C

Ideale Quantengase

Ideal Quantum Gases

16 Ideales einatomiges quantenmechanisches Gas

16.a Das großkanonische Potential

Das einatomige quantenmechanische Gas lässt sich am bequemsten mit Hilfe des großkanonischen Ensembles behandeln. Ein ideales Gas zeichnet sich dadurch aus, dass keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen besteht. Wir bezeichnen die Einteilchenzustände mit $|\mathbf{k}, m\rangle$. Diese Zustände seien Eigenzustände zum Hamilton-Operator H und zum Impuls-Operator $\mathbf{P}$,

16 Ideal Monatomic Quantum Gas

16.a Grandcanonical Potential

The simplest way to treat the monatomic quantum gas is by means of the grandcanonical ensemble. The ideal gas is distinguished by the fact, that there is no interaction between the particles. Wie indicate the one-particle states by $|\mathbf{k}, m\rangle$. These states be eigenstates of the Hamiltonian H and of the momentum Operator $\mathbf{P}$,

$$H|\mathbf{k}, m\rangle = \epsilon_{\mathbf{k},m}|\mathbf{k}, m\rangle, \quad \mathbf{P}|\mathbf{k}, m\rangle = \hbar\mathbf{k}|\mathbf{k}, m\rangle. \tag{16.1}$$

Mit m können weitere Quantenzahlen, z.B. die z-Komponente des Spins bezeichnet werden,

Other quantum-numbers as e.g. the z-component of the spin are indicated by m

$$S_z|\mathbf{k}, m\rangle = m|\mathbf{k}, m\rangle, \quad \epsilon_{\mathbf{k},m} = \frac{\hbar^2}{2m}k^2 - \mu_{\rm B} g m H_z. \tag{16.2}$$

(Genauer müsste man die Aufspaltung in Landau-Niveaus berücksichtigen.)

(More precisely one should indicate the splitting into Landau-levels.)

Der Vielteilchen-Zustand besteht aus symmetrisierten (Bosonen) oder antisymmetrisierten (Fermionen) Wellenfunktionen, die bestimmt sind durch die Besetzungszahlen $n_{\mathbf{k},m}$ für jeden Einteilchenzustand. Dabei ist

The many-particle state consists of symmetrized (bosons) and antisymmetrized (fermions) wavefunctions, which are determined by the occupation numbers $n_{\mathbf{k},m}$ for each one-particle state. Allowed are

$$n_{\mathbf{k},m} = 0, 1, 2, \ldots \quad \text{für Bosonen / for bosons}$$
$$n_{\mathbf{k},m} = 0, 1 \quad \text{für Fermionen / for fermions} \tag{16.3}$$

Die Besetzungszahlen $n_{\mathbf{k},m}$, die angeben, wieviele Teilchen in dem jeweiligen Zustand sind, können als Eigenwerte zu Besetzungszahl-Operatoren $\hat{n}_{\mathbf{k},m}$ betrachtet werden. Teilchenzahl-Operator $\hat{N}$ und Hamilton-Operator H lassen sich dann ausdrücken

The occupation-numbers $n_{\mathbf{k},m}$, which indicate how many particles are in the corresponding state, can be considered eigenvalues of occupation-number operators $\hat{n}_{\mathbf{k},m}$. Then the particle number operator $\hat{N}$ and the Hamiltonian H read

$$\hat{N} = \sum_{\mathbf{k},m} \hat{n}_{\mathbf{k},m}, \quad H = \sum_{\mathbf{k},m} \epsilon_{\mathbf{k},m} \hat{n}_{\mathbf{k},m}. \tag{16.4}$$

Zur Berechnung der großkanonischen Zustandssumme müssen wir unabhängig, das heißt für jedes $\mathbf{k}, m$ über die Besetzungszahlen summieren. Das ergibt ein Produkt über alle $\mathbf{k}, m$,

In order to calculate the grandcanonical partition function we have to sum independently over the occupation numbers of the various $\mathbf{k}, m$. This yields a product over all $\mathbf{k}, m$,

$$Y = \sum_{\ldots n_{\mathbf{k},m} \ldots} e^{-\beta(H - \mu \hat{N})} = \prod_{\mathbf{k},m} \left(\sum_{n_{\mathbf{k},m}} e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{k},m} - \mu) n_{\mathbf{k},m}} \right) = \prod_{\mathbf{k},m} y_{\mathbf{k},m} \tag{16.5}$$

mit

with

$$y_{\mathbf{k},m} = \begin{cases} \dfrac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{k},m} - \mu)}} & \text{Bosonen bosons} \\ 1 + e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{k},m} - \mu)} & \text{Fermionen fermions} \end{cases} \tag{16.6}$$

Daraus ergibt sich dann das großkanonische Potential

This yields the grandcanonical potential

$$J(\beta, \mu, V) = -k_B T \ln Y = -k_B T \sum_{\mathbf{k},m} \ln y_{\mathbf{k},m} = \pm k_B T \sum_{\mathbf{k},m} \ln(1 \mp e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{k},m} - \mu)}), \tag{16.7}$$

wobei das obere Vorzeichen für Bosonen, das untere für Fermionen gilt.

where the upper sign applies to bosons, the lower to fermions.

16.b Teilchenzahlen

16.b Particle Number

Die gemittelte Teilchenzahl des Systems ergibt sich zu

The averaged particle number of the system is obtained from

$$N = \frac{\partial J}{\partial \mu} = k_B T \sum_{\mathbf{k},m} \frac{\partial \ln y_{\mathbf{k},m}}{\partial \mu} = \sum_{\mathbf{k},m} \frac{e^{-\beta(\epsilon - \mu)}}{1 \mp e^{-\beta(\epsilon - \mu)}} = \sum_{\mathbf{k},m} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} \mp 1}. \tag{16.8}$$

Die Summanden sind die mittleren Besetzungszahlen

The terms of the sum are the averaged occupation numbers

$$\bar{n}_B = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1} \quad \text{Bose-Funktion, Bose-function} \tag{16.9}$$

$$\bar{n}_F = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} \quad \text{Fermi-Funktion. Fermi-function} \tag{16.10}$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Einteilchen-Zustand n-fach besetzt ist, ergibt sich mit $q = e^{-\beta(\epsilon - \mu)}$ zu

The probability that a one-particle state is n times occupied is given by ($q = e^{-\beta(\epsilon - \mu)}$)

$$\text{Bosonen bosons} \quad w_{\hat{n}} = \frac{q^n}{\sum_{n'=0}^{\infty} q^{n'}} = q^n (1 - q), \tag{16.11}$$

$$\text{Fermionen fermions} \quad w_{\hat{n}} = \frac{q^n}{1 + q} \tag{16.12}$$

Daraus ergibt sich die mittlere Besetzung

This allows to determine the averaged occupation number

$$\text{Bosonen bosons} \quad \bar{n}_B = \langle \hat{n} \rangle = (1 - q)(q + 2q^2 + 3q^3 + \ldots) = q + q^2 + q^3 + \ldots = \frac{q}{1 - q}, \tag{16.13}$$

$$\text{Fermionen fermions} \quad \bar{n}_F = \langle \hat{n} \rangle = \frac{q}{1 + q}. \tag{16.14}$$

Wir sehen hieraus

This yields

$$q = \frac{\bar{n}}{1 \pm \bar{n}}. \tag{16.15}$$

Die mittlere Gesamt-Teilchenzahl beträgt dann

The total (averaged) particle number is given by

$$N = \sum_{\mathbf{k},m} \langle \hat{n}_{\mathbf{k},m} \rangle = \sum_{\mathbf{k},m} \bar{n}_{\mathbf{k},m}. \tag{16.16}$$

16.c Entropie

16.c Entropy

Die Entropie erhalten wir aus

The entropy is obtained from

$$S = -\frac{\partial J}{\partial T} = \mp k_{\mathrm{B}} \sum \ln(1 \mp q) + \frac{1}{T} \sum \frac{(\epsilon - \mu) q}{1 \mp q}, \tag{16.17}$$

wobei

where

$$1 \mp q = \frac{1}{1 \pm \bar{n}}, \quad \frac{\epsilon - \mu}{T} = -k_{\mathrm{B}} \ln q = -k_{\mathrm{B}} \ln \frac{\bar{n}}{1 \pm \bar{n}}. \tag{16.18}$$

