z^n}{n^{3/2}}$$

Druck: $P = -\Omega/V$

Innere Energie: $U = (2s+1) \int d\epsilon \nu(\epsilon) \epsilon n_F(\epsilon) = \dots$

$$= \frac{3}{2} (2s+1) k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} f_{5/2}(z)$$

$$U = - \frac{3}{2} \Omega = \frac{3}{2} PV$$

exakt (wie auch für ideales Bose-Gas bei $T > T_c$)

Hohe Temperaturen; Korrekturen zum klassischen idealen Gas

$k_B T \gg E_F$ Besetzung $n_F(\epsilon) = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \epsilon} + 1} \ll 1$

für alle $\epsilon > 0 \Rightarrow z \ll 1$

$f_{3/2}(z) \approx z - \frac{z^2}{2^{3/2}}$; $f_{5/2}(z) \approx z - \frac{z^2}{2^{5/2}}$

$\Rightarrow \Omega = -PV = -\frac{2}{3} U \approx -(2s+1) k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} \left(z - \frac{z^2}{2^{5/2}} \right)$

$N \approx (2s+1) \cdot \frac{V}{\lambda_T^3} \left(z - \frac{z^2}{2^{3/2}} \right)$

$\Rightarrow z = \frac{\lambda_T^3 n}{2s+1} \left(1 + \frac{1}{2^{3/2}} \frac{\lambda_T^3 n}{2s+1} + \dots \right)$

Alle Korrekturen wie für Bose-Gas aber mit dem anderen Vorzeichen

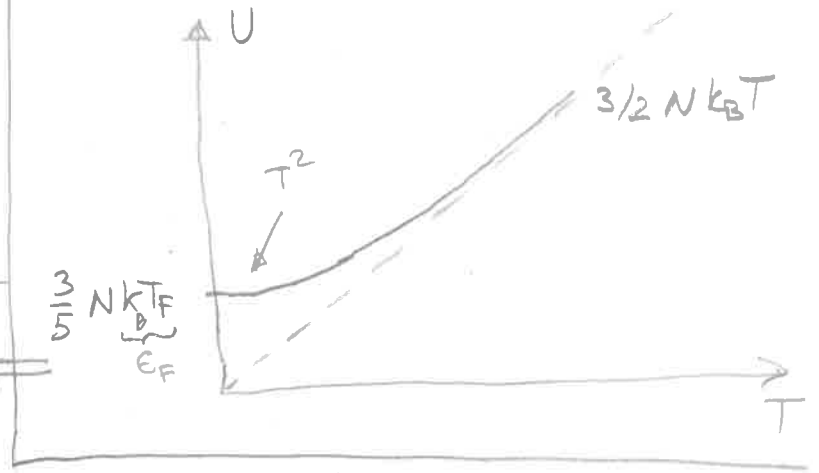
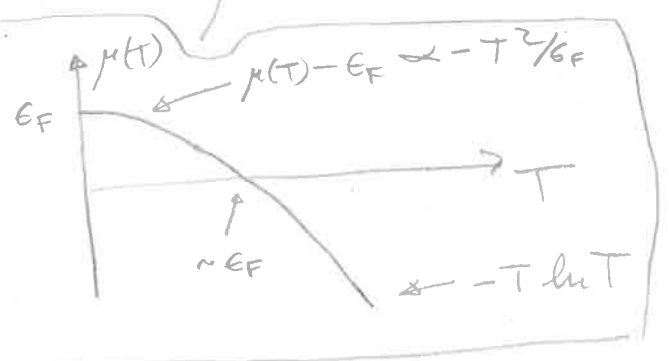
$\Rightarrow PV = N k_B T \left(1 + \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda_T^3 n}{2s+1} + \dots \right)$ Virialentwicklung

Fermi-Statistik \rightarrow Erhöhung des Drucks
 \rightarrow effektive Abstoßung

Aus der Formel für z

$\Rightarrow \mu = k_B T \ln z \approx k_B T \ln \frac{\lambda_T^3 n}{2s+1} \propto -T \ln T$

$U = \frac{3}{2} PV = -\frac{3}{2} \Omega$



Ableitung $(\partial U / \partial T)_{N,V} = C_V$



$C_V \approx \begin{cases} N k_B \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B T}{E_F} & , k_B T \ll E_F \\ \frac{3}{2} N k_B & , k_B T \gg E_F \end{cases}$

