

III. Quantenstatistik

bisher: Grundlagen formuliert für Anwendung der QM

aber: keine typische QM-Effekte

Ausnahme: Auftreten von t_i

Faktor $N!$ ← Ununterscheidbarkeit
von identischen Teilchen

hier: Konsequenzen der Ununterscheidbarkeit
vor allem Phänomene bei niedrigen Temperaturen

Übersicht: Eigenschaften von N -Teilchenzuständen
Fermionen und Bosonen
ideale Fermi- und Bose-Gase
d.h. weiterhin Wechselwirkung als
vernachlässigbar angenommen.

1) N-Teilchenzustände

s. S. 19

Ausgangspunkt: 1-Teilchenzustände

für freie Teilchen: $H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m}$

Impulseigenzustände $|\vec{p}\rangle$

Ortsdarstellung: $\psi_{\vec{p}}(\vec{x}) = \langle \vec{x} | \vec{p} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{p}\vec{x}/\hbar}$

im Volumen $V = L^3$, periodische Randbedingungen:

\Rightarrow Impulse sind quantisiert $\vec{p} = \frac{2\pi\hbar}{L} (n_x, n_y, n_z)$

$n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Energieeigenwerte $\epsilon_{\vec{p}} = \frac{\vec{p}^2}{2m}$

zusätzlich: Spin $s \rightarrow 2s+1$ Werte für J_3 : $m = -s, -s+1, \dots, +s$

1-Teilchenzustände: $|\vec{p}, m\rangle \in \mathcal{H}_1$ (1-Teilchen-Hilbertraum)

N-Teilchenzustände: Produktzustände aus

(z. B. $H_N = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}$)

$\mathcal{H}_N = \underbrace{\mathcal{H}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_1}_{N\text{-Faktoren}}$

$|\vec{p}_1, m_1\rangle \otimes |\vec{p}_2, m_2\rangle \otimes \dots \otimes |\vec{p}_N, m_N\rangle$

Reihenfolge nach einer festen, beliebig gewählten Vorschrift

vereinfachte Schreibweise: $|\vec{p}_1, m_1; \vec{p}_2, m_2; \dots; \vec{p}_N, m_N\rangle$

• Die $|\vec{p}, m\rangle$ bilden eine Basis in \mathcal{H}_1

\rightarrow Eigenzustände eines beliebigen Operators

können als Linearkombination $\sum_{\vec{p}, m} c_{\vec{p}, m} |\vec{p}, m\rangle$ dargestellt werden.
 ($c_m(\vec{p})$)

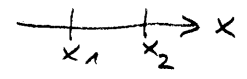
• Die $|\vec{p}_1, m_1; \dots; \vec{p}_N, m_N\rangle$ bilden eine Basis

im N-Teilchen-Hilbertraum

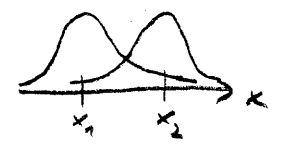
\rightarrow auch Eigenzustände eines Hamilton-Operators mit Wechselwirkung können als Linearkombination der $|\vec{p}_1, \dots, m_N\rangle$ dargestellt werden.

• In der QM sind gleichartige Teilchen im strengen Sinn identisch, d.h. ununterscheidbar:

- betrachte zwei lokalisierte Teilchen zum Zeitpunkt $t = 0$



- zu einem späteren Zeitpunkt sind die Teilchen nicht mehr lokalisiert ($\Delta x = 0 \rightarrow \Delta p = \infty$)



- eine eventuelle Numerisierung geht verloren!

⇒ Produktzustände, die sich nur durch Vertauschung (en) zweier (mehrerer) Impuls- und Spin-Quantenzahlen unterscheiden, sind physikalisch äquivalent

• Symmetriepostulat

Der Hilbertraum eines Systems von N ^{identischen Teilchen} enthält entweder nur symmetrische oder nur antisymmetrische Zustände.

Formalismus:

Operator für Vertauschung zweier Teilchen P_{jk} :

$$P_{jk} | \dots \bar{p}_j, m_j \dots \bar{p}_k, m_k \dots \rangle = | \dots \bar{p}_k, m_k, \dots \bar{p}_j, m_j \dots \rangle$$

Es gilt: $(P_{jk})^2 = \mathbb{1}$

$P_{jk}^\dagger P_{jk} = \mathbb{1}$ (unitär) } ⇒ Eigenwerte = ±1

$P_{jk}^\dagger = P_{jk}$ (hermitesch) }

$[P_{jk}, A] = 0$ für alle Observable A , alle jk

⇒ Eigenzustände von A , insbesondere auch Energieeigenzustand sind auch Eigenzustände zu allen P_{jk}

symmetrische Zustände:

$P_{jk} | \psi_s \rangle = + | \psi_s \rangle$ (für alle jk)

antisymmetrische Zustände:

$P_{jk} | \psi_A \rangle = - | \psi_A \rangle$ (für alle jk)

- Spin-Statistik-Theorem: (Pauli 1940)

Teilchen mit ganzzahligem Spin (Bosonen) besitzen symmetrische, Teilchen mit halbzahligem Spin (Fermionen) antisymmetrische Wellenfunktionen / Zustände

Symmetrisierungsoperator $S = \sum_{P \in S_N} P$

$P = \prod P_{jk}$, Permutation

S_N : Gruppe der Permutationen von N Objekten ("Symmetrische Gruppe")

Vorzeichen einer Permutation:

$$\text{sign}(P) = \pm 1$$

+1, -1 wenn P das Produkt einer geraden, ungeraden Anzahl von Paarvertauschungen P_{jk} ist.

Antisymmetrisierungsoperator

$$A = \sum_{P \in S_N} \text{sign}(P) P$$

(beweise: $P_{jk} S = S$, $P_{jk} A = -A$)

Normierungsfaktor: $C_S = (N! \prod n_{\vec{p}, m}!)^{-1/2}$

$n_{\vec{p}, m}$ = Anzahl der Teilchen mit gleichen Quantenzahlen (\vec{p}, m)

- Pauli-Prinzip:

Zwei Fermionen können sich nicht in einem (1-Teilchen-) Zustand mit gleichen Quantenzahlen befinden:

falls $\vec{p}_j = \vec{p}_k$ und $m_j = m_k$:

$$|\dots \vec{p}_j, m_j, \dots \vec{p}_k, m_k \dots\rangle = P_{jk} |\dots\rangle = -|\dots \vec{p}_j, m_j \dots \vec{p}_k, m_k \dots\rangle$$

Besetzungszahlen

Zustände können vollständig charakterisiert ^{werden} durch Angabe der Besetzungszahlen = Anzahl von Teilchen mit Quantenzahlen \vec{p}, m : $n_{\vec{p}, m}$

(oft vereinfachte Schreibweise $n_{\vec{p}}$ oder n_p)

N-Teilchensystem: $\sum_{\vec{p}, m} n_{\vec{p}, m} = N$

Fermionen: $n_{\vec{p}, m} = 0$ oder $n_{\vec{p}, m} = 1$

Menge der Besetzungszahlen: $\{n_{\vec{p}, m}\}$

Anmerkung:

auch bei wechselwirkenden Systemen können die Zustände des Gesamtsystems nach 1-Teilchenzuständen klassifiziert werden.