Damit folgt

Thus one obtains

$$S = \pm k_{\mathrm{B}} \sum \ln(1 \pm \bar{n}) - k_{\mathrm{B}} \sum n \ln \frac{\bar{n}}{1 \pm \bar{n}} \tag{16.19}$$

und damit

and therefore

$$\begin{aligned} S_{\mathrm{Bose}} &= \sum_{\mathbf{k},m} \left((1 + \bar{n}_{\mathbf{k},m}) \ln(1 + \bar{n}_{\mathbf{k},m}) - \bar{n}_{\mathbf{k},m} \ln \bar{n}_{\mathbf{k},m} \right), & (16.20) \\ S_{\mathrm{Fermi}} &= \sum_{\mathbf{k},m} \left(-(1 - \bar{n}_{\mathbf{k},m}) \ln(1 - \bar{n}_{\mathbf{k},m}) - \bar{n}_{\mathbf{k},m} \ln \bar{n}_{\mathbf{k},m} \right). & (16.21) \end{aligned}$$

Figur

16.d Energie

16.d Energy

Für die Energie erhalten wir

We obtain for the energy

$$\begin{aligned} E &= TS + \mu N - PV = TS + \mu N + J \\ &= \mp k_{\mathrm{B}} T \sum \ln(1 \mp q) + \sum \frac{(\epsilon - \mu) q}{1 \mp q} + \sum \frac{\mu q}{1 \mp q} \pm k_{\mathrm{B}} T \sum \ln(1 \mp q) \\ &= \sum \epsilon \frac{q}{1 \mp q} = \sum_{\mathbf{k},m} \epsilon_{\mathbf{k},m} \bar{n}_{\mathbf{k},m}, \end{aligned} \tag{16.22}$$

wobei wir das Endergebnis ohnehin schon erwartet hatten. Jedes Teilchen mit Quantenzahlen $\mathbf{k}, m$ trägt die Energie $\epsilon_{\mathbf{k},m}$ bei.

where we expected the final result anyhow. Each particle with quantum nunbers $\mathbf{k}, m$ contributes $\epsilon_{\mathbf{k},m}$ to the energy.

17 Verdünntes ideales Gas: Der klassische Limes

Wir hatten die mittlere Besetzungszahl der Einteilchen-Zustände zu

$$\bar{n}_{\mathbf{k},m} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{k},m}-\mu)} \mp 1} \tag{17.1}$$

gefunden. Den klassischen Limes erhält man, wenn die mittlere Besetzung klein gegen 1 ist. Dann muss $e^{\beta(\epsilon-\mu)} \gg 1$ für alle $\mathbf{k}, m$ sein. Dann können wir den Logarithmus in (17.1) entwickeln und erhalten für das großkanonische Potential

$$J = \pm k_B T \sum_{\mathbf{k},m} \ln(1 \mp e^{-\beta(\epsilon-\mu)}) = -k_B T \sum_{\mathbf{k},m} e^{-\beta(\epsilon-\mu)} \mp \frac{k_B T}{2} \sum_{\mathbf{k},m} e^{-2\beta(\epsilon-\mu)} - \ldots \tag{17.2}$$

Es sei nun $\epsilon_k = \hbar^2 k^2/(2m)$. Wir verwenden weiter aus Abschnitt (**??**) $\sum_{\mathbf{k}} \to V/(2\pi)^3 \times \int d^3k$ und erhalten

$$\begin{aligned} J &= -k_B T(2S+1)e^{\beta\mu} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{-\beta\hbar^2 k^2/(2m)} \\ &\mp \frac{k_B T}{2}(2S+1)e^{2\beta\mu} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{-\beta\hbar^2 k^2/m} - \ldots \\ &= -(k_B T)^{5/2} V e^{\beta\mu}(2S+1) \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \left(1 \pm \frac{e^{\beta\mu}}{\sqrt{32}} + \ldots\right) \end{aligned} \tag{17.3}$$

Die Teilchenzahl ergibt sich dann zu

$$N = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = (k_B T)^{3/2} V e^{\beta\mu}(2S+1) \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \left(1 \pm \frac{e^{\beta\mu}}{\sqrt{8}} + \ldots\right). \tag{17.4}$$

In niedrigster Ordnung ist dann

$$e^{\beta\mu} = \frac{N\lambda^3}{V(2S+1)} \tag{17.5}$$

mit der thermischen de Broglie Wellenlänge $\lambda = \left(2\pi\hbar^2/(mk_B T)\right)^{1/2}$ aus Gl. (**??**). Damit folgt dann

$$PV = -J = Nk_B T \left(1 \mp \frac{e^{\beta\mu}}{\sqrt{32}} + \ldots\right) = Nk_B T \left(1 \mp \frac{N\lambda^3}{V(2S+1)\sqrt{32}} + \ldots\right) \tag{17.6}$$

Der zweite Term in der Klammer ergibt die Abweichung vom klassischen Verhalten auf Grund der Quantenstatistik. Er ist proportional zu $\lambda^3 \propto \hbar^3$. Die Energie ergibt sich aus dem Virialsatz (**??**) zu

$$E = \frac{3}{2} PV. \tag{17.7}$$

17 Dilute Ideal Gas: Classical Limit

We have obtained the averaged occupation number of the one-particle states (17.1). The classical limit is obtained, if the average occupation is small in comparison to 1. Then one has $e^{\beta(\epsilon-\mu)} \gg 1$ for all $\mathbf{k}, m$. Then the logarithm in (17.1) can be expanded and one obtains for the grandcanonical potential (17.2).

We assume $\epsilon_k = \hbar^2 k^2/(2m)$. We use $\sum_{\mathbf{k}} \to V/(2\pi)^3 \times \int d^3k$ as derived in section(**??**) (17.3).

The particle-number is given by (17.4).

In lowest order one obtains (17.5) with the thermal de Broglie wavelength $\lambda = \left(2\pi\hbar^2/(mk_B T)\right)^{1/2}$ from eq. (**??**). This yields (17.6).

The second term in brackets gives the derivation from the classical behavior due to the quantum statistics. It is proportional to $\lambda^3 \propto \hbar^3$. The energy is obtained from the virial theorem (**??**) as (17.7).

18 Photonen im Strahlungshohlraum

18 Blackbody Radiation

Photonen sind Bosonen mit Spin 1, aber es gibt keine longitudinale Photonen, daher gibt es zu jedem Wellenvektor $\mathbf{k}$ nur zwei Polarisationsrichtungen ($\mathbf{E}, \mathbf{B} \perp \mathbf{k}$). Wir müssen daher den Faktor $2S+1$ durch 2 ersetzen. Für die Energie der Photonen gilt

Photons are bosons with spin 1; but there are no longitudinal photons, thus to any wave-vector $\mathbf{k}$ there are only two polarizations ($\mathbf{E}, \mathbf{B} \perp \mathbf{k}$). Thus we have to replace the multiplicity $2S+1$ by 2. For the energy of the photons we have

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar\omega_{\mathbf{k}} = \hbar ck = cp. \tag{18.1}$$

Für Photonen gibt es keine Teilchenzahl-Erhaltung, sie können emmitiert und absorbiert werden. Daher ist $\mu = 0$ zu setzen. Wir erhalten dann

There is no particle-number conservation for photons, they may be absorbed and emmitted. Thus we put $\mu = 0$. Then we obtain

$$\begin{aligned} PV &= -k_{\mathrm{B}}T \ln Y = -2k_{\mathrm{B}}T \sum_{\mathbf{k}} \ln(1 - \mathrm{e}^{-\beta\epsilon_{\mathbf{k}}}) \\ &= -\frac{2k_{\mathrm{B}}TV}{(2\pi)^3} \int \mathrm{d}^3k \ln(1 - \mathrm{e}^{-\beta\epsilon_{\mathbf{k}}}). \end{aligned} \tag{18.2}$$

Mit $x = \beta\hbar ck$ folgt dann

With $x = \beta\hbar ck$ one obtains

$$P = -\frac{2}{(2\pi)^3}(k_{\mathrm{B}}T)^4 \frac{1}{\hbar^3 c^3} \int \mathrm{d}^3x \ln(1 - \mathrm{e}^{-x}). \tag{18.3}$$

Das Integral lässt sich auswerten zu (siehe Anhang)

The integral can be evaluated (see appendix)

$$-\int \mathrm{d}^3x \ln(1 - \mathrm{e}^{-x}) = -4\pi \int_0^\infty \mathrm{d}x x^2 \ln(1 - \mathrm{e}^{-x}) = \frac{4\pi^5}{45} \tag{18.4}$$

Mit der Stefan-Boltzmann-Konstante

By means of the Stefan-Boltzmann constant

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_{\mathrm{B}}^4}{60\hbar^3 c^3} \tag{18.5}$$

ergibt sich der Druck zu

one obtains the pressure

$$P = \frac{4\sigma}{3c} T^4 \tag{18.6}$$

und die Energie zu

and the energy reads

$$E = -T^2 \frac{\partial(J/T)}{\partial T} = T^2 \frac{\partial(PV/T)}{\partial T} = \frac{4\sigma}{c} VT^4. \tag{18.7}$$

Die Energieflussdichte pro Raumwinkel ist gegeben durch Energiedichte mal Lichtgeschwindigkeit durch voller Raumwinkel

The energy-flux density per solid angle is given by the energy density times velocity of light divided by the total solid angle

$$\frac{\frac{E}{V}}{4\pi} c = \frac{\sigma T^4}{\pi}. \tag{18.8}$$

Der Energiefluss (Energiemenge pro Zeiteinheit) in einer Richtung durch die Fläche F ergibt sich dann zu

The energy flux (energy per time) in one direction through an area F is obtained by

$$\int \begin{matrix} \text{Energieflussdichte} \\ \text{Energy flux density} \end{matrix} \times F \cos\theta \mathrm{d}\Omega = \frac{\sigma T^4}{\pi} F \int_0^1 \cos\theta \mathrm{d}\cos\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi = \sigma T^4 F. \tag{18.9}$$

Figur fehlt noch

Tatsächlich wurde die Stefan-Boltzmann-Konstante für diesen Energiefluss eingeführt.