Entropie: $S = -(\partial \Omega / \partial T)_{V, \mu}$

$$S \approx \begin{cases} N k_B \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{k_B T}{E_F}, & k_B T \ll E_F \\ \frac{3}{2} N k_B \ln \frac{k_B T}{E_F}, & k_B T \gg E_F \end{cases}$$



4.8. Nichtwechselwirkendes Spin-System

Spin-Modelle: Lokalisierte magnetische Momente,
z. B. auf einem Gitter



Gitterplätze $i=1, 2, \dots$ → Spins \vec{S}_i

Ein Spin \vec{S} : Spin-Algebra: $\vec{S} = (\hat{S}^x, \hat{S}^y, \hat{S}^z)$; $[\hat{S}^\alpha, \hat{S}^\beta] = i \hbar \epsilon^{\alpha\beta\gamma} \hat{S}^\gamma$
(Drehimpuls-)

nützlich: Leiter-Operatoren: $\hat{S}^\pm = \hat{S}^x \pm i \hat{S}^y$ ↑ antisym. Tensor

\hat{S}^2 kommutiert mit allen $\hat{S}^\alpha \Rightarrow \hat{S}^2 = \text{const}$ für jede Darstellung

(Casimir-Operator)

$$\hat{S}^2 |s, s_z\rangle = \hbar^2 s(s+1) |s, s_z\rangle$$

$s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$ — Darstellungen

$2s+1$ Zuständen (Dimensionalität der Darstellung s)
 $|s, s_z\rangle$; $s_z = -s \dots s$; $\hat{S}^z |s, s_z\rangle = \hbar s_z |s, s_z\rangle$

Spinoperatoren lassen sich durch Matrizen darstellen

$s = 1/2$: Pauli-Matrizen: $\vec{S} = \frac{\hbar}{2} (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ | $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \rangle = |s_z = +1/2\rangle$
| $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \rangle = |s_z = -1/2\rangle$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Magnetisches Moment des Spins: $\vec{\mu} = \gamma \vec{S} = \gamma \hbar \vec{s}$

γ - gyromagnetisches Verhältnis, $\gamma = \frac{ge}{2mc}$

g - "g-Faktor"

Für Elektron-Spin: $\vec{\mu} = g \mu_B \vec{S} = \frac{g \mu_B \hbar}{2} \vec{\sigma}$

mit $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$ - das Bohr'sche Magneton

$$g = 2,0023... \approx 2 \Rightarrow \vec{\mu} \approx 2 \mu_B \vec{S} = \mu_B \vec{\sigma}$$

Im Magnetfeld: Zeeman-Energie:

$$\begin{aligned}
H = -\vec{\mu} \vec{B} &= -g \mu_B \vec{S} \vec{B} & ; \vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \\
&\approx -2 \mu_B \vec{S} \vec{B} & (\text{Spin } 1/2) \\
&= -2 \mu_B S_z B & \text{für } \vec{B} \parallel z \\
&& (S_z = \pm 1/2)
\end{aligned}$$

Hier: ideales Spinsystem (keine Ww)

[Ww - später]

N Spins $\vec{S}_1, \vec{S}_2, \dots, \vec{S}_N$

Zustände $|s_{z1}, s_{z2}, \dots, s_{zN}\rangle$; $s_{zi} = \pm 1/2$

Zustandssumme (kanonische)

$$Z = \sum_{s_{z1}=\pm 1/2} \sum_{s_{z2}=\pm 1/2} \dots \exp\left(\frac{2\mu_B B}{k_B T} \sum_{i=1}^N s_{zi}\right) = Z_1^N$$

$-E/k_B T$

$$Z_1 = \sum_{s=\pm 1/2} \exp\left(\frac{2\mu_B B}{k_B T} s\right) = 2 \cosh \frac{\mu_B B}{k_B T}$$

- Zustandssumme eines Spins

Wahrscheinlichkeitsverteilung:

$$W = \frac{1}{Z} e^{-E/k_B T} = \prod_{i=1}^N W^{(i)}; \quad W^{(i)} = \frac{1}{Z_1} e^{\frac{2\mu_B B}{k_B T} s_{zi}}$$

Spins sind unkorreliert;

Wahrscheinlichkeiten der Zustände $|+1/2\rangle$ und $|-1/2\rangle$ für jedes Spin S_i :