(Es gilt dann nicht mehr $E = \sum_{\vec{p}, m} \frac{p^2}{2m}$)

2.) Thermodynamische Größen

einfachster Zugang über das großkanonische Potential:

freie Teilchen, ohne Wechselwirkung:

$$E = \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}} \epsilon_{\vec{p}},$$

$$\epsilon_{\vec{p}} = \frac{\vec{p}^2}{2m}$$

Große Zustandssumme:

$$Z_G = \sum_N \sum_{\substack{\text{N Zustände} \\ \text{für N Teilchen}}} e^{-\beta(E - \mu N)}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_{\vec{p}}\} \\ \sum n_{\vec{p}} = N}} e^{-\beta \sum_{\vec{p}} (\epsilon_{\vec{p}} - \mu) n_{\vec{p}}}$$

für Bosonen: $\sum_{\{n_{\vec{p}}\}} = \underbrace{\sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_k=0}^{\infty} \dots}_{\sum n_{\vec{p}} = N}$

$\sum_N \sum_{\substack{\{n_{\vec{p}}\} \\ \sum n_{\vec{p}} = N}} = \sum_{\{n_{\vec{p}}\}}$ ohne Einschränkung an $\sum n_{\vec{p}}$
 (deshalb Zugang über Z_G einfacher)

für Fermionen: $\sum_N \sum_{\{n_{\vec{p}}\}} = \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \dots$ (ebenfalls ohne Bedingung $\sum n_{\vec{p}} = N$)

Bosonen: $\sum_{\{n_{\vec{p}}\}} e^{-\beta \sum_{\vec{p}} (\epsilon_{\vec{p}} - \mu) n_{\vec{p}}}$

$$= \prod_{\vec{p}} \sum_{n_{\vec{p}}} e^{-\beta (\epsilon_{\vec{p}} - \mu) n_{\vec{p}}}$$

$$= \prod_{\vec{p}} \frac{1}{1 - e^{-\beta (\epsilon_{\vec{p}} - \mu)}}$$

geometrische Reihe:
 Konvergenz erfordert $e^{-\beta (\epsilon_{\vec{p}} - \mu)} < 1$
 d.h. $\epsilon_{\vec{p}} > \mu$ für alle \vec{p}

Fermionen: Summe enthält zwei Terme:

$$\sum_{\{n_{\vec{p}}\}} e^{-\beta \sum_{\vec{p}} (\epsilon_{\vec{p}} - \mu) n_{\vec{p}}}$$

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

$(n_{\vec{p}}=0) + (n_{\vec{p}}=1)$

großkanonisches Potential

(zusammengefasst: im folgenden oberes Vorzeichen für Bosonen, unteres für Fermionen)

$$\begin{aligned}\Phi &= -\frac{1}{\beta} \ln Z_G \\ &= \pm \frac{1}{\beta} \sum_{\vec{p}} \ln (1 \mp e^{-\beta(\epsilon_{\vec{p}} - \mu)})\end{aligned}$$

Mittlere Teilchenzahl

$$\begin{aligned}\langle N \rangle &= N = - \left. \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right|_{\beta} \\ &= \mp \frac{1}{\beta} \sum_{\vec{p}} \frac{1}{1 \mp e^{-\beta(\epsilon_{\vec{p}} - \mu)}} (\mp) \beta e^{-\beta(\epsilon_{\vec{p}} - \mu)} \\ &= \sum_{\vec{p}} n(\epsilon_{\vec{p}})\end{aligned}$$

mit

$$n(\epsilon_{\vec{p}}) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\vec{p}} - \mu)} \mp 1}$$

Bose-Einstein-, bzw.
Fermi-Verteilung

$n(\epsilon_{\vec{p}})$ ist mittlere Besetzungszahl: nachrechnen:

$$\langle n_{\vec{q}} \rangle = \text{Sp}(\rho_G n_{\vec{q}})$$

$$= \sum_{\{n_{\vec{p}}\}} n_{\vec{q}} e^{-\beta \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}} (\epsilon_{\vec{p}} - \mu)} / Z_G$$

da $\sum_{\{n_{\vec{p}}\}} = \sum_{n_1} \dots$ ohne Einschränkung \rightarrow Summe faktorisiert

$$= \sum_{n_{\vec{q}}} n_{\vec{q}} e^{-\beta n_{\vec{q}} (\epsilon_{\vec{q}} - \mu)} / \sum_{n_{\vec{q}}} e^{-\beta n_{\vec{q}} (\epsilon_{\vec{q}} - \mu)}$$

Faktoren kürzen bis auf den, der $n_{\vec{q}}$ enthält

$$= - \frac{\partial}{\partial x} \ln \sum_{n_{\vec{q}}} e^{-x n_{\vec{q}}} \Big|_{x = \beta(\epsilon_{\vec{q}} - \mu)}$$

wie oben

$$= n(\epsilon_{\vec{q}})$$

Anmerkung: $n(\epsilon_{\vec{p}}) \geq 0$ erfordert für Bosonen: $e^{\beta(\epsilon_{\vec{p}} - \mu)} \geq 1$

d.h. $\mu < \epsilon_{\vec{p}}$ für alle \vec{p} (wie oben: aus Konvergenz)

da $\min(\epsilon_{\vec{p}}) = 0$ " " \leftarrow

Mittlere Energie

$$\langle H \rangle = E = \frac{\partial (\beta \cdot \Phi)}{\partial \beta} \Big|_{\beta \mu}$$

(s. S. 62, 63)

$$\left[\text{beachte: } \beta \cdot \Phi = - \ln Z_G \right.$$

$$Z_G = \text{Sp} \left(e^{-\beta(H - \mu N)} \right)$$

 $\beta \mu = \text{konstant bei Ableitung}$

$$= \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\pm \sum_{\vec{p}} \ln \left(1 \mp e^{-\beta(\epsilon_{\vec{p}} - \mu)} \right) \right]$$

$$= \pm \sum_{\vec{p}} \frac{1}{1 \mp e^{-\beta \dots}} \left(\mp e^{-\beta \dots} \right) (-\epsilon_{\vec{p}})$$

$\rightarrow n(\epsilon_{\vec{p}})$

$$= \sum_{\vec{p}} \epsilon_{\vec{p}} n(\epsilon_{\vec{p}})$$

schon hier: kurze Anmerkung zum
klassischen Grenzfall (später mehr)

betrachte Grenzfall $e^{-\beta(\epsilon_{\vec{p}} - \mu)} \ll 1$

$$\Phi = \pm \frac{1}{\beta} \sum_{\vec{p}} \ln \left(1 \mp e^{-\beta(\epsilon_{\vec{p}} - \mu)} \right)$$

$$\ln(1 \pm x) = \pm x + \mathcal{O}(x^2)$$

$$\Phi \rightarrow - \frac{1}{\beta} \sum_{\vec{p}} e^{-\beta(\epsilon_{\vec{p}} - \mu)}$$

wie oben (S. 62 ff): klassisch

Grenzfall: großes Volumen

Impulseigenwerte $\vec{p} = \frac{2\pi\hbar}{L} (n_x, n_y, n_z)$

$V \sim L^3$ groß $\Rightarrow \vec{p}$ -Werte liegen sehr dicht

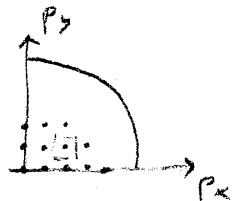
$$\sum_{\text{Zustände}} = g \sum_{\vec{p}}$$

↑ Entartungsfaktor $g = 2s + 1$

$$\sum_{\vec{p}} = \sum_{n_x, n_y, n_z} \rightarrow \frac{1}{\Delta} \int d^3p$$

Normierung legt Δ fest: z. B. Summe, bzw. Integral über Zustände mit $|\vec{p}| \leq R$ (Kugel im Impulsraum)

$$\sum_{\substack{\{n_i\} \\ |\vec{p}| \leq R}} = \frac{\text{Gesamtvolumen}}{\text{Volumen der Einheitszelle}} = \frac{V_p(R)}{(2\pi\hbar/L)^3}$$



$$\int_{|\vec{p}| \leq R} d^3p = V_p(R)$$

$$\text{vgl.} \Rightarrow \Delta = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3}$$

damit:

mittlere Teilchenzahl

$$\begin{aligned} N &= \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p n(\epsilon_{\vec{p}}) \\ &= \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 4\pi \int_0^\infty dp p^2 n(\epsilon_p) \\ &= \frac{gVm}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty d\epsilon \sqrt{2m\epsilon} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} \mp 1} \end{aligned}$$

$$d^3p = p^2 dp d\Omega, \quad \epsilon_p = \frac{p^2}{2m}$$

$$d\epsilon = \frac{p dp}{m}$$

$$1 = \frac{gV}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \frac{m^{3/2}}{\beta^{3/2}} \int_0^\infty dx \sqrt{x} \frac{1}{e^{x-\mu/\beta} \mp 1}$$

Fugazität $z = e^{\beta\mu}$

$$x = \beta\epsilon$$

spezifisches Volumen $v = \frac{V}{N}$

$$\frac{1}{v} = \frac{2g}{\pi \lambda^3} \int_0^\infty \frac{dx \sqrt{x}}{e^{x-\mu/\beta} \mp 1}$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m kT}}$$