Actually the Stefan-Boltzmann constant had been introduced for this energy flux

Wir betrachten noch die spektrale Verteilung der Energiedichte pro Frequenz ω,

Finally we consider the spectral distribution of the energy density per frequency ω,

$$\mathrm{d}E = 2\hbar\omega n_{\mathbf{k}} \frac{V}{(2\pi)^3}\mathrm{d}^3k = \frac{V}{4\pi^3}\frac{\hbar\omega \mathrm{d}^3k}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1} = \frac{V}{\pi^2}\frac{\hbar\omega k^2\mathrm{d}k}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1} = \frac{V}{\pi^2c^3}\frac{\hbar\omega^3\mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1} = Vu_\omega\mathrm{d}\omega, \tag{18.10}$$

wobei

where

$$u_\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3(\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1)} \tag{18.11}$$

die spektrale Verteilung der Energiedichte ist. (Planck 1900)

Figur fehlt noch

is the spectral distribution of the energy density. (Planck 1900)

Das Maximum liegt bei $\hbar\omega_{\max} = 2.82k_{\mathrm{B}}T$ (Wiensches Verschiebungs-Gesetz). Bezieht man die spektrale Energiedichte auf die Wellenlänge, so erhält man andere Ergebnisse. Für kleine Frequenzen erhält man das Rayleigh-Jeans-Gesetz

The maximum of u_ω is at $\hbar\omega_{\max} = 2.82k_{\mathrm{B}}T$ (Wien's displacement law). If the spectral energy density is related to the wavelength then one obtains a different expression. For small frequencies one obtains the Rayleigh-Jeans-law

$$u_\omega \approx \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3\beta\hbar\omega} = \frac{k_{\mathrm{B}}T\omega^3}{\pi^2c^3}, \tag{18.12}$$

das man klassisch erhalten kann. Für große Frequenzen ergibt sich

which can be obtained classically. For large frequencies one obtains

$$u_\omega = c_1\omega^3\mathrm{e}^{-c_2\omega/T}, \tag{18.13}$$

das von Wien 1896 ohne Deutung der Konstanten angegeben wurde.

which had been found by Wien in 1896 without explaination of the constants.

19 Phononen im Festkörper

Wir wollen annehmen, dass die Phononen in harmonischer Näherung betrachtet werden, das heißt das Potential wird nur bis in zweiter Ordnung der Auslenkung entwickelt. (Anharmonizitäten wirken sich vor allem bei höheren Temperaturen aus.) Man transformiert auf Normalkoordinaten und erhält damit entkoppelte harmonische Oszillatoren. Die Anregungen sind dann wie in einem Bose-System: Phononen sind Quasi-Teilchen. Der Hamilton-Operator lässt sich

19 Phonons in a Solid

We assume that the phonons can be considered in harmonic approximation, that is, the potential is only expanded up to second order in the displacements. (Anharmonicities normally become important at higher temperatures.) One transforms to normal coordinates and obtains in this way decoupled harmonic oscillators. The excitations are the same as in a system of bosons: Phonons are quasi-particles. The Hamiltonian may be written

$$H = E_0 + \sum \hbar\omega_{\mathbf{k},m}(\hat{n}_{\mathbf{k},m} + \frac{1}{2}) \tag{19.1}$$

schreiben. Sind in einem Kristall r Atome in einer Gitterzelle, so hat man $3r$ Gitterschwingungen für jeden Wellenvektor $\mathbf{k}$, $m = 1, ...3r$. Davon sind $3(r-1)$ Äste optische Äste, die drei anderen sind akustische Äste, ein longitudinaler und zwei transversale.

Für die Energie des Systems folgt dann

If there are r atoms per elementary cell of a crystal, then one has $3r$ vibrational modes for each wave-vector $\mathbf{k}$, $m = 1, ...3r$. $3(r-1)$ branches are optical branches, the three other ones are acoustic branches, one longitudinal and two transversal ones.

One obtains for the energy of the system

$$E = E_0 + \sum_{\mathbf{k},m} \hbar\omega_{\mathbf{k},m}\langle\hat{n}_{\mathbf{k},m} + \frac{1}{2}\rangle = E_0 + \sum_{\mathbf{k},m} \hbar\omega_{\mathbf{k},m}\left(\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k},m}} - 1} + \frac{1}{2}\right). \tag{19.2}$$

19.a Hohe Temperaturen

Bei hohen Temperaturen, $k_\mathrm{B}T \gg \hbar\omega_\mathrm{max}$ entwickelt man

19.a High Temperatures

For high temperatures, $k_\mathrm{B}T \gg \hbar\omega_\mathrm{max}$ one expands

$$\frac{1}{\mathrm{e}^x - 1} + \frac{1}{2} = \frac{1}{x} + \frac{x}{12} + O(x^3), \quad x \ll 1. \tag{19.3}$$

Damit folgt

Thus

$$\begin{aligned} E &= E_0 + \sum_{\mathbf{k},m} \hbar\omega_{\mathbf{k},m}\left(\frac{k_\mathrm{B}T}{\hbar\omega_{\mathbf{k},m}} + \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k},m}}{12k_\mathrm{B}T} + ...\right) \\ &= E_0 + 3Nrk_\mathrm{B}T + \frac{1}{12k_\mathrm{B}T}\sum_{\mathbf{k},m}(\hbar\omega_{\mathbf{k},m})^2 + ... + O(T^{-3}). \end{aligned} \tag{19.4}$$

Dabei ist N die Anzahl der Elementarzellen, Nr die Anzahl der Atome.

Für die spezifische Wärme folgt dann

N is the number of elementary cells, Nr the number of atoms.

For the specific heat one obtains

$$C_V = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_V = 3Nrk_\mathrm{B} - \frac{1}{12k_\mathrm{B}T^2}\sum_{\mathbf{k},m}(\hbar\omega_{\mathbf{k},m})^2 + ... \tag{19.5}$$

Der erste Term gibt das Dulong-Petit-Gesetz wieder. Der zweite zeigt, dass bei tiefen Temperaturen die spezifische Wärme abnimmt.

The first term yields the Dulong-Petit law. The second one shows, that the specific heat becomes smaller at lower temperatures.

19.b Tiefe Temperaturen

Für tiefe Temperaturen $k_\mathrm{B}T \ll \hbar\omega_\mathrm{max}$ genügt es, die akustischen Äste zu betrachten, die optischen (siehe 19.d) sind ausgefroren. Für die akustischen Äste setzen wir an $\omega_{\mathbf{k},m} \approx c_\mathrm{l}k, c_\mathrm{t}k$ für die longitudinalen und transversalen akustischen Schwingungen. Dabei wird die longitudinale und transversale Schallgeschwindigkeit c_l und c_t als richtungs-unabhängig angenähert. Dann folgt

19.b Low Temperatures

At low temperatures $k_\mathrm{B}T \ll \hbar\omega_\mathrm{max}$ it is sufficient to consider the acoustic branches, since the optical branches (compare 19.d) are frozen. For the acoustic branches we put $\omega_{\mathbf{k},m} \approx c_\mathrm{l}k, c_\mathrm{t}k$ for the longitudinal and transversal acoustic vibrations. We approximate the longitudinal und transversal sound-velocities c_l and c_t as independent of the direction. Then we obtain

$$E = E_0' + \frac{V}{(2\pi)^3}\sum_{m=1}^{3}\int \mathrm{d}^3k \frac{\hbar c_m k}{\mathrm{e}^{\beta\hbar c_m k} - 1}, \tag{19.6}$$

mit der Grundzustandsenergie $E_0' = E_0 + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k},m}\hbar\omega_{\mathbf{k},m}$. Setzen wir nun ähnlich wie bei den Photonen im Strahlungshohlraum $x = \beta\hbar c_m k$, so folgt

with the groundstate energy $E_0' = E_0 + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k},m}\hbar\omega_{\mathbf{k},m}$. If we now substitute as for photons in an enclosure $x = \beta\hbar c_m k$, then one obtains

$$E = E_0' + \frac{V}{(2\pi)^3}\sum_m \frac{(k_\mathrm{B}T)^4}{(\hbar c_m)^3}\int \mathrm{d}^3x \frac{x}{\mathrm{e}^x - 1}. \tag{19.7}$$