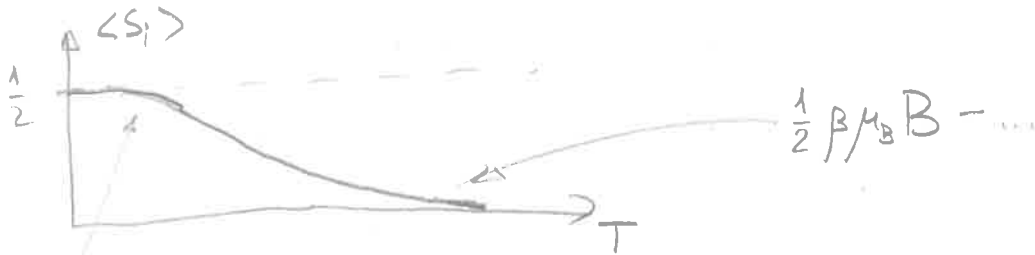
$$W_{\pm} = \frac{\exp(\pm \beta \mu_B B)}{2 \cosh \beta \mu_B B}; \quad W_+ + W_- = 1$$

$$\beta = 1/k_B T$$

Das mittlere Spin

$$\langle S_i \rangle = \frac{1}{2} (W_+ - W_-) = \frac{1}{2} \tanh \beta \mu_B B$$

$$\tanh y \approx \begin{cases} y - y^3/3 + \dots, & y \ll 1 \\ 1 - 2e^{-2y} + \dots, & y \gg 1 \end{cases}$$



$$\langle S_i \rangle \approx \frac{1}{2} [1 - 2 \exp(-2 \beta \mu_B B)]$$

Thermodynamik: freie Energie

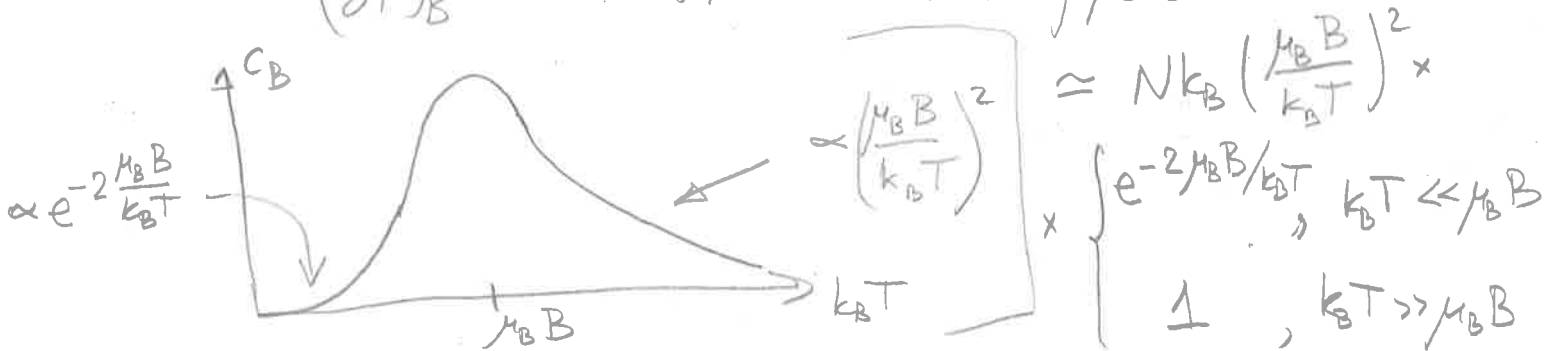
$$F(T) = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln (2 \cosh \beta \mu_B B)$$

→ Entropie

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T} = N k_B \left\{ \ln (2 \cosh \beta \mu_B B) - \beta \mu_B B \tanh (\beta \mu_B B) \right\}$$

→ Wärmekapazität

$$C_B = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B = N k_B (\beta \mu_B B)^2 \frac{1}{\cosh^2 (\beta \mu_B B)} \approx$$



Tiefe T: C_B exponentiell unterdrückt als Folge der Energielücke: $C_B \propto e^{-2\mu_B B/k_B T}$

Hohe T: $C_B \propto 1/T^2$ - charakteristisch für ein System mit nach oben beschränktem Energiespektrum