Riemannsche ζ -Funktion \rightarrow S.S. 120a

Def: $\zeta(\nu) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^\nu} \quad (\text{Re } \nu > 1)$

typische Integrale:

$$\frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{\infty} dx \frac{x^{\nu-1}}{e^x + 1} = \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k+1} \frac{1}{k^\nu}$$
$$= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^\nu} - 2 \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{(2l)^\nu} = (1 - 2^{1-\nu}) \zeta(\nu)$$

$$\frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{\infty} dx \frac{x^{\nu-1}}{e^x - 1} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^\nu} = \zeta(\nu)$$

verallgemeinerte ζ -Funktionen:

$$g_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{\infty} dx \frac{x^{\nu-1}}{e^x z^{-1} - 1} \quad \text{für Bosonen}$$
$$f_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^{\infty} dx \frac{x^{\nu-1}}{e^x z^{-1} + 1} \quad \text{für Fermionen}$$

damit:

$$1 = \nu \frac{g}{\lambda^3} \begin{cases} g_{3/2}(z) & \text{für Bosonen} \\ f_{3/2}(z) & \text{für Fermionen} \end{cases}$$

Beziehung $N \leftrightarrow \mu$ $(\Gamma(\frac{3}{2}) = \frac{\sqrt{\pi}}{2})$

analoge Rechnung:

$$\Phi = \pm \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3 \beta} \int d^3p \ln(1 \mp e^{-\beta(\epsilon_p - \mu)})$$
$$= \pm \frac{gV m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3} \beta} \int_0^{\infty} d\epsilon \sqrt{\epsilon} \ln(1 \mp e^{-\beta(\epsilon - \mu)})$$

partielle Integration: $u = \sqrt{\epsilon}, v = \ln(1 \mp \dots)$
 $u = \frac{2}{3} \epsilon^{3/2}, v' = \frac{\mp \beta e^{-\beta(\epsilon - \mu)}}{1 \mp e^{-\beta(\epsilon - \mu)}}$

$$= -\frac{2}{3} \frac{gV m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \int_0^{\infty} d\epsilon \epsilon^{3/2} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} \mp 1}$$
$$= -\frac{gV kT}{\lambda^3} \begin{cases} g_{5/2}(z) \\ f_{5/2}(z) \end{cases}$$

$\Gamma(\frac{5}{2}) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}$
(Faktor kT aus Substitution $x = \beta\epsilon, \epsilon^{3/2}$)

Definition der Riemannschen ζ -Funktion:

Integraldarstellung

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

Integrand: $\frac{x^{\nu-1}}{e^x - 1} = e^{-x} x^{\nu-1} \frac{1}{1 - e^{-x}}$

$$= e^{-x} x^{\nu-1} \sum_{k=0}^{\infty} e^{-kx}$$

geometrische Reihe,
 $e^{-x} < 1$ da $x > 0$

$$= x^{\nu-1} \sum_{k=1}^{\infty} e^{-kx}$$

$$\zeta(\nu) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \sum_{k=1}^{\infty} \int_0^{\infty} dx x^{\nu-1} e^{-kx}$$

Substitution $y = kx$

$$= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \sum_{k=1}^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{dy}{k} \left(\frac{y}{k}\right)^{\nu-1} e^{-y}$$

$$= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^{\nu}} \underbrace{\int_0^{\infty} dy y^{\nu-1} e^{-y}}_{\text{Darstellung der } \Gamma\text{-Funktion}}$$

$$\zeta(\nu) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^{\nu}}$$

analoge Rechnung für $\int dx \frac{x^{\nu-1}}{e^x + 1}$, aber geometrische Reihe $\sum (-1)^k e^{-kx}$, \rightarrow alternierendes Vorzeichen in $\sum (-1)^{k+1} \frac{1}{k^{\nu}}$

ebenso für Energie:

$$E = \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \epsilon_p n(\epsilon_p)$$

$$= \frac{gVm^{3/2}}{12\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} \mp 1}$$

thermodynamische Beziehungen:

- $\Phi = -PV$ vergleiche mit E
 $\Rightarrow PV = \frac{2}{3} E$

wie für klassische ideale Gase ($PV=NkT, E=\frac{3}{2}NkT$)
unabhängig vom Spin!

- $P = -\frac{1}{V} \Phi$
 $= -T^{5/2} \varphi(\frac{\mu}{T})$
 $N = VT^{3/2} n(\frac{\mu}{T})$
 $S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} \Big|_{V, \mu} = VT^{3/2} s(\frac{\mu}{T})$
 $\frac{S}{N} = \frac{s(\mu/T)}{n(\mu/T)}$

\Rightarrow Adiabaten Gleichung

Ausgangspunkt: $S = const, N = const$

$\Rightarrow \mu/T = const$

$\Rightarrow VT^{3/2} = const, PT^{-5/2} = const$

$\Rightarrow PV^{5/3} = const$ (wie klassische)

Weiteres Vorgehen

Herleitung der Zustandsgleichungen

benötige μ/T

aus $N = VT^{3/2} n(\mu/T)$: nach μ/T auflösen

explizite Rechnungen für

- 1) klassischer Grenzfall
 - 2) Fermionen
 - 3) Bosonen
- } bei tiefen Temperaturen

3.) Klassischer Grenzfall

sollte sich ergeben für

- 1) verschwindender Abstand der Energieniveaus,
d.h. für großes Volumen $V \rightarrow \infty$, d.h. $v \gg \lambda^3$

dann: $\sum_{\vec{p}} \rightarrow \int d^3p$ wie oben

- 2) verschwindender Unterschied zwischen Bose- und Fermi-Statistik,

d.h. Term ± 1 vernachlässigbar

erfordert offensichtlichen Grenzfall $z = e^{\mu/kT} \ll 1$

Zunächst: entwickle $g_v(z)$

$$\left. \begin{array}{l} g_v(z) \\ f_v(z) \end{array} \right\} = \frac{1}{\Gamma(v)} \int_0^\infty dx \frac{x^{v-1}}{e^x z^{-1} \mp 1} \quad (\text{siehe S. 120a})$$

$$= \sum_{k=1}^{\infty} (\pm 1)^{k+1} \frac{z^k}{k^v}$$

Gleichung für N (S. 120)

$$\frac{\lambda^3}{v} = g \begin{cases} g_{3/2}(z) \\ f_{3/2}(z) \end{cases}$$

$$= g \sum_{k=1}^{\infty} (\pm 1)^{k+1} \frac{z^k}{k^v}$$

$$= g \left(z \pm \frac{z^2}{2^{3/2}} + \mathcal{O}(z^3) \right)$$

Grenzfall ist $\frac{\lambda^3}{v} \ll 1$, $z \ll 1$ ($g = \mathcal{O}(1)$)

→ iteratives Auflösen nach z :

0. Näherung: $z = \frac{\lambda^3}{g v}$

1. Näherung: $\frac{\lambda^3}{v} = g z \pm \frac{g}{2^{3/2}} \frac{\lambda^6}{g^2 v^2}$

$$\Rightarrow z = \frac{\lambda^3}{g v} \left(1 \mp \frac{\lambda^3}{2^{3/2} g v} + \mathcal{O}\left(\frac{\lambda^6}{v^2}\right) \right)$$

genauso: Entwicklung für Φ und z einsetzen:

$$\begin{aligned}\Phi &= -\frac{gV kT}{\lambda^3} \left\{ g_{5/2}(z) \right. \\ &\quad \left. f_{5/2}(z) \right\} \\ &= -\frac{gV kT}{\lambda^3} \left(z \pm \frac{z^2}{2^{5/2}} + \mathcal{O}(z^3) \right) \\ &= -\frac{gV kT}{\lambda^3} \left(\frac{\lambda^3}{gV} \mp \frac{\lambda^6}{2^{5/2} g^2 V^2} \pm \frac{\lambda^6}{2^{5/2} g^2 V^2} + \mathcal{O}\left(\frac{\lambda^9}{V^2}\right) \right) \\ &= -NkT \left(1 \mp \frac{\lambda^3}{2^{5/2} gV} + \mathcal{O}\left(\frac{\lambda^6}{gV^2}\right) \right) \quad \frac{1}{2^{3/2}} - \frac{1}{2^{5/2}} = \frac{1}{2^{5/2}}\end{aligned}$$

$$\Rightarrow PV = -\Phi = NkT (1 \mp \dots)$$

klassische Zustandsgleichung

Quantenkorrekturen

für Bosonen: Korrektur $\left(1 - \frac{\lambda^3}{2^{5/2} gV} + \dots\right)$

→ Verringerung des Druckes
wie wie anziehende Wechselwirkung
(Clusterbildung)

für Fermionen: Korrektur $\left(1 + \frac{\lambda^3}{2^{5/2} gV} + \dots\right)$

→ Vergrößerung des Druckes
wie abstoßende Wechselwirkung
(Pauli Ausschließungsprinzip)

(tatsächlich für wechselwirkungsfreies System)

chemisches Potential:

$$z = e^{\beta\mu}, \quad z = \frac{\lambda^3}{v g} + \frac{1}{2^{3/2}} \left(\frac{\lambda^3}{v g}\right)^2 + \dots$$

$$z \ll 1:$$

$$\mu = kT \ln z$$

$$= kT \left(\underbrace{\ln \frac{\lambda^3}{v g}}_{\ll 1} + \frac{1}{2^{3/2}} \frac{\lambda^3}{v g} + \dots \right)$$

→ $\mu < 0$ wie erforderlich (s.o.)

freie Energie

$$F = \Phi + \mu N$$

$$= F_{\text{klassisch}} + kT \frac{N \lambda^3}{2^{3/2} v} + \dots$$

Bemerkungen

• Quantenkorrekturen: Parameter $\lambda^3 = \frac{h^3}{\sqrt{m}^3}$ enthalten Planck-Konstante h

• Quantenkorrekturen wirken wie Wechselwirkung auch für wechselwirkungsfreie Systeme.