Da der Integrand rasch abfällt, integrieren wir bis ∞,

Since the integral decays rapidly we integrate up to ∞,

$$\int \mathrm{d}^3x \frac{x}{\mathrm{e}^x - 1} = 4\pi\int_0^\infty \mathrm{d}x \frac{x^3\mathrm{e}^{-x}}{1 - \mathrm{e}^{-x}} = 24\pi\zeta(4) = \frac{4\pi^5}{15} \tag{19.8}$$

Damit ergibt sich die Energie zu

This yields the energy

$$E = E_0' + \frac{\pi^2(k_\mathrm{B}T)^4V}{30\hbar^3}(\frac{1}{c_\mathrm{l}^3} + \frac{2}{c_\mathrm{t}^3}) \tag{19.9}$$

und eine spezifische Wärme proportional zu T^3.

and a specific heat proportional to T^3.

19.c Debye-Näherung für mittlere Temperaturen (akustische Schwingungen)

Man führt die Zustandsdichte $z(\omega)$ ein. Dabei ist $z(\omega)\mathrm{d}\omega$ die Anzahl der Normalschwingungen im Intervall $\omega ... \omega + \mathrm{d}\omega$. Die Anzahl der Normalschwingungen mit $\omega \le \omega_0$ ergibt sich zu

19.c Debye-Approximation for intermediate temperatures (acoustic vibrations)

One introduces the density of states $z(\omega)$, so that the number of normal modes in the interval $\omega ... \omega + \mathrm{d}\omega$ is $z(\omega)\mathrm{d}\omega$. Then the number of normal modes with $\omega \le \omega_0$ is given by

$$\int_0^{\omega_0} \mathrm{d}\omega z(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3}\frac{4\pi}{3}\left[\left(\frac{\omega_0}{c_\mathrm{l}}\right)^3 + 2\left(\frac{\omega_0}{c_\mathrm{t}}\right)^3\right] = \frac{C}{3}\omega_0^3, \tag{19.10}$$

da die Volumina von Kugeln mit den Radien ω_0/c im k-Raum eingehen. Mit der Konstanten

since the volumina of the spheres with radii ω_0/c in k-space enter. With the constant

$$C = \frac{V}{2\pi^3}\left(\frac{1}{c_\mathrm{l}^3} + \frac{2}{c_\mathrm{t}^3}\right) \tag{19.11}$$

folgt dann

one obtains

$$z(\omega) = C\omega^2. \tag{19.12}$$

Wir nehmen nun an, dass dieses Verhalten bei einer Frequenz ω_D, die man Debye-Frequenz nennt, abgeschnitten ist,

We assume now that this behavior is cut off at a frequency ω_D, which is called Debye-frequency,

$$z(\omega) = \begin{cases} C\omega^2 & \omega \le \omega_D, \\ 0 & \omega > \omega_D. \end{cases} \tag{19.13}$$

Es muss dann

Then

$$\int_0^{\omega_D} z(\omega) d\omega = 3N = \frac{C}{3}\omega_D^3 \tag{19.14}$$

gelten, also

must hold, thus

$$\frac{1}{\omega_D^3} = \frac{C}{9N} = \frac{V}{18\pi^2 N}\left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}\right), \tag{19.15}$$

da es insgesamt $3N$ akustische Schwingungen gibt. Dann ergibt sich die Energie zu

since there are in total $3N$ acoustical vibration modes. Then the energy reads

$$E = E_0' + \int_0^{\omega_D} z(\omega)\frac{\hbar\omega d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = E_0' + \frac{9N}{\omega_D^3}\int_0^{\omega_D}\frac{\hbar\omega^3 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \tag{19.16}$$

Mit $x = \beta\hbar\omega$ folgt dann

With $x = \beta\hbar\omega$ one obtains

$$E = E_0' + \frac{9N(k_B T)^4}{\hbar^3\omega_D^3}\int_0^{\beta\hbar\omega_D}\frac{x^3 dx}{e^x - 1} = E_0' + 3Nk_B T D(\frac{T}{\Theta_D}) \tag{19.17}$$

mit der Debye-Temperatur Θ_D, die sich aus $k_B\Theta_D = \hbar\omega_D$ bestimmt, und der Debye-Funktion

with the Debye-temperature Θ_D, which is determined by $k_B\Theta_D = \hbar\omega_D$, and the Debye-function

$$D(y) = 3y^3\int_0^{1/y}\frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \tag{19.18}$$

Für kleines y findet man $D(y) = \pi^4 y^3/5$ und für großes y erhält man $D(y) = 1$ in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen für tiefe und hohe Temperaturen.

For small y one finds $D(y) = \pi^4 y^3/5$ and for large y one obtains $D(y) = 1$ in agreement with our estimates for low and high temperatures.

19.d Optische Schwingungen

19.d Optical Vibrations

Nimmt man die Frequenzen $\omega_{\rm opt}$ der optischen Schwingungen als annähernd unabhängig von $\mathbf{k}$ an, so folgt ein Beitrag

If one assumes that the frequencies $\omega_{\rm opt}$ of the optical phonons are approximately independent of $\mathbf{k}$, then one obtains the contribution

$$\Delta E_{\rm opt} = N\sum_{m({\rm opt})}\hbar\omega_m\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_m} - 1} \tag{19.19}$$

zur Energie und

to the energy and

$$C_{V,{\rm opt}} = Nk_B\sum_{m({\rm opt})}\left(\frac{\hbar\omega_m}{k_B T}\right)^2\frac{e^{\beta\hbar\omega_m}}{(e^{\beta\hbar\omega_m} - 1)^2}. \tag{19.20}$$

zur spezifischen Wärme. Für Temperaturen $k_B T \ll \hbar\omega_m$ wird die Exponential-Funktion sehr groß, so dass die spezifische Wärme mit $Nk_B(\hbar\omega_m/(k_B T))^2 e^{-\hbar\omega_m/(k_B T)}$ verschwindet. Sobald aber $k_B T \approx \hbar\omega_m$, tragen auch die optischen Phononen wesentlich bei. Für hohe Temperaturen $k_B T \gg \hbar\omega_m$ folgt der Beitrag $k_B N$ zur spezifischen Wärme.

to the specific heat. The exponential function becomes very large for temperatures $k_B T \ll \hbar\omega_m$, so that the specific heat vanishes like $Nk_B(\hbar\omega_m/(k_B T))^2 e^{-\hbar\omega_m/(k_B T)}$. But as soon as $k_B T \approx \hbar\omega_m$, then also the optical phonons contribute essentially. For high temperatures $k_B T \gg \hbar\omega_m$ one obtains the contribution $k_B N$ to the specific heat.

Insgesamt muss man natürlich alle Beiträge addieren,

In total all contributions have to be added,

$$E = E_0' + 3Nk_{\mathrm{B}}TD(\frac{T}{\Theta_D}) + N\sum_{m(\mathrm{opt})}\hbar\omega_m\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_m}-1}. \tag{19.21}$$

20 Bose-Einstein-Kondensation

Wir betrachten nun ein ideales Bose-Gas bei tiefen Temperaturen. Für dieses finden wir die Teilchenzahl, wenn wir der Einfachheit halber annehmen, die Bosonen haben Spin 0

20 Bose Einstein Condensation

Now we consider an ideal Bose-gas at low temperatures. If for simplicities' sake we assume spin 0 for the bosons then its particle number is given by

$$N = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1}. \tag{20.1}$$

Damit dieser Ausdruck Sinn macht, muss μ für alle k kleiner als ϵ_k sein. Für eine Dispersion

In order that this expression make sense, μ has to be less then ϵ_k for all k. Thus for a dispersion

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{20.2}$$

muss μ daher negativ sein. Was passiert im Limes $\mu = 0$? Wir führen zunächst den Übergang $\sum_k \to V(2\pi)^{-3} \int \mathrm{d}^3k$ durch. Dann erhalten wir für $\mu = 0$

μ has to be negative. What happens in the limit $\mu = 0$? First we perform the limit $\sum_k \to V(2\pi)^{-3} \int \mathrm{d}^3k$. Then we obtain for $\mu = 0$

$$N = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \mathrm{d}^3k \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar^2k^2/(2m)} - 1} \tag{20.3}$$

Mit der Substitution $x = \beta\hbar^2k^2/(2m)$ folgt

The substitution $x = \beta\hbar^2k^2/(2m)$ yields

$$N = \frac{V}{(2\pi)^3} \left(\frac{2mk_\mathrm{B}T}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{4\pi}{2} \int_0^\infty \mathrm{d}x \frac{x^{1/2}}{\mathrm{e}^x - 1} = \zeta(3/2) V \left(\frac{2\pi m k_\mathrm{B} T}{h^2}\right)^{3/2} = \zeta(3/2)V/\lambda(T)^3 \tag{20.4}$$

mit $\zeta(3/2) = 2.612$.

with $\zeta(3/2) = 2.612$.

