C Ideale Quantengase

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 $\mathbf{P}$,

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

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

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

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

$$\begin{array}{ll} n_{\mathbf{k},m} = 0, 1, 2, ... & \text{für Bosonen} \\ n_{\mathbf{k},m} = 0, 1 & \text{für Fermionen} \end{array} \tag{16.3}$$

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

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

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 $\mathbf{k}, m$,

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

mit

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

Daraus ergibt sich dann das großkanonische Potential

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

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

16.b Teilchenzahlen

Die gemittelte Teilchenzahl des Systems ergibt sich zu

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

Die Summanden sind die mittleren Besetzungszahlen

$$\bar{n}_{\mathrm{B}} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} \qquad \text{Bose-Funktion,} \tag{16.9}$$

$$\bar{n}_{\mathrm{F}} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \qquad \text{Fermi-Funktion.} \tag{16.10}$$

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

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

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

Daraus ergibt sich die mittlere Besetzung

$$\text{Bosonen} \qquad \bar{n}_{\mathrm{B}} = \langle \hat{n} \rangle = (1-q)(q + 2q^2 + 3q^3 + ...) = q + q^2 + q^3 + ... = \frac{q}{1-q}, \tag{16.13}$$

$$\text{Fermionen} \qquad \bar{n}_{\mathrm{F}} = \langle \hat{n} \rangle = \frac{q}{1+q}. \tag{16.14}$$

Wir sehen hieraus

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

Die mittlere Gesamt-Teilchenzahl beträgt dann

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

16.c Entropie

Die Entropie erhalten wir aus

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

wobei

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

Damit folgt

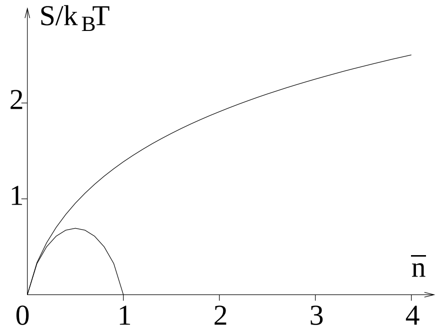
$$S = \pm k_{\mathrm{B}} \sum \ln(1 \pm \bar{n}) - k_{\mathrm{B}} \sum \bar{n} \ln \frac{\bar{n}}{1 \pm \bar{n}} \tag{16.19}$$

und damit

$$S_{\mathrm{Bose}} = k_{\mathrm{B}} \sum_{\mathbf{k},m} \left((1 + \bar{n}_{\mathbf{k},m}) \ln(1 + \bar{n}_{\mathbf{k},m}) - \bar{n}_{\mathbf{k},m} \ln \bar{n}_{\mathbf{k},m} \right), \tag{16.20}$$

$$S_{\mathrm{Fermi}} = k_{\mathrm{B}} \sum_{\mathbf{k},m} \left(-(1 - \bar{n}_{\mathbf{k},m}) \ln(1 - \bar{n}_{\mathbf{k},m}) - \bar{n}_{\mathbf{k},m} \ln \bar{n}_{\mathbf{k},m} \right). \tag{16.21}$$

Entropie als Funktion der mittleren Teilchenzahl $\bar{n}$ für Fermionen und Bosonen



16.d Energie

Für die Energie erhalten wir

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

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

17 Verdünntes ideales Gas: Der klassische Limes

Wir hatten die mittlere Besetzungszahl der Einteilchen-Zustände zu

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

gefunden. Den klassischen Limes erhält man, wenn die mittlere Besetzung klein gegen 1 ist. Dann muss $\mathrm{e}^{\beta(\epsilon-\mu)} \gg 1$ für alle $\mathbf{k}, m$ sein. Dann können wir den Logarithmus in (16.7) entwickeln und erhalten für das großkanonische Potential

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

Es sei nun $\epsilon_k = \hbar^2 k^2/(2m)$. Wir verwenden weiter aus Abschnitt 6 $\sum_{\mathbf{k}} \to V/(2\pi)^3 \times \int \mathrm{d}^3k$ und erhalten

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

Die Teilchenzahl ergibt sich dann zu

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

In niedrigster Ordnung ist dann

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

mit der thermischen de Broglie Wellenlänge $\lambda = \left(2\pi\hbar^2/(mk_{\mathrm{B}}T)\right)^{1/2}$ aus Gl. (7.7). Damit folgt dann

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

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 (11.22) zu

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

18 Photonen im Strahlungshohlraum

Photonen sind Bosonen mit Spin 1, aber es gibt keine longitudinalen 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

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

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

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

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

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

Das Integral lässt sich auswerten zu (siehe Anhang)