Sie hängen nur von der Statistik ab

Bezeichnung: Austauschkorrekturen

• Gültigkeit der klassischen Näherung:

$$z \ll 1 \quad \text{und} \quad \lambda \ll v^{1/3}$$

d.h. für $\frac{v}{N}$ groß: starke Verdünnung

bzw. für λ klein: hohe Temperatur

• klassischer Grenzfall für Besetzungszahlen:

$$n(\epsilon_p) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} \mp 1} \rightarrow n(\epsilon_p) = e^{-\beta \epsilon_p} \frac{\lambda^3}{g v} \ll 1$$

4.) Das ideale Fermi-Gas

zunächst für $T=0$ (entartetes Fermi-Gas)

N Fermionen

Grundzustand: die N niedrigsten Zustände sind besetzt

Entartungsgrad $g=2$ (für Elektronen z. B.)

Fermi-Kugel:

$$\begin{aligned} N &= g \sum_{p \leq p_F} 1 \\ &= g \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \theta(p_F - p) \\ &= \frac{g V p_F^3}{6\pi^2 \hbar^3} \end{aligned}$$

Fermi-Impuls $p_F = \left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{1/3} \hbar n^{1/3}$ ($n = \frac{N}{V}$, Teilchendichte)

Fermi-Energie $\epsilon_F = \frac{p_F^2}{2m}$
 $= \left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} n^{2/3}$

Grundzustandsenergie

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \frac{p^2}{2m} \theta(p_F - p) \\ &= \frac{gV p_F^5}{20\pi^2 \hbar^3 m} \\ &= \frac{3}{5} \epsilon_F N \end{aligned}$$

allgemein gilt $PV = \frac{2}{3} E \Rightarrow$

$$P_0 = \frac{2}{5} \epsilon_F N/V \quad (\text{Druck bei } T=0 !)$$

Entropie $S=0$ (vollständige Information über besetzte Zustände)

auch $TS=0$, Verteilungsfunktion ist $\theta(\epsilon_F - \epsilon)$

mit Gibbs-Duhem: $\mu = \frac{1}{N}(E + PV - TS)$

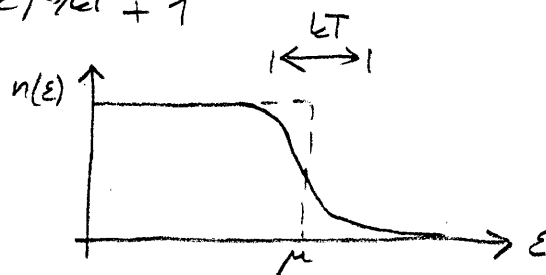
$$= \frac{1}{N} \epsilon_F N \left(\frac{3}{5} + \frac{2}{5}\right) = \epsilon_F$$

anschaulich: Zufügen eines weiteren Fermions erfordert

Energie $\mu = \epsilon_F$ (alle niedrigeren Zustände sind schon besetzt)

Grenzfall: starke Entartung: $\frac{\mu}{kT} \gg 1$

Fermi-Verteilung $n(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} + 1}$



($T \rightarrow 0$:

$e^{(\epsilon-\mu)/kT} \rightarrow \infty$ für $\epsilon > \mu$
 $\rightarrow 0$ für $\epsilon < \mu$)

symmetrisch um $\epsilon = \mu$, $n(\mu) = \frac{1}{2}$:

$$\frac{1}{e^x + 1} = 1 - \frac{1}{e^{-x} + 1}$$

Zur weiteren Auswertung der allgemeinen Formeln: verwende ϵ_F für Vorfaktoren:

$$\epsilon_F = \left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} n^{2/3} \rightarrow V = N \frac{3\pi^2 \hbar^3}{\sqrt{2} g m^{3/2}} \rightarrow$$

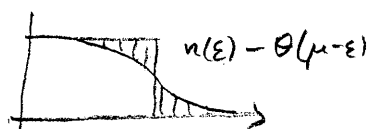
$$\Phi = -PV = -N \epsilon_F^{-3/2} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{3/2} n(\epsilon)$$

und

$$1 = \frac{3}{2} \epsilon_F^{-3/2} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{1/2} n(\epsilon) \quad (\text{aus Gleichung für } \langle N \rangle)$$

- Zur Berechnung von Integralen des Typs $\int_0^\infty d\epsilon f(\epsilon) n(\epsilon) =: I$ (Methode von Sommerfeld)

Zerlegung: $I = \int_0^\mu d\epsilon f(\epsilon) + \int_0^\infty d\epsilon f(\epsilon) [n(\epsilon) - \theta(\mu - \epsilon)]$



wie für $T=0$

untere Grenze kann nach $-\infty$ verschoben werden, da $n(\epsilon \rightarrow -\infty) \rightarrow 1$ (exponentiell) (beachte: gültig für $\mu/kT \gg 1$)

Integrand ist antisymmetrisch um $\epsilon = \mu$
 \Rightarrow entwickle um $\epsilon = \mu$

entwickele $f(\varepsilon)$ um $\varepsilon = \mu$,

Variable $x = \frac{\varepsilon - \mu}{kT}$

wegen Antisymmetrie: nur Terme f' , $f^{(3)}$ etc tragen bei

$$\begin{aligned} I &= \int_0^{\mu} d\varepsilon f(\varepsilon) + \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left(\frac{1}{e^x + 1} - \theta(-x) \right) \left[f'(\mu) (kT)^2 x + \frac{1}{3!} f^{(3)}(\mu) (kT)^4 x^3 + \dots \right] \\ &= \int_0^{\mu} d\varepsilon f(\varepsilon) + 2(kT)^2 f'(\mu) \int_0^{\infty} dx \frac{x}{e^x + 1} + 2(kT)^4 f^{(3)}(\mu) \int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x + 1} + \dots \end{aligned}$$

verwende $\frac{1}{e^x + 1} - \theta(-x) = 1 - \frac{1}{e^{-x} + 1} - \theta(-x) = -\left(\frac{1}{e^{-x} + 1} - \theta(x) \right)$

und $\frac{1}{e^x + 1} - \theta(-x) = \frac{1}{e^x + 1}$ für $x > 0$

Faktor 2: gleicher Beitrag von $\int_0^{\infty} dx$

$$= \int_0^{\mu} d\varepsilon f(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 f'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (kT)^4 f^{(3)}(\mu) + \dots$$

asymptotische Reihe in T^n

$$I(\lambda) = \sum_{k=0}^m a_k \lambda^k + R_m(\lambda)$$

mit 1.) $\lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{R_m(\lambda)}{\lambda^m} = 0$

2.) $\lim_{m \rightarrow \infty} R_m(\lambda) = 0$

→ gute Näherung für endlich viele Terme

$I(T)$ nicht in Taylorreihe entwickelbar:
divergiert für $T < 0$

Anwendung für Gleichung von $\langle N \rangle$: $f(\epsilon) = \sqrt{\epsilon}$

$$1 = \left(\frac{\mu}{\epsilon_F}\right)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 + O(T^4)\right)$$

iteratives Auflösen nach μ :

$$\left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\epsilon_F}\right)^2\right)^{-2/3}$$

$$(1+x)^a \approx 1+ax+\dots$$

$$\mu = \epsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\epsilon_F}\right)^2 + O(T^4)\right)$$