Was passiert, wenn die Teilchendichte größer als $\zeta(3/2)/\lambda^3$ wird? Dann ist μ so nahe an 0, dass der Zustand bei $k = 0$ alles an Teilchen aufnimmt, was nicht in die oben berechnete Teilchenzahl N hineinpasst. Dann hat man für $k = 0$ eine makroskopische Besetzung

What happens if the particle density becomes larger than $\zeta(3/2)/\lambda^3$? Then μ is so close to 0, that the state $k = 0$ accepts all particles, which do not fit into the particle number calculated above. Then one has a macroscopic occupation for $k = 0$

$$N_0 = N - \zeta(3/2)V/\lambda(T)^3. \tag{20.5}$$

Unterhalb einer kritischen Temperatur T_c, die sich aus

Below a critical temperature T_c, which is determined by

$$N = \zeta(3/2)V/\lambda(T_\mathrm{c})^3 \tag{20.6}$$

ergibt, erhält man

one obtains

$$N_0 = N\left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right). \tag{20.7}$$

Für die Energie des Systems gilt dann

Then one obtains for the energy of the system

$$E = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \mathrm{d}^3k \frac{\hbar^2k^2}{2m(\mathrm{e}^{\beta\hbar^2k^2/(2m)} - 1)}. \tag{20.8}$$

Mit der Substitution $x=\beta\hbar^2k^2/(2m)$ folgt

The substitution $x=\beta\hbar^2k^2/(2m)$ yields

$$\begin{aligned} E &= \frac{V}{(2\pi)^3}\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2m}{\beta\hbar^2}\right)^{5/2}2\pi\int_0^\infty \mathrm{d}x\frac{x^{3/2}}{\mathrm{e}^x-1} \\ &= \frac{3}{2}V\zeta(5/2)k_\mathrm{B}T/\lambda^3(T)=0.770Nk_\mathrm{B}T^{5/2}T_\mathrm{c}^{-3/2}, \end{aligned} \tag{20.9}$$

wobei sich der Faktor 0.770 aus $3\zeta(5/2)/(2\zeta(3/2))$ ergibt. Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen steigt dann mit

where the Faktor 0.770 is obtained from $3\zeta(5/2)/(2\zeta(3/2))$. The specific heat at constant volume increases like

$$c_V=1.926Nk_\mathrm{B}\left(\frac{T}{T_\mathrm{c}}\right)^{3/2} \tag{20.10}$$

an. Für den Druck erhält man aus dem Virialsatz

The pressure is obtained from the virial theorem

$$P=2E/(3V)=\zeta(5/2)k_\mathrm{B}T/\lambda^3(T) \tag{20.11}$$

Er steigt proportional zu $T^{5/2}$ unabhängig von der Teilchendichte an. Diese Unabhängigkeit liegt daran, dass die Teilchen mit Impuls 0 nicht zum Druck beitragen, die Teilchendichte der übrigen Teilchen aber nur von der Temperatur abhängt.

It increases proportional to $T^{5/2}$ independent of the particle density. The reason for this independence is that the particles with momenta 0 do not contribute to the pressure and the particle density of the other particles does not depend on temperature.

Für $T>T_\mathrm{c}$ wird μ negativ. Man hat keine makroskopische Besetzung des Zustands mit $k=0$ mehr. Knapp oberhalb T_c können wir μ aus

For $T>T_\mathrm{c}$ μ becomes negative. Then there is no longer a macroscopic occupation of the state with $k=0$. A little bit above T_c μ may be calculated from

$$N=\frac{V}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}^3k\frac{1}{\mathrm{e}^{x-\beta\mu}-1}-\left(\frac{V}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}^3k\frac{1}{\mathrm{e}^x-1}-\zeta(3/2)\frac{V}{\lambda(T)^3}\right) \tag{20.12}$$

berechnen, wobei der Ausdruck in Klammern gleich 0 ist. Wir bilden also die Differenz zwischen der Teilchenzahl zur Temperatur T und der, die man erhielte, wenn $T=T_\mathrm{c}$ wäre. Daraus folgt

where the expression in parenthesis vanishes. We determine the difference of the particle number at T and that, we would have at $T=T_\mathrm{c}$. Then one obtains

$$N=\zeta(3/2)\frac{V}{\lambda(T)^3}+\frac{V}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}^3k\frac{\mathrm{e}^x(1-\mathrm{e}^{-\beta\mu})}{(\mathrm{e}^x-1)(\mathrm{e}^{x-\beta\mu}-1)}. \tag{20.13}$$

Der Hauptbeitrag dieses Integrals rührt von kleinen x her. Man kann daher im Zähler $\mathrm{e}^x=1$ und im Nenner $\mathrm{e}^x-1=x$ und $\mathrm{e}^{x-\beta\mu}-1=x-\beta\mu$ ersetzen. Da $\beta\mu$ klein ist, setzen wir auch $1-\mathrm{e}^{-\beta\mu}=\beta\mu$ und erhalten

The main contribution of this integral comes from small x. Thus we replace $\mathrm{e}^x=1$ in the numerator and $\mathrm{e}^x-1=x$ and $\mathrm{e}^{x-\beta\mu}-1=x-\beta\mu$ in the denominator. Since $\beta\mu$ is small we replace $1-\mathrm{e}^{-\beta\mu}=\beta\mu$ and obtain

$$N=\zeta(3/2)\frac{V}{\lambda(T)^3}+\frac{V\beta\mu}{(2\pi)^3}\int\frac{\mathrm{d}^3k}{x(x-\beta\mu)}=\frac{V}{\lambda(T)^3}\left(\zeta(3/2)-\frac{4\sqrt{-\beta\mu}}{\sqrt{\pi}}\right) \tag{20.14}$$

Für konstantes N und V folgt für T nahe T_c, dass $\sqrt{-\mu}$ proportional $T-T_\mathrm{c}$ ist, das heißt $\mu\propto-(T-T_\mathrm{c})^2$. Wir können noch die Energie betrachten. Aus

For constant N and V one obtains for T close to T_c, that $\sqrt{-\mu}$ is proportional to $T-T_\mathrm{c}$, that is $\mu\propto-(T-T_\mathrm{c})^2$. Finally we consider the energy. From

$$\frac{\partial(\beta J)}{\partial\beta}=E-\mu N,\quad \frac{\partial(\beta J)}{\partial\mu}=-\beta N \tag{20.15}$$

folgt für die gemischte Ableitung

one obtains for the mixed derivative

$$\frac{\partial^2(\beta J)}{\partial\beta\partial\mu}=\frac{\partial E}{\partial\mu}-N-\mu\frac{\partial N}{\partial\mu}=-N-\beta\frac{\partial N}{\partial\beta} \tag{20.16}$$

und damit

and therefore

$$\frac{\partial E}{\partial \mu} = \mu \frac{\partial N}{\partial \mu} - \beta \frac{\partial N}{\partial \beta}, \tag{20.17}$$

was mit der obigen Näherung für N

which yields with the approximation above

$$\frac{\partial E}{\partial \mu} = \frac{3}{2} N \tag{20.18}$$

und damit

and therefore

$$E = E(T, \mu = 0) + \frac{3}{2} N \mu \tag{20.19}$$

ergibt. Da $\mu \propto -(T-T_c)^2$, folgt eine Abweichung der Energie oberhalb T_c von dem Verhalten (20.9) proportional zu $(T-T_c)^2$ und damit der spezifischen Wärme proportional zu $T-T_c$. Die spezifische Wärme zeigt also einen Knick bei T_c. Es sei bemerkt, dass eine Bose-Einstein-Kondensation in flüssigem He^4 bei etwa 2 K und in den letzten Jahren auch bei extrem tiefen Temperaturen (10^{-7} K) in Gasen von Alkali-Atomen gefunden wurde. Allerdings ist das Verhalten auf Grund der Wechselwirkung erheblich modifiziert.

Since $\mu \propto -(T-T_c)^2$, one obtains a deviation of the energy from the behavior (20.9) proportional to $(T-T_c)^2$ and therefore of the specific heat proportional to $T-T_c$. The specific heat shows a kink at T_c. We note, that a Bose-Einstein condensation is observed in fluid He^4 at approximately 2 K and during the last years also at extremely low temperatures (10^{-7} K) in gases of alkali-atoms. The behavior is, however, considerably modified due to the interaction between the atoms.

21 Zweiatomige Gase

In mehratomigen Gasen sind nicht nur die translatorischen Freiheitsgrade, sondern auch innere Anregungen zu berücksichtigen. Diese können bei Molekülen Rotationen und Vibrationen, also Bewegungen der Atome gegeneinander sein. Schließlich sind (auch im einatomigen Fall) auch elektronische Anregungen möglich. Diese liefern in verdünnten Gasen additive Beiträge zu Energie und Entropie.

21.a Rotationen

Wir betrachten Rotationen zweiatomiger Moleküle. Betrachten wir sie modellmässig als zwei Massen m_1 und m_2 im Abstand r_0, dann ist das Trägheitsmoment

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2. \tag{21.1}$$

Der Drehimpuls ist $\hbar l$, und die zugehörige Energie

$$\epsilon_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} = k_{\rm B}\Theta_{\rm rot}\frac{l(l+1)}{2}, \tag{21.2}$$

wobei $\Theta_{\rm rot}$ die charakteristische Temperatur für Rotationen ist. Da für gegebenes l eine $2l+1$-fache Entartung besteht, folgt für die Zustandssumme eines Moleküls

$$z_{\rm rot} = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\mathrm{e}^{-l(l+1)\Theta_{\rm rot}/(2T)}. \tag{21.3}$$

Für N Moleküle ist die N-te Potenz zu nehmen, da jedes Molekül unabhängig vom anderen seine Rotations-Zustände einnehmen kann, $Z_{\rm rot} = z_{\rm rot}^N$.

Falls die Atome unterscheidbar sind, treten alle Werte $l = 0, 1, 2, ...$ auf. Handelt es sich um gleiche Atome, so muss man die Statistik (Bose-Fermi) berücksichtigen.

Für Fermionen (beispielsweise H_2) im Spin-Singulet-Zustand ($S = 0$) ist die Spinfunktion antisymmetrisch und die Ortsfunktion symmetrisch (Para-Zustand). Damit ist $l = 0, 2, 4, ...$ möglich. Im Spin-Triplet Zustand ($S = 1$) ist die Ortsfunktion antisymmetrisch (Ortho-Zustand) und $l = 1, 3, 5, ...$

21 Diatomic Gases

In a polyatomic gas one has to consider not only translational degrees of freedom but also internal excitations. In molecules these can be rotations and vibrations, that is movements of the atoms against each other. Finally (also in the monatomic case) electronic excitations are possible. They yield additional contributions to energy and entropy in dilute gases.

21.a Rotations

We consider rotations of diatomic molecules. As a model we consider them to constitute of two masses m_1 and m_2 at distanve r_0. Then their moment of inertia is

The angular momentum is $\hbar l$, and the corresponding energy

where $\Theta_{\rm rot}$ is the characteristic temperature for the rotations. For given l one has a $2l+1$-fold degeneracy. Then the partition function of a molecule is

For N molecules one has to take the N-th power, since each molecule can assume its rotational states independently of the other molecules, $Z_{\rm rot} = z_{\rm rot}^N$.

If the atoms are distinguishible, then all $l = 0, 1, 2, ...$ are possible. If the atoms are equal, then the appropriate statistics (Bose-Fermi) has to be taken into account.

For Fermions (for example H_2) the spin-function of the spin-singlett ($S = 0$) is antisymmetric and thus the wave-function in real space is symmetric (para-state). Then $l = 0, 2, 4, ...$ applies. In the spin-triplett state ($S = 1$) the wave-function in real space is antisymmetric (ortho-state) and $l = 1, 3, 5, ...$

Für Bosonen mit atomarem Spin $S_1 = S_2 = 0$ ist die Wellenfunktion symmetrisch (Para-Zustand) mit geraden l. Für Bosonen mit atomarem Spin $S_1 = S_2 = 1$ (beispielsweise D_2) erhält man Para-Zustände für das Spin-Singulet ($S = 0$) und das Spin-Quintuplet ($S = 2$) und Ortho-zustände für das Spin-Triplet ($S = 1$).

For bosons with atomic spin $S_1 = S_2 = 0$ the wave-function is symmetric (para-state) with even l. For bosons with atomic spin $S_1 = S_2 = 1$ (e.g. D_2) one obtains para-states for the spin-singulett ($S = 0$) and the spin-quintuplett ($S = 2$) and ortho-states for the spin-triplett ($S = 1$).

Bei tiefen Temperaturen, das heißt für $T \ll \Theta_{\rm rot}$ ergibt sich dann:
Für unterscheidbare Atome

Then one obtains at low temperatures, that is for $T \ll \Theta_{\rm rot}$:
For distinguishable atoms

$$\begin{aligned}
Z_{\rm rot} = z_{\rm rot}^N &= \left(1 + 3\mathrm{e}^{-\Theta_{\rm rot}/T} + ...\right)^N && (21.4)\\
E_{\rm rot} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} &= 3Nk_{\rm B}\Theta_{\rm rot}\mathrm{e}^{-\Theta_{\rm rot}/T} + ... && (21.5)\\
C_{V,\rm rot} = \frac{\partial E}{\partial T} &= 3Nk_{\rm B}\left(\frac{\Theta_{\rm rot}}{T}\right)^2 \mathrm{e}^{-\Theta_{\rm rot}/T} + ... && (21.6)
\end{aligned}$$

Für Para-Zustände erhält man

For para-states one obtains

$$\begin{aligned}
Z_{\rm rot} &= \left(1 + 5\mathrm{e}^{-3\Theta_{\rm rot}/T} + ...\right)^N && (21.7)\\
E_{\rm rot} &= 15Nk_{\rm B}\Theta_{\rm rot}\mathrm{e}^{-3\Theta_{\rm rot}/T} + ... && (21.8)\\
C_{V,\rm rot} &= 45Nk_{\rm B}\left(\frac{\Theta_{\rm rot}}{T}\right)^2 \mathrm{e}^{-3\Theta_{\rm rot}/T} + ... && (21.9)
\end{aligned}$$

und für Ortho-Zustände

and for ortho-states

$$\begin{aligned}
Z_{\rm rot} &= \left(3\mathrm{e}^{-\Theta_{\rm rot}/T} + 7\mathrm{e}^{-6\Theta_{\rm rot}/T} + ...\right)^N && (21.10)\\
E_{\rm rot} &= Nk_{\rm B}\Theta_{\rm rot}(1 + \frac{35}{3}\mathrm{e}^{-5\Theta_{\rm rot}/T} + ...) && (21.11)\\
C_{V,\rm rot} &= \frac{175}{3}Nk_{\rm B}\left(\frac{\Theta_{\rm rot}}{T}\right)^2 \mathrm{e}^{-5\Theta_{\rm rot}/T} + ... && (21.12)
\end{aligned}$$

Für hohe Temperaturen können wir die Summen durch Integrale ersetzen $\sum_l \to \int \mathrm{d}l$. Dann folgt

At high temperatures the sums can be replaced by integrals $\sum_l \to \int \mathrm{d}l$. Then one obtains

$$z_{\rm rot} = \int_0^\infty \mathrm{d}l(2l+1)\mathrm{e}^{-l(l+1)\Theta_{\rm rot}/(2T)} = 2\frac{T}{\Theta_{\rm rot}}\int_0^\infty \mathrm{d}x\mathrm{e}^{-x} = 2\frac{T}{\Theta_{\rm rot}}. \quad (21.13)$$

mit $x = l(l+1)\Theta_{\rm rot}/(2T)$. Dies gilt für unterscheidbare Atome. Für ununterscheidbare entfällt der Faktor 2. Damit erhält man für hohe Temperaturen (in allen Fällen)

with $x = l(l+1)\Theta_{\rm rot}/(2T)$. This holds for distinguishable atoms. For undistinguishable ones the factor 2 has to be removed. Then one obtains for high temperatures (in all cases)

$$E_{\rm rot} = Nk_{\rm B}T, \quad C_{V,\rm rot} = Nk_{\rm B}. \quad (21.14)$$

Für mehratomige Moleküle, die gestreckt sind, wie z.B. CO_2 gilt das Gleiche mit entsprechendem Trägheitsmoment. Solche linearen Moleküle sind dadurch ausgezeichnet, dass ein Hauptträgheitsmoment, das um die Gerade, die die Atome verbindet, verschwindet. Für nicht-lineare Moleküle, wie z.B. H_2O sind alle Hauptträgheitsmomente von Null verschieden. In solch einem Fall gehören zu jedem Drehimpuls nicht $2l+1$, sondern $(2l+1)^2$ Zustände. Neben dem Quadrat des Drehimpulses werden diese Zustände beschrieben durch eine raumfeste Komponente des Drehimpulses und eine körperfeste. Beide kommutieren miteinander (in der klassischen Mechanik verschwinden die Poisson-Klammern zwischen diesen Komponenten) und laufen unabhängig von $-l$ bis $+l$. Die zugehörigen Wellenfunktionen sind die Kreiselfunktionen (sie beschreiben die Transformation der Kugelflächen-Funktionen unter Rotationen), die von den drei Euler-Winkeln abhängen. Ist ein Trägheitsmoment gleich 0, so bleibt nur die Rotationsenergie für den Zustand mit Drehimpulskomponente 0 um diese Achse endlich. Alle anderen werden unendlich. Generell hat man Entartung bezüglich der Komponenten des raumfesten Drehimpulses, aber nicht bezüglich der des körperfesten, also $2l+1$-fache Entartung (falls sie nicht aus anderen Gründen höher ist. Falls alle Hauptträgheitsmomente übereinstimmen (Kugelkreisel), z.B. bei CH_4, dann sind alle Zustände entartet und man erhällt

For linear polyatomic molecules as e.g. CO_2 one obtains the same result with an appropriate momentum of inertia. Linear molecules are distinguished in so far as one of the principal momenta of inertia vanishes, which is the one around the axis which connects the atoms. For non-linear molecules, like H_2O all the main momenta of inertia are different from zero. In this case there are not $2l+1$, but $(2l+1)^2$ rotational states for given angular momentum $\hbar l$. These states are described by the square of the angular momentum and both a component of the angular momentum in the fixed coordinate system and in the system rotating with the molecule (the Poisson-brackets vanish between these components in classical mechanics). Both components run independently from $-l$ to $+l$. The corresponding wave-functions are the rotation matrix-functions (they describe the transformation of the spherical harmonics under rotation), which depend on the three Eulerian angles. If one of the moments of inertia vanishes then the rotational energy is finite only, if the component of the angular momentum along this axis vanishes. All other rotational energies along this axis become infinite. Generally the states with different z-component of angular momenta in the fixed system of coordinates are degenerate, but not with respect to the angular momentum components in the system rotating with the molecule, which yields multiplicities $2l+1$ (if it is not higher for some other reasons). If all principal moments of inertia are equal (spherical top), as for CH_4, then all states are degenerate and one obtains

$$z_{\rm rot} = \sum_l (2l+1)^2 \mathrm{e}^{-l(l+1)\Theta_{\rm rot}/(2T)} \tag{21.15}$$

und für hohe Temperaturen, wenn wir einen Faktor $2l+1 = 2\sqrt{l(l+1)}$ approximieren,

and for high temperatures, if we approximate one factor $2l+1$ by $\sqrt{l(l+1)}$

$$z_{\rm rot} = 4\sqrt{2\pi}\left(\frac{T}{\Theta_{\rm rot}}\right)^{3/2}, \tag{21.16}$$

woraus dann

which yields

$$E_{\rm rot} = \frac{3}{2}Nk_{\rm B}T, \quad C_{V,\rm rot} = \frac{3}{2}Nk_{\rm B} \tag{21.17}$$

folgt. Wir erhalten also bei hohen Temperaturen für jeden Rotationsfreiheitsgrad einen Beitrag $k_{\rm B}/2$ zur spezifischen Wärme.

Thus at high temperatures we obtain for each rotational degree of freedom a contribution $k_{\rm B}/2$ to the specific heat.

21.b Vibrationen

21.b Vibrations

Neben den Rotationen gibt es auch Vibrations-Freiheitsgrade, also Schwingungen zwischen den Atomen der Moleküle. Ein zweiatomiges Molekül kann längs seiner Achse schwingen, hat also einen Vibrations-Freiheitsgrad. Ein dreiatomiges lineares Molekül hat in Achsen-Richtung zwei Schwingungsfreiheitsgrade, sowie zwei Verbiegungsfreiheitsgrade senkrecht zu seiner Achse, also vier Schwingungsfreiheitsgrade. Ist das dreiatomige Molekül nicht-linear, dann gibt es nur drei Schwingungsfreiheitsgrade. Jede Seitenlänge des aus den Atomen gebildeten Dreiecks kann unabhängig verändert werden. Generell ist die Anzahl der Translationsfreiheitsgrade (drei) plus Rotationsfreiheitsgrade (zwei oder drei) plus Vibrationsfreiheitsgrade gleich 3 mal der Zahl der Atome im Molekül.

Apart from the rotations there are also vibrational degrees of freedom, where the atoms of the molecules oscillate against each other. A diatomic molecule can vibrate along its axis; thus it has one vibrational degree of freedom. A triatomic linear molecule has two vibrational degrees of freedom in the direction of its axis and two bending degrees of freedom perpendicular to the axis, thus in total four vibrational degrees of freedom. A non-linear triatomic molecule has three vibrational degrees of freedom. The lengths of the sides of the triangle can vary independently. Generally the number of translational degrees of freedom (three) plus the rotational degrees (two or three) plus the number of vibrationall degrees of freedom add up to three times the number of atoms in the molecule.

Die Vibrationen haben bestimmte Schwingungs-Frequenzen $\omega_{\rm vib}$ (im Rahmen einer harmonischen Näherung). Für diese gilt das Gleiche wie für die optischen Schwingungen bei den Phononen.

The vibrations have certain vibrational frequencies $\omega_{\rm vib}$ (within harmonic approximation). For these the same holds as for the vibrations of the optical phonons.

Wir finden also mit $k_{\rm B}\Theta_{\rm vib} = \hbar\omega_{\rm vib}$ für eine Vibrationsfrequenz den Beitrag zur freien Energie

Thus we obtain with $k_{\rm B}\Theta_{\rm vib} = \hbar\omega_{\rm vib}$ the contribution to the free energy for one vibrational frequency

$$F_{\rm vib} = -k_{\rm B}TN\sum_n {\rm e}^{-(n+\frac{1}{2})\Theta_{\rm vib}/T} = -k_{\rm B}TN\ln\frac{{\rm e}^{-\Theta_{\rm vib}/(2T)}}{1-{\rm e}^{-\Theta_{\rm vib}/T}} \tag{21.18}$$

und zur spezifischen Wärme

and the contribution to the specific heat

$$\begin{aligned} C_{\rm vib} &= -T\frac{\partial^2 F_{\rm vib}}{\partial T^2} = k_{\rm B}N\left(\frac{\Theta_{\rm vib}}{T}\right)^2\frac{{\rm e}^{\Theta_{\rm vib}/T}}{({\rm e}^{\Theta_{\rm vib}/T}-1)^2} && (21.19)\\ &\approx k_{\rm B}N\left(\frac{\Theta_{\rm vib}}{T}\right)^2{\rm e}^{-\Theta_{\rm vib}/T}\ \text{für}\ T\ll\Theta_{\rm vib}, && (21.20)\\ &\approx k_{\rm B}N\ \text{für}\ T\gg\Theta_{\rm vib}. && (21.21)\end{aligned}$$

Charakteristische Temperaturen für einige zweiatomige Moleküle (aus dem Vorlesungs-Manuskript Statistische Physik von Heinz Horner)

	$\Theta_{\rm rot}$	$\Theta_{\rm vib}$	$\Theta_{\rm el}$ [K]
H_2	85	5958	129 000
D_2	43	4210	129 000
O_2	2.1	2228	11 300
I_2	0.05	305	17 000

Characteristic temperatures for diatomic molecules (from the script Statistische Physik by Heinz Horner)

Die elektronischen Anregungen liegen energetisch so hoch, dass in der Regel Dissoziation eintritt, bevor diese beitragen würden.

Usually the electronic excitations are so high in energy, that the molecules dissociate before they would really contribute.

22 Metallelektronen

Elektronen sind Fermionen mit Spin 1/2. Wir betrachten die Metall-Elektronen als näherungsweise wechselwirkungsfrei, wobei allerdings eine Hartree-Fock-Wechselwirkung bereits in den Einteilchen-Energien stecken kann. Ihre mittlere Teilchenzahl sei fest, wir führen ein chemisches Potential ein. Wir erhalten dann mit der Fermi-Funktion

22 Metal Electrons

Electrons are fermions with spin 1/2. We consider the metal electrons approximately without interaction. However, the Hartree-Fock interaction may be incorporated into the one-particle energies. The averaged particle number be fixed. We introduce the chemical potential. Then with the Fermi-function

$$f(\epsilon-\mu)=\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\epsilon-\mu)}+1} \tag{22.1}$$

die Ausdrücke für Teilchenzahl, Energie und Entropie

we obtain the expressions for particle number, energy and entropy

$$\begin{aligned} N &= \langle\hat{N}\rangle=\sum_{\mathbf{k},m} f(\epsilon_{\mathbf{k},m}-\mu), &(22.2)\\ E &= \langle H\rangle=\sum_{\mathbf{k},m}\epsilon_{\mathbf{k},m} f(\epsilon_{\mathbf{k},m}-\mu), &(22.3)\\ S &= -k_{\mathrm{B}}\sum_{\mathbf{k},m}(f\ln f+(1-f)\ln(1-f)). &(22.4)\end{aligned}$$

Wir führen nun die Zustandsdichte $z(\epsilon)$ ein, und zwar ist $Vz(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon$ die Anzahl der Einteilchen-Zustände zwischen den Energien ϵ und $\epsilon+\mathrm{d}\epsilon$. Im Grundzustand, das heißt bei Temperatur $T=0$ sind alle Einteilchen-Zustände bis zu einer bestimmten Energie ϵ_{F}, die man als Fermi-energie bezeichnet, aufgefüllt. Der im isotropen Fall zugehörige Impuls $p_{\mathrm{F}}=\hbar k_{\mathrm{F}}$ wird als Fermiimpuls bezeichnet. Für freie Elektronen findet man

Now we introduce the density of states $z(\epsilon)$; by $Vz(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon$ we denote the number of one-particle states with energies between ϵ and $\epsilon+\mathrm{d}\epsilon$. For the ground-state that is at temperature $T=0$ all one-particle states are occupied up to an energy ϵ_{F}, which is called Fermi-energy. In the isotropic case the corresponding momentum $p_{\mathrm{F}}=\hbar k_{\mathrm{F}}$ is called Fermi momentum. For free electrons one finds

$$\begin{aligned} V\int_0^{\epsilon_{\mathrm{F}}} z(\epsilon')\mathrm{d}\epsilon' &= \frac{2V}{(2\pi)^3}\frac{4\pi}{3}k_{\mathrm{F}}^3 &(22.5)\\ &= \left(\frac{2m\epsilon_{\mathrm{F}}}{\hbar^2}\right)^{3/2}/3\pi^2=N. &(22.6)\end{aligned}$$

Daraus folgt dann

$$\int_0^{\epsilon} z(\epsilon')\mathrm{d}\epsilon'=\frac{N}{V}\left(\frac{\epsilon}{\epsilon_{\mathrm{F}}}\right)^{3/2}, \quad z(\epsilon)=\frac{N}{V\epsilon_{\mathrm{F}}}\frac{3}{2}\sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_{\mathrm{F}}}}, \quad \epsilon>0. \tag{22.7}$$

Im allgemeinen hat $z(\epsilon)$ einen durch die Bandstruktur vorgegebenen Verlauf. Generell gilt nun

In general $z(\epsilon)$ is given by the band-structure. Generally one has

$$\sum_{\mathbf{k},m} g(\epsilon_{\mathbf{k},m})=V\int g(\epsilon)z(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon \tag{22.8}$$

und damit

and thus

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} &= \int f(\epsilon-\mu)z(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon, &(22.9)\\ \frac{E}{V} &= \int \epsilon f(\epsilon-\mu)z(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon. &(22.10)\end{aligned}$$

Die Auswertung der Integrale erfolgt nun mit dem Verfahren von Sommerfeld für $\beta\mu \gg 1$ ($k_{\rm B}T \ll \epsilon_{\rm F}$). Es sei

The evaluation of the integrals is performed by the method of Sommerfeld for $\beta\mu \gg 1$ ($k_{\rm B}T \ll \epsilon_{\rm F}$). Let

$$G(\mu) = \int_0^\infty g(\epsilon)f(\epsilon-\mu)\mathrm{d}\epsilon = \int_0^\mu g(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon + \int_0^\infty g(\epsilon)(f_T(\epsilon-\mu) - f_0(\epsilon-\mu)). \tag{22.11}$$

Der Hauptbeitrag zu dem zweiten Integral rührt von $\epsilon \approx \mu$ her, da dort $f_T(\epsilon-\mu) - f_0(\epsilon-\mu)$ wesentlich von Null verschieden ist. Man entwickelt daher $g(\epsilon)$ in eine Taylor-Reihe um $\epsilon = \mu$ und erhält

The main contribution of the second integral comes from $\epsilon \approx \mu$, since $f_T(\epsilon-\mu) - f_0(\epsilon-\mu)$ is there essentially different from zero. One expands therefore $g(\epsilon)$ in a Taylor series around $\epsilon = \mu$ and obtains

$$G(\mu) = \int_0^\mu g(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon + \int_{-\infty}^\infty (g(\mu) + (\epsilon-\mu)g'(\mu) + ...)\,(f_T(\epsilon-\mu) - f_0(\epsilon-\mu)). \tag{22.12}$$

Da $f_T(x) - f_0(x)$ eine ungerade Funktion in x ist, tragen in der Taylor-Entwicklung von g nur ungerade Potenzen von $\epsilon - \mu$ bei,

Since $f_T(x) - f_0(x)$ is an odd function in x, only odd powers of $\epsilon - \mu$ contribute to the Taylor expansion of g

$$G(\mu) = \int_0^\mu g(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon + 2g'(\mu)\int_0^\infty x f_T(x)\mathrm{d}x + ... \tag{22.13}$$

Mit $x = \epsilon - \mu = k_{\rm B}Ty$ folgt

With $x = \epsilon - \mu = k_{\rm B}Ty$ one obtains

$$\int_0^\infty x f_T(x)\mathrm{d}x = (k_{\rm B}T)^2\int_0^\infty \frac{y\mathrm{d}y}{\mathrm{e}^y+1} = (k_{\rm B}T)^2\frac{\zeta(2)}{2} = \frac{\pi^2}{12}(k_{\rm B}T)^2 \tag{22.14}$$

und

and

$$G(\mu) = \int_0^\mu g(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_{\rm B}T)^2 g'(\mu) + O(T^4). \tag{22.15}$$

Für die Teilchendichte folgt dann

For the particle density one obtains

$$\frac{N}{V} = \int_0^\mu z(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_{\rm B}T)^2 z'(\mu) + ... = \underbrace{\int_0^{\epsilon_{\rm F}} z(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon}_{N/V} + (\mu-\epsilon_{\rm F})z(\epsilon_{\rm F}) + \frac{\pi^2}{6}(k_{\rm B}T)^2 z'(\epsilon_{\rm F}) + ... \tag{22.16}$$

Da die Teilchenzahl erhalten bleibt, folgt daraus

Since the particle number is conserved, one obtains

$$\mu(T) = \epsilon_{\rm F} - \frac{\pi^2(k_{\rm B}T)^2 z'(\epsilon_{\rm F})}{6z(\epsilon_{\rm F})} + O(T^4) \tag{22.17}$$

Für die Energie erhält man

One obtains for the energy

$$\begin{aligned} \frac{E}{V} &= \int_0^\mu \epsilon z(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_{\rm B}T)^2(\mu z(\mu))' \\ &= \underbrace{\int_0^{\epsilon_F} \epsilon z(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon}_{E_0/V} + \underbrace{(\mu-\epsilon_{\rm F})\epsilon_{\rm F} + \frac{\pi^2}{6}(k_{\rm B}T)^2\epsilon_{\rm F}z'(\epsilon_{\rm F})}_{0} + \frac{\pi^2}{6}(k_{\rm B}T)^2 z(\epsilon_{\rm F}) + ... \end{aligned} \tag{22.18}$$

Es bleibt also die Energie

Thus we are left with the energy

$$E = E_0 + \frac{\pi^2}{6}((k_{\rm B}T)^2 V z(\epsilon_{\rm F}) + O(T^4) \tag{22.19}$$

und eine spezifische Wärme

and a specific heat

$$C_V = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_V = \frac{\pi^2}{3}k_{\rm B}^2 T V z(\epsilon_F) \tag{22.20}$$

linear in T. Dieser Beitrag überwiegt für Metalle in der Regel bis etwa 10 K den Phonon-Beitrag. In Halbleitern und Supraleitern ist das Verhalten wegen einer Energielücke im Anregungs-Spektrum anders.

linear in T. This contribution is larger then the phononic contribution for metals up to approximately 10 K. The behavior for semiconductors and superconductors is different due to an energy gap in the excitation spectrum.