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

Mit der Stefan-Boltzmann-Konstante

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_{\mathrm{B}}^4}{60\hbar^3 c^2} = 5.67 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{ergs}^{-1}\,cm^{-2}\,\mathrm{K}^{-4} \tag{18.5}$$

ergibt sich der Druck zu

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

und die Energie zu

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

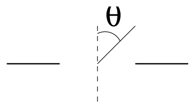
Die Energieflussdichte pro Raumwinkel ist gegeben durch Energiedichte mal Lichtgeschwindigkeit durch voller Raumwinkel

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

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

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

Zum Energiefluss durch eine Fläche



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

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

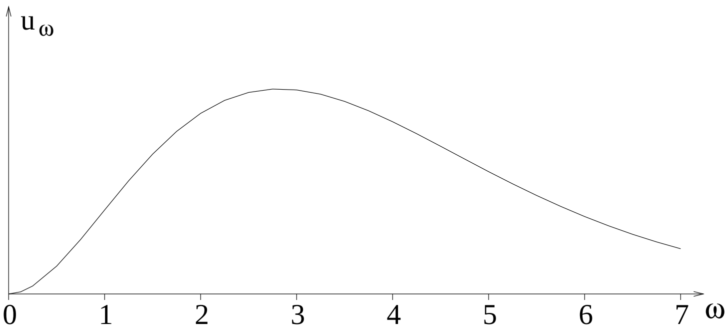
$$\mathrm{d}E = 2\hbar\omega n_{\mathbf{k}} \frac{V}{(2\pi)^3} \mathrm{d}^3k = \frac{V}{4\pi^3} \frac{\hbar\omega \mathrm{d}^3k}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{V}{\pi^2} \frac{\hbar\omega k^2 \mathrm{d}k}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3 \mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}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

wobei

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

die spektrale Verteilung der Energiedichte ist. (Planck 1900)

Spektrale Energiedichte der Schwarzkörperstrahlung. ω *in* $k_B T/\hbar$



Das Maximum liegt bei $\hbar\omega_{\max} = 2.82 k_B T$ (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

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

das man klassisch erhalten kann. Für große Frequenzen ergibt sich

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

das von Wien 1896 ohne Deutung der Konstanten angegeben wurde.

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

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

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

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

19.a Hohe Temperaturen

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

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

Damit folgt

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

Dabei ist N die Anzahl der Elementarzellen, Nr die Anzahl der Atome.
Für die spezifische Wärme folgt dann

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

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

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

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

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

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

Da der Integrand rasch abfällt, integrieren wir bis ∞,

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

Damit ergibt sich die Energie zu

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

und eine spezifische Wärme proportional zu T^3.

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

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

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

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

folgt dann

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

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

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

Es muss dann

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

gelten, also

$$\frac{1}{\omega_\mathrm{D}^3} = \frac{C}{9N} = \frac{V}{18\pi^2 N} \left(\frac{1}{c_\mathrm{l}^3} + \frac{2}{c_\mathrm{t}^3} \right), \tag{19.15}$$

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

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

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

$$E = E_0' + \frac{9N(k_\mathrm{B}T)^4}{\hbar^3\omega_\mathrm{D}^3} \int_0^{\beta\hbar\omega_\mathrm{D}} \frac{x^3 \mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x - 1} = E_0' + 3Nk_\mathrm{B}TD(\frac{T}{\Theta_\mathrm{D}}) \tag{19.17}$$

mit der Debye-Temperatur Θ_D, die sich aus $k_\mathrm{B}\Theta_\mathrm{D} = \hbar\omega_\mathrm{D}$ bestimmt, und der Debye-Funktion

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

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.

19.d Optische Schwingungen

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

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

zur Energie und

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

zur spezifischen Wärme. Für Temperaturen $k_{\rm B}T \ll \hbar\omega_m$ wird die Exponential-Funktion sehr groß, so dass der Beitrag der spezifischen Wärme mit $Nk_{\rm B}(\hbar\omega_m/(k_{\rm B}T))^2{\rm e}^{-\hbar\omega_m/(k_{\rm B}T)}$ verschwindet. Sobald aber $k_{\rm B}T \approx \hbar\omega_m$, tragen auch die optischen Phononen wesentlich bei. Für hohe Temperaturen $k_{\rm B}T \gg \hbar\omega_m$ folgt der Beitrag $k_{\rm B}N$ zur spezifischen Wärme.
Insgesamt muss man natürlich alle Beiträge addieren,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Unterhalb einer kritischen Temperatur T_c, die sich aus