→ für $T \neq 0$ sind nicht alle Zustände unterhalb von ϵ_F besetzt \Rightarrow chemisches Potential ist kleiner als ϵ_F

analoge Rechnung für Φ : $f(\epsilon) = \epsilon^{3/2}$

$$\Phi = -\frac{N}{\epsilon_F^{3/2}} \left(\frac{2}{5} \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{3}{2} \mu^{1/2} + \dots\right)$$

μ eingesetzt:

$$\Phi = -\frac{2}{5} N \epsilon_F \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\epsilon_F}\right)^2 + O(T^4)\right)$$

mit $\Phi = -PV$, $E = \frac{3}{2} PV \Rightarrow$

kalorische Zustandsgleichung

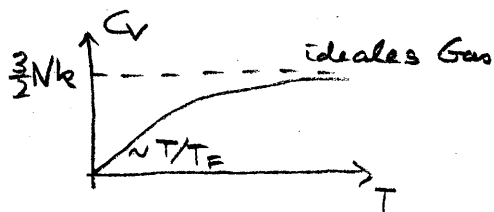
$$E = \frac{3}{5} N \epsilon_F \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\epsilon_F}\right)^2 + O(T^4)\right)$$

Temperaturabhängigkeit

Wärmekapazität (bei tiefen Temperaturen)

$$C_{V,N} = Nk \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F} \quad \text{mit } T_F = \frac{\epsilon_F}{k}$$

(Fermi-Temperatur)



anschaulich: bei $T=0$: Zustände bis $\epsilon = \epsilon_F$ besetzt

Temperaturerhöhung: nur Zustände in der Nähe von ϵ_F können angeregt werden

pro Teilchen: Energie $\sim kT$

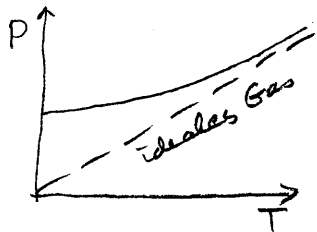
Anteil der Teilchen in $[\epsilon_F - kT, \epsilon_F]$: $\sim N \frac{kT}{\epsilon_F}$

Gesamtenergieerhöhung $\delta E \sim kT \cdot N \frac{kT}{\epsilon_F} \Rightarrow C_V \sim kN \frac{T}{T_F}$

Druck (aus $\Phi = -PV$)

$$P = \frac{2}{5} \left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3} \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F}\right)^2 + O(T^4)\right)$$

Druckerhöhung bei $T \rightarrow 0$: Folge des Pauli-Prinzips



$$\Rightarrow \alpha_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T = \frac{3V}{2E_F N} \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F}\right)^2 + \dots\right)$$

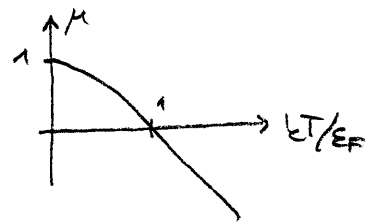
Entropie aus $TS = E + PV - \mu N$

$$S = kN \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F}$$

für $T \rightarrow 0$: $S \rightarrow 0$ (3. Hauptsatz)

Ergänzungen

- Gleichung für N liefert $\mu(N/V)$
 Näherung für $T \rightarrow 0$: $\mu = \mu_0 - cT^2 + \dots$
 numerisch für große T



- Fermi-Temperatur T_F
 auch: Entartungstemperatur

$$T_F = \frac{E_F}{k} = 3.85 \cdot 10^{-38} \frac{1}{m[g]} \left(\frac{N}{V[cm^3]}\right)^{2/3} \cdot K$$

Masse, Dichte

Angabe auch
in eV:
 $1eV \hat{=} 10^4 K$

typische Werte:

Metallelektronen $\sim 10^5 K$

Neutronen im Kern $\sim 5 \cdot 10^{11} \left(\frac{A-Z}{A}\right)^{2/3}$

$T \ll T_F$: Entartung

$T \gg T_F$: klassischer Grenzfall

• Zustandsdichte

= Anzahl der Zustände pro Energieintervall

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

↑
Dispersionsrelation $\epsilon(\vec{p})$
unabhängig von Statistik

dagegen: benötigte $n(\epsilon) =$ Verteilung der Zustände für die Berechnung statistischer Größen

verwende:

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

Beispiel: Teilchenzahl

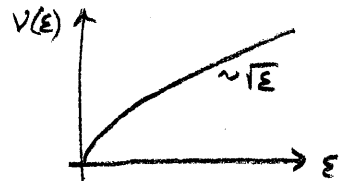
$$N = \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon v(\epsilon) n(\epsilon)$$

für freie Elektronen: $\epsilon_{\vec{p}} = \frac{\vec{p}^2}{2m}$

$$v(\epsilon) = \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \delta(\epsilon - \frac{\vec{p}^2}{2m}) = \frac{gV}{2\pi^2\hbar^3} \int dp p^2 \delta(\epsilon - \frac{p^2}{2m})$$

$$= \frac{3}{2} N \frac{\sqrt{\epsilon}}{\epsilon_F^{3/2}}$$

(wie für alle nicht-relativistische nicht-wechselwirkende Teilchen



damit z.B.

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} v(\epsilon_F) k^2 T + O(T/T_F)^3$$

$$\chi_T = \frac{V}{N^2} v(\epsilon_F) + O(T/T_F)^2$$

• Anmerkungen zu Realen Fermionen

Coulomb-Wechselwirkung:

$$H = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

r_{ij} = Abstand

Umskalierung: $r' = \frac{r}{r_0}$, $p' = p r_0$ (kanonische Transformation!)

$$\text{mit } r_0 = \left(\frac{3V}{4\pi N} \right)^{1/3} \Rightarrow$$

$$H = \frac{1}{r_0^2} \left(\sum_i \frac{p_i'^2}{2m} + r_0 \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r'_{ij}} \right)$$

\Rightarrow Coulomb-Wechselwirkung ist umso unwichtiger,
je kleiner r_0 , d.h.
je größer die Dichte N/V

Beispiele:

Elektronen im Festkörpern: z.B. 1-wertige Alkalimetalle

$$E_F \sim \text{einige eV}$$

^3He : Suprafluidität bei $T \approx 10^{-3} \text{K}$

kurzreichweitige WW \rightarrow BCS-Paarbildung

\rightarrow Meffektiv, $E_F \sim 10^{-4} \text{eV}$

Kernmaterie, auch Neutronensterne (dort aber Gravitation!)

Weißer Zwerge: Elektronengas mit $E_F \sim 10^9 \text{K}$

(Nullpunktdruck \leftrightarrow Gravitationsanziehung)

5.) Das Bose-Gas

Bose-Einstein-Kondensation

(S. Bose 1924, A. Einstein 1924, 25 theoretisch vorhergesagt
experimentelle Bestätigung: 1995)

Bosonen: z.B. Spin $s=0$, $g=1$

nicht-relativistisch: $\epsilon_{\vec{p}} = \frac{p^2}{2m}$

Grundzustand: alle Teilchen haben $\vec{p}=0$ (bei $T=0$)
(kein Ausschließungsprinzip für Bosonen)

bereits bekannt: Teilchenzahl

$$N = \sum_{\vec{p}} n(\epsilon_{\vec{p}})$$

$$n(\epsilon_{\vec{p}}) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\vec{p}} - \mu)} - 1}$$

für große Teilchenzahl, großes Volumen:

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

$$N = \dots V \dots \int_0^{\infty} d\epsilon$$

bekanntes Ergebnis:

$$\frac{\lambda^3}{v} = g_{3/2}(z)$$

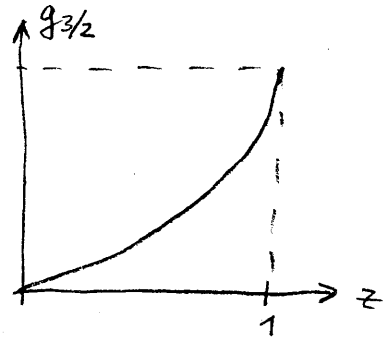
mit $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m kT}}$, $v = \frac{V}{N}$, $z = e^{\mu/kT}$

$$g_{3/2}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx \frac{\sqrt{x}}{e^x z^{-1} - 1}$$

$$= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^{3/2}}$$

Konvergenz erfordert $z \leq 1$

$$g_{3/2}(1) = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612\dots$$



betrachte fest vorgebene N, V , d.h. ν

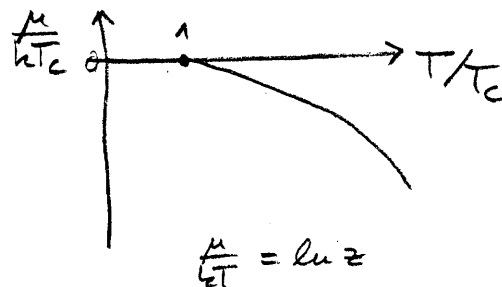
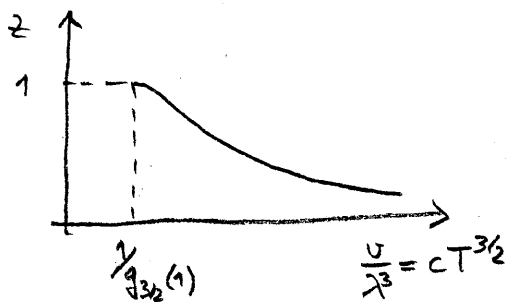
$\lambda^3/\nu = g_{3/2}(z)$ ergibt T als Funktion von z