Magnetisierung: $(dF = -SdT - MdB \Rightarrow)$

$$M = - \frac{\partial F}{\partial B} = N \mu_B \tanh \frac{\mu_B B}{k_B T} = 2 N \mu_B \langle s_i \rangle$$

Magnetische Suszeptibilität:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{N \mu_B^2}{k_B T} \frac{1}{\cosh^2 \frac{\mu_B B}{k_B T}} \xrightarrow{B \rightarrow 0} \frac{N \mu_B^2}{k_B T} \propto \frac{1}{T}$$

Curie-Gesetz

Innere Energie

$$U = F + TS = - N \mu_B B \tanh \frac{\mu_B B}{k_B T} = - MB$$

4.9. Pauli - Paramagnetismus

Ideales Fermi-Gas: freie Elektronen im Magnetfeld

Hamilton-Operator eines Elektrons im Magnetfeld:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - \mu_B \vec{\sigma} \cdot \vec{B}, \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}; \text{ Elektron-Ladung: } -e$$

\downarrow Diamagnetismus (Landau) \downarrow Paramagnetismus (Pauli) \rightarrow hier betrachtet

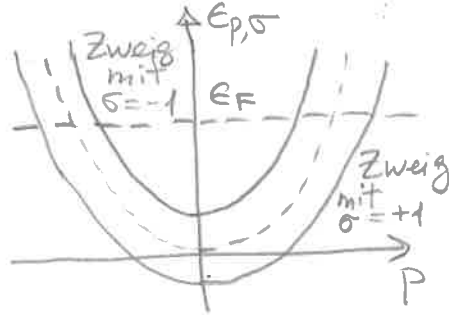
Energieeigenwerte:

$$E_{p,\sigma} = \frac{p^2}{2m} - \mu_B \sigma B \equiv \epsilon_p - \mu_B \sigma B, \quad \sigma = \pm 1$$

\swarrow "Spin-auf"
 \nwarrow "Spin-ab"

$$Z_G = \sum_{n_{p,+}, n_{p,-} = 0,1} e^{-\beta [(\epsilon_p - \mu_B B - \mu)n_{p,+} + (\epsilon_p + \mu_B B - \mu)n_{p,-}]}$$

Wir definieren $\mu_{\pm} = \mu \pm \mu_B B$



$$Z_G = Z_G^{(0)}(\mu_+) Z_G^{(0)}(\mu_-)$$

↑ Zustandssumme der spinlosen Fermionen

$$\Rightarrow \Omega(T, V, \mu) = \Omega^{(0)}(T, V, \mu_+) + \Omega^{(0)}(T, V, \mu_-)$$

$$\begin{aligned} \Omega^{(0)}(T, V, \mu) &= -k_B T V \int d\epsilon \nu(\epsilon) \ln [1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)}] \\ &= -\frac{V}{\lambda_T^3} k_B T f_{5/2}(z) \quad z = e^{\beta\mu} \end{aligned}$$

Magnetisierung:

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

$$kT \ll E_F \Rightarrow \frac{M}{V} \approx \mu_B \left[\int_0^{\mu_+} d\epsilon \nu(\epsilon) - \int_0^{\mu_-} d\epsilon \nu(\epsilon) \right]$$

$$\stackrel{B \rightarrow 0}{\approx} 2\nu(E_F) \mu_B^2 B = \chi B$$

Mag. Suszeptibilität:

$$\boxed{\chi = 2\nu(E_F) \mu_B^2 = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F} \mu_B^2}$$

Pauli-Suszeptibilität
 $\chi > 0$ - Paramagnetismus

$$kT \gg E_F \Rightarrow \frac{M}{V} = \mu_B \frac{N_+ - N_-}{V} \approx \mu_B \frac{1}{\lambda_T^3} (e^{\beta\mu_+} - e^{\beta\mu_-}) \approx$$

Boltzmann-Gas!

$$\frac{N}{V} = \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda_T^3} \text{ pro Spin}$$

$$\stackrel{B \rightarrow 0}{\approx} \frac{\mu_B}{\lambda_T^3} e^{\beta\mu} \cdot 2\beta\mu_B B = n\beta\mu_B^2 B$$

$$\Rightarrow \boxed{\chi \approx n\beta\mu_B^2 = \frac{n\mu_B^2}{k_B T}}$$

Curie-Gesetz



$$k_B T \ll E_F: \chi / \chi_{\text{Curie}} \sim \frac{k_B T}{E_F}$$