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

ergibt, erhält man

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

Gleichung (20.4) gibt daher für $T < T_c$ nur die Anzahl der angeregten Bosonen an, aber nicht die vollständige Anzahl.
Für die Energie des Systems gilt dann

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

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

$$\begin{aligned} E &= \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2m}{\beta\hbar^2}\right)^{5/2} 2\pi \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{e^x - 1} \\ &= \frac{3}{2} V \zeta(5/2) k_B T/\lambda^3(T) = 0.770 N k_B T^{5/2} T_c^{-3/2}, \end{aligned} \tag{20.9}$$

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

$$C_V = 1.926 N k_B \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \tag{20.10}$$

an. Für den Druck erhält man aus dem Virialsatz

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

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.
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

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

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

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

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

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

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

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

folgt für die gemischte Ableitung

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

und damit

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

was mit der obigen Näherung für N

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

und damit

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

ergibt. Da $\mu \propto -(T - T_{\mathrm{c}})^2$, folgt eine Abweichung der Energie oberhalb T_{c} von dem Verhalten (20.9) proportional zu $(T - T_{\mathrm{c}})^2$ und damit der spezifischen Wärme proportional zu $T - T_{\mathrm{c}}$. 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.

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

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

wobei Θ_rot die charakteristische Temperatur für Rotationen ist. Da für gegebenes l eine $2l+1$-fache Entartung besteht, folgt für die Zustandssumme eines Moleküls

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

Für N Moleküle ist die N-te Potenz zu nehmen, da jedes Molekül unabhängig vom anderen seine Rotations-Zustände einnehmen kann, $Z_\mathrm{rot} = z_\mathrm{rot}^N$.
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 $l = 1, 3, 5, ...$
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 ($S = 1$).
Bei tiefen Temperaturen, das heißt für $T \ll \Theta_\mathrm{rot}$ ergibt sich dann:
Für unterscheidbare Atome

$$Z_\mathrm{rot} = z_\mathrm{rot}^N = \left(1 + 3\mathrm{e}^{-\Theta_\mathrm{rot}/T} + ...\right)^N \tag{21.4}$$

$$E_\mathrm{rot} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = 3Nk_\mathrm{B}\Theta_\mathrm{rot}\mathrm{e}^{-\Theta_\mathrm{rot}/T} + ... \tag{21.5}$$

$$C_{V,\mathrm{rot}} = \frac{\partial E}{\partial T} = 3Nk_\mathrm{B}\left(\frac{\Theta_\mathrm{rot}}{T}\right)^2 \mathrm{e}^{-\Theta_\mathrm{rot}/T} + ... \tag{21.6}$$

Für Para-Zustände erhält man

$$Z_\mathrm{rot} = \left(1 + 5\mathrm{e}^{-3\Theta_\mathrm{rot}/T} + ...\right)^N \tag{21.7}$$

$$E_\mathrm{rot} = 15Nk_\mathrm{B}\Theta_\mathrm{rot}\mathrm{e}^{-3\Theta_\mathrm{rot}/T} + ... \tag{21.8}$$

$$C_{V,\mathrm{rot}} = 45Nk_\mathrm{B}\left(\frac{\Theta_\mathrm{rot}}{T}\right)^2 \mathrm{e}^{-3\Theta_\mathrm{rot}/T} + ... \tag{21.9}$$

und für Ortho-Zustände

$$Z_{\rm rot} = \left(3e^{-\Theta_{\rm rot}/T} + 7e^{-6\Theta_{\rm rot}/T} + ...\right)^N \tag{21.10}$$

$$E_{\rm rot} = Nk_{\rm B}\Theta_{\rm rot}(1 + \frac{35}{3}e^{-5\Theta_{\rm rot}/T} + ...) \tag{21.11}$$

$$C_{V,\rm rot} = \frac{175}{3}Nk_{\rm B}\left(\frac{\Theta_{\rm rot}}{T}\right)^2 e^{-5\Theta_{\rm rot}/T} + ... \tag{21.12}$$

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

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

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)

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

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 erhält

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

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

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

woraus dann

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

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

21.b Vibrationen

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.
Die Vibrationen haben bestimmte Schwingungs-Frequenzen ω_{vib} (im Rahmen einer harmonischen Näherung). Für diese gilt das Gleiche wie für die optischen Schwingungen bei den Phononen.
Wir finden also mit $k_{\mathrm{B}}\Theta_{\mathrm{vib}} = \hbar\omega_{\mathrm{vib}}$ für eine Vibrationsfrequenz den Beitrag zur freien Energie

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

und zur spezifischen Wärme

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

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

	Θ_