→ Bedingung $z < 1$ ergibt $T > T_c$

kritische Temperatur aus $\frac{\lambda^3}{\nu} = g_{3/2}(z) < g_{3/2}(1) = \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$

$$\Rightarrow \boxed{T > T_c = \frac{1}{k} \frac{2\pi^2 k^2}{m(\nu \zeta(3/2))^{2/3}}$$

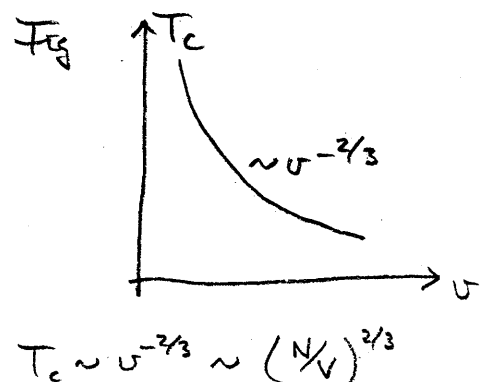
(Fig)



Verhalten für $T \leq T_c$?

→ Divergenz bei $T = T_c$, $z = 1$ abspalten

→ zurück zur Herleitung



$$N = \sum_{\vec{p}} \frac{1}{e^{\beta \epsilon_{\vec{p}}} z^{-1} - 1} \xrightarrow{?} \int d^3 p$$

Übergang nur erlaubt,
wenn alle Terme konvergieren

→ für $z=1$: Problem mit
Grundzustand $\epsilon_{\vec{p}}=0$

→ in $\sum_{\vec{p}}$: Term zum Grundzustand abspalten

richtig ist:

$$N = \frac{1}{z^{-1} - 1} + \sum_{\vec{p} \neq 0} n(\epsilon_{\vec{p}})$$

$$= \frac{1}{z^{-1} - 1} + \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p n(\epsilon_{\vec{p}})$$

Integral wie oben

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

Anzahl der Teilchen in angeregten Zuständen

↳ $N_0 =$ Zahl der Teilchen im Grundzustand mit $\epsilon=0$

(für Fermionen: $N_0=0$ oder $N_0=1$ möglich, also $N_0 \ll N$)

T_c von oben eingesetzt:

$$N = \frac{1}{z^{-1} - 1} + N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{3/2}(1)} \quad *$$

$$= \theta(N)$$

$= \theta(1)$, d.h. vernachlässigbar, außer für

$$\frac{1}{z^{-1} - 1} \simeq N \Rightarrow z \simeq 1 - \frac{1}{N}$$

d.h. sehr nahe bei $z=1$

$$* \quad \frac{1}{T_c^{3/2}} = \frac{1}{\lambda^3 T^{3/2}} = \left(\frac{2\pi m k}{h^2} \right)^{3/2} g_{3/2}(1)$$

⇒ 1.) für $T > T_c$

so daß $z < 1$ (mit $1 - z \gg \frac{1}{N}$)

ist der erste Term $= N_0$ vernachlässigbar
(bisherige Rechnung gültig)

2.) für $T < T_c$

so daß $z \rightarrow 1$, 1. Term wird makroskopisch $\sim O(N)$

$$N = N_0 + N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{3/2}(1)}$$

$g_{3/2}$ ist stetig bei $z=1$, $= 1$

$$N = N_0 + N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

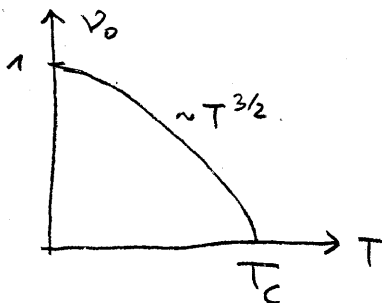
$$\boxed{N_0 = N \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right)}$$

⇒ für $T < T_c$ wird die Anzahl der Bosonen
im Grundzustand makroskopisch $\sim O(N)$

Anteil $\nu_0 = \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ v \text{ fest}}} \frac{N_0}{N}$

$$\nu_0 = \begin{cases} 0 & \text{für } T > T_c(v) \\ 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} & \text{für } T < T_c \end{cases}$$

Bose-Einstein-Kondensation



- Frage: zweiter und höhere Terme ebenfalls abspalten?
betrachte Zustände für Teilchen im Kasten der Länge L :

erster angeregter Zustand: $\vec{p} = \left(\frac{2\pi\hbar}{L}, 0, 0\right) =: \vec{p}_1$

Anzahl der Teilchen in diesem Zustand:

$$n_1 = n(\varepsilon_{\vec{p}_1}) = \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_{\vec{p}_1} / 2m} z^{-1} - 1} < \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_{\vec{p}_1} / 2m} - 1} \approx \frac{2m}{\beta \varepsilon_{\vec{p}_1}^2} \sim V^{2/3}$$

da $z < 1$

dagegen skaliert N (und N_0 für $T < T_c$) wie V :

$$N \sim N_0 \sim V \text{ für festes } \nu$$

$\Rightarrow n_1$ vernachlässigbar für $V \rightarrow \infty$

- Frage: entsprechende Änderungen in Φ, E, \dots ?

z. B. $\Phi = \dots \int d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1}$

Integrand enthält zusätzlichen Faktor $\varepsilon \rightarrow 0$

unterdrückt den divergenten Term auch bei $z \rightarrow 1$

anschaulich: auch makroskopisch viele Teilchen im Grundzustand $\varepsilon_{\vec{p}} = 0$ tragen nichts zu E bei

z. B. explizit für Druck:

$$P = -\frac{\Phi}{V} = \frac{1}{\beta V} \ln z_G$$

$$= -\frac{1}{\beta V} \ln \underbrace{(1 - e^{\beta\mu})}_{=z} + \text{Terme zu } \varepsilon_{\vec{p}} \neq 0$$

$$= z$$

$$= z(V): \text{ siehe oben: } z \sim \frac{1}{V}$$

$$P: \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \left(1 - \frac{1}{V}\right)$$

$$= \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \frac{1}{V} = 0$$

Grundzustand trägt nicht zum Druck bei

thermodynamische Größen für Bose-Gase

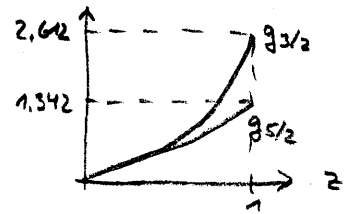
• Druck

$$P = \frac{kT}{\lambda^3} g_{5/2}(z) \quad \text{für } T > T_c$$

$$= \frac{kT}{\lambda^3} g_{5/2}(1) \quad \text{für } T < T_c \quad (g_{5/2}(1) = \zeta(\frac{5}{2}) = 1.342\dots)$$

für $T > T_c$ kann λ^3 durch $v g_{3/2}(z)$ ersetzt werden:

$$P = \frac{kT}{v} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} \quad \text{für } T > T_c$$



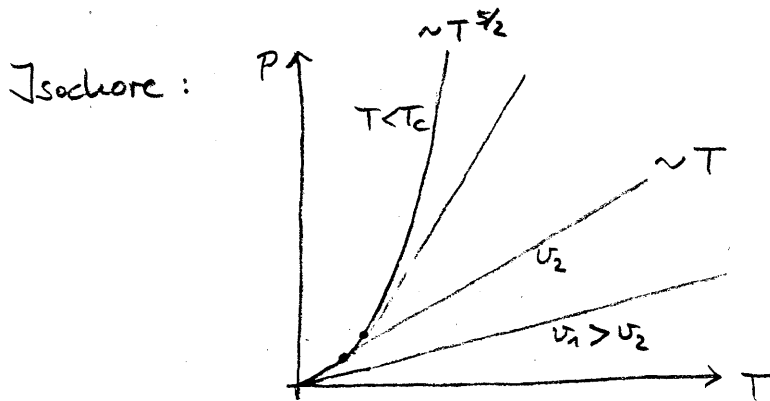
für $z \rightarrow 0$: $g_{5/2} \sim g_{3/2} \sim z$

$$P \rightarrow \frac{kT}{v} \quad \text{für } z \rightarrow 0$$

klassische Zustandsgleichung

(gültig für große T , große v)

$$P \rightarrow \frac{kT}{\lambda^3} g_{5/2}(1) \sim T^{5/2} \quad \text{für } z \rightarrow 1 \quad (\text{kleine } T < T_c)$$



klassisch: $PV = NkT$

$$(T_c \sim v^{-2/3})$$

- Entropie

$$\text{aus } S = - \frac{\partial \Phi}{\partial T} \Big|_{V, \mu}$$

(Φ : S. 120)

$$\text{benötige } \frac{d}{dz} g_\nu(z) = \frac{d}{dz} \sum \frac{z^k}{k^\nu} = \sum \frac{z^{k-1}}{k^{\nu-1}} = \frac{1}{z} g_{\nu-1}(z)$$

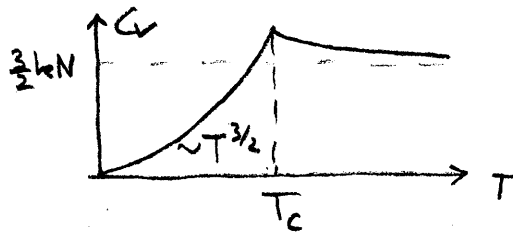
$$S = kN \begin{cases} \frac{5}{2} \frac{U}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \ln z & \text{für } T > T_c \\ \frac{5}{2} \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} & \text{für } T < T_c \end{cases}$$

(für $T < T_c$: S. 134, 135
 $N \frac{U}{\lambda^3} g_{3/2}(z) = N - N_0 = N \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$)

daraus:

- Wärmekapazität

$$C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{V, N} = kN \begin{cases} \frac{15}{4} \frac{U}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{3}{4} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} & \text{für } T > T_c \\ \frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} & \text{für } T < T_c \end{cases}$$



auch hier: $S, C_V \sim T^{3/2} \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$

das Kondensat (Teilchen im Grundzustand) trägt nicht bei,

Kondensat hat $S = 0$

• Experimentell:

Entdeckung ~ 70 Jahre nach theoretischer Vorhersage

1995 Anderson et al

~ 2000 ⁸⁷Rb-Atome, spin-polarisiert in
Quadrupolfalle,
T_c ~ 10⁻⁷ K,
metastabil, ~ 10 sec beobachtet
(stabile Phase ist Festkörper)

später auch ⁷Li (T_c ~ 4 · 10⁻⁷ K)

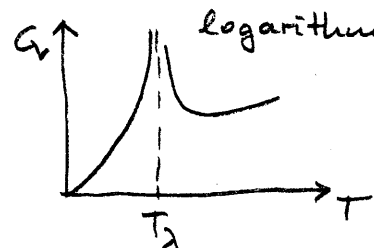
1998: Kleppner, Greytak

~ 10⁸ Wasserstoffatome, T_c ~ 50 μK, 5 sec

• früher bekanntes Phänomen:

Suprafluidität bei ⁴He

λ - Anomalie



logarithmische Singularität bei

T_λ = 2.18 K

Phasenübergang

theoretisch: T_c = $\frac{1}{k} \frac{2.7 \hbar^2 / m}{(5/2) \pi^{2/3}}$

= 3.14 K für ⁴He

tatsächlich: Wechselwirkung in ⁴He ist wesentlich

Zwei-Flüssigkeitsmodell:

Suprafluidität durch BE-Kondensation

Kondensat nur in einer Komponente (~ 8% Anteil bei T=0)

6.) Das Photonengas - Strahlungsgesetze

• Eigenschaften von Photonen

a) Photonen sind masselos: $E_p = c|\vec{p}|$, $v = c$
haben Spin 1 mit Helizitäten $\lambda = \frac{\vec{s} \cdot \vec{p}}{|\vec{p}|} = \pm 1$

(Folge der Lorentz-Invarianz von λ : Wert 0 ist ausgeschlossen)

Entartungsgrad $g = 2$

b) Photonen sind praktisch wechselwirkungsfrei
 $\gamma\gamma$ -Streuung (aus QED, Störungstheorie:

$$\text{Wirkungsquerschnitt } \sigma \sim 10^{-50} \text{ cm}^2$$

$$\rightarrow \text{mittlere Stoßzeit } \Delta\tau = \frac{(V/N)}{c\sigma} \sim 10^{40} \text{ sec } \frac{V/\text{cm}^3}{N}$$

\rightarrow ideales Quantengas

c) Wechselwirkung mit umgebender Materie ist ebenfalls schwach aber wesentlich für die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts

d) Zahl der Photonen ist nicht erhalten

Emission, Absorption durch/von umgebender Materie immer erlaubt (Masse = 0)

\rightarrow keine Bedingung an Teilchenzahl N

im folgenden: betrachte Photonen im Hohlraum

Volumen V , Temperatur T gegeben

Photonengas = Strahlungsfeld im Hohlraum

kanonische Zustandssumme (= großkanonisch mit $\mu=0$)

$$Z = \text{Sp}(e^{-\beta H})$$

$$= \sum_{\{n_{\vec{p},\lambda}\}} e^{-\beta \sum_{\vec{p},\lambda} \epsilon_{\vec{p}} n_{\vec{p},\lambda}}$$

$$= \left[\prod_{\vec{p} \neq 0} \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_{\vec{p}}}} \right]^2 \leftarrow \text{von } \sum_{\lambda=\pm 1}$$

Freie Energie

$$F(T, V) = -kT \ln Z$$

$$= 2kT \sum_{\vec{p} \neq 0} \ln(1 - e^{-\epsilon_{\vec{p}}/kT})$$

$$= \frac{2V}{\beta} \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \ln(1 - e^{-\beta \epsilon_{\vec{p}}})$$

$$= \frac{V(kT)^4}{\pi^2 (\hbar c)^3} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - e^{-x})$$

Substitution $x = \beta \epsilon_{\vec{p}} = \beta c |\vec{p}|$

partielle Integration

$$\int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - e^{-x})$$

$$= -\frac{4}{3} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = -2 \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^4} = -2 \zeta(4) = -\frac{\pi^4}{45}$$

$$= -\frac{V(kT)^4}{(\hbar c)^3} \frac{\pi^2}{45}$$

$$\boxed{F(T, V) = -\frac{4\sigma}{3c} VT^4} \quad \text{mit} \quad \sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5.7 \cdot 10^{-8} \text{ J s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-4}$$

Folgerungen:

Entropie $S = -\frac{\partial F}{\partial T} \Big|_V = \frac{16\sigma}{3c} VT^3$

Energie $E = F + TS = \frac{4\sigma}{c} VT^4$ (Stefan-Boltzmann: $E \sim T^4$)

Druck $P = -\frac{\partial F}{\partial V} \Big|_T = \frac{4\sigma}{3c} T^4$

also $PV = \frac{1}{3} E$ (Folge der relativistischen Dispersion)

Wärmekapazität

$$C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V = \frac{16\sigma}{c} VT^3$$

Strahlungsgesetze

mittlere Besetzungszahl $\langle n_{\vec{p}, \lambda} \rangle = \frac{1}{e^{\epsilon_{\vec{p}}/kT} - 1} = n(\epsilon_{\vec{p}})$

wie für Bosonen allgemein, aber mit $\mu=0$

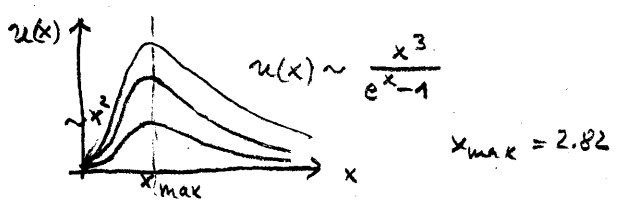
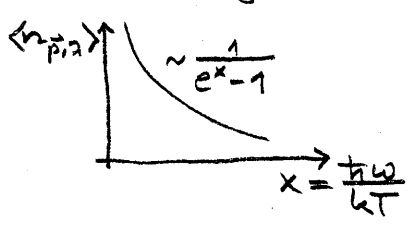
auch aus $\langle n_{\vec{p}, \lambda} \rangle = \frac{Sp(n_{\vec{p}, \lambda} e^{-\beta H})}{Sp(e^{-\beta H})}$

Anzahl der besetzten Zustände in d^3p : $\langle n_{\vec{p}, \lambda} \rangle \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} d^3p$
" " " " " in $d\omega$: ersetze $d^3p = 4\pi p^2 dp$, $dp = \frac{\hbar}{c} d\omega$
 $\langle n_{\vec{p}, \lambda} \rangle \cdot \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$

→ spektrale Energiedichte: $\times \hbar\omega/V$

$u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$ Planck'sches Strahlungsgesetz

- $\langle n_{\vec{p}, \lambda} \rangle$ divergiert für $\vec{p} \rightarrow 0$ ("Infrarot katastrophe")
 unendlich viele Photonen mit $\vec{p}=0, \omega=0$
 aber: Energiedichte $\sim \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \xrightarrow{\omega \rightarrow 0} \omega^2 d\omega$ bleibt endlich



Maximum bei $\hbar\omega_{max} = 2.82 kT$
Wien'sches Verschiebungsgesetz

• Grenzfälle

a) niedrige Frequenzen: $\hbar\omega \ll kT$: $u(\omega) = \frac{kT\omega^2}{\pi^2 c^3}$

Rayleigh-Jeans

Ergebnis der klassischen Physik

für $\omega \rightarrow \infty$: $\int d\omega u(\omega) = \infty$: "Ultraviolett katastrophe"

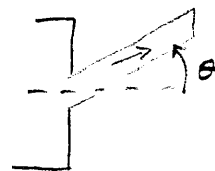
b) hohe Frequenzen: $\hbar\omega \gg kT$: $u(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\hbar\omega/kT}$

Wien'sches Gesetz (empirisch gefunden)

- Hohlraumstrahlung

im Hohlraum: isotrop

durch Öffnung austretend: Geometrie



$$\begin{aligned} \text{Intensität } I(\omega, T) &= \int \frac{d\Omega}{4\pi} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{pro Zeiteinheit}}}{c u(\omega) \cos\theta} \\ &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^1 dy \, y \, c u(\omega) = \frac{c}{4} u(\omega) \end{aligned}$$

Halbkugel

gesamte abgestrahlte Leistung (pro Flächeneinheit)

$$I_E(T) = \int d\omega I(\omega, T) = \sigma T^4$$

(Strahlung eines schwarzen Körpers)

Beispiel: 3K-Hintergrundstrahlung

→ Ergänzung

- Mittlere Photonenanzahl

$$\begin{aligned} N &= 2 \sum_{\vec{p} \neq 0} \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \\ &= \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{d\omega \, \omega^2}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} \\ &= \frac{V (kT)^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{dx \, x^2}{e^x - 1} \\ &= \frac{2 \zeta(3)}{\pi^2} V \left(\frac{kT}{\hbar c} \right)^3 \approx 0.244 V \left(\frac{kT}{\hbar c} \right)^3 \end{aligned}$$

Ähnlichkeit zum klassischen idealen Gas:

$$\text{mit } P = \frac{4\sigma}{3c} T^4 \sim T^4, \quad N \sim T^3 \Rightarrow PV = 0.9 NkT$$

$$\text{ebenso: } S = 3.6 Nk$$

aber $N = N(T)$ nicht fest

→ Druck pro Teilchen ungefähr wie für klassisches ideales Gas

thermische Wellenlänge

$$\lambda = \frac{2\pi}{k_{max}} = \frac{2\pi\hbar c}{2.82 kT} \approx \frac{0.510 [cm]}{T [K]}$$

$$\rightarrow N \approx 2.70 \frac{V}{\lambda^3}$$

mittlerer Abstand der Photonen = $(\frac{V}{N})^{1/3} \approx \lambda$:

→ deshalb ist QM-Beschreibung erforderlich

z.B. T = 300 K

$$\rightarrow \lambda \approx 1.7 \cdot 10^{-3} cm, \quad \frac{N}{V} \approx 5.5 \cdot 10^8 / cm^3$$

Sonne, T = 10⁷ K (→ Druck P ~ 10⁷ atm)

$$\rightarrow \lambda \approx 5 \cdot 10^{-8} cm, \quad \frac{N}{V} \approx 2 \cdot 10^{22} / cm^3$$

- wäre m ≠ 0: Photon massiv
 - Spin 1 mit λ = ±1 und 0
 - Faktor 3/2 im Stefan-Boltzmann-Gesetz (messbar!)

chemisches Potential

aus GIBBS-Duhem: E = TS - PV + μN

$$\Rightarrow \mu = \frac{1}{N}(E - TS + PV) = \frac{1}{N}(4 - \frac{16}{3} + \frac{4}{3}) \frac{\sigma VT^4}{3c} = 0$$

unabhängig von T

Grund: Teilchenzahl ist keine Erhaltungsgröße

allgemein:

betrachte F(T, V, N) mit "Teilchenzahl" N

Regel: F wird minimal:

$$\frac{\partial F}{\partial N} \Big|_{T, V} = 0$$

dies ist aber = μ, d.h. μ = 0

ebenso: μ = 0 folgt aus Maximalität der Entropie

$$\frac{\partial S}{\partial N} \Big|_{E, V} = - \frac{\mu}{T} = 0$$

Fluktuationen

wie oben S.

Ausgangspunkt $\bar{\Phi} = -\frac{1}{\beta} \ln \sum_{\{n_{\vec{q}}\}} e^{-\beta \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}} (\epsilon_{\vec{p}} - \mu)}$

mittlere Teilchenzahl $\langle n_{\vec{q}} \rangle = \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial \epsilon_{\vec{q}}} = \frac{\sum_{\{n_{\vec{p}}\}} n_{\vec{q}} e^{-\beta \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}} (\epsilon_{\vec{p}} - \mu)}}{\sum e^{-\beta \sum \dots}}$

Zweite Ableitung

$$-\beta (\Delta n_{\vec{q}})^2 = -\beta (\langle n_{\vec{q}}^2 \rangle - \langle n_{\vec{q}} \rangle^2) = \frac{\partial^2 \bar{\Phi}}{\partial \epsilon_{\vec{q}}^2}$$

$$(\Delta n_{\vec{q}})^2 = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial^2 \bar{\Phi}}{\partial \epsilon_{\vec{q}}^2} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_{\vec{q}}} \langle n_{\vec{q}} \rangle$$

$$= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_{\vec{q}}} \left(\frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\vec{q}} - \mu)} \mp 1} \right)$$

(±: Bosonen
Fermionen)

$$= \frac{e^{\beta(\epsilon_{\vec{q}} - \mu)}}{(e^{\beta(\epsilon_{\vec{q}} - \mu)} \mp 1)^2}$$

$$\frac{e^x}{e^x \mp 1} = 1 \pm \frac{1}{e^x \mp 1}$$

$$(\Delta n_{\vec{q}})^2 = \langle n_{\vec{q}} \rangle (1 \pm \langle n_{\vec{q}} \rangle)$$

- Fermionen: $\langle n_{\vec{q}} \rangle \leq 1$

besetzte Zustände: $\langle n_{\vec{q}} \rangle = 1 \Rightarrow \Delta n_{\vec{q}} = 0$ schwache Besetzung: $\langle n_{\vec{q}} \rangle \ll 1 \Rightarrow (\Delta n_{\vec{q}})^2 \approx \langle n_{\vec{q}} \rangle$

- Bosonen:

große $\langle n_{\vec{q}} \rangle$: $(\Delta n_{\vec{q}})^2 \approx \langle n_{\vec{q}} \rangle^2$ relative Schwankung: $\frac{\Delta n_{\vec{q}}}{\langle n_{\vec{q}} \rangle} \approx 1$

Konsequenz von Kondensation

auch für räumliche Schwankungen:

kleines Volumen a^3 im Gesamtvolumen L^3 → mittlere Teilchenzahl in a^3 ist $\bar{n} = N \frac{a^3}{L^3}$ und Schwankung $(\Delta N_{a^3})^2 = \bar{n}(\bar{n} + 1)$ groß(im Gegensatz zum klassischen Verhalten: $(\Delta n)^2 = \bar{n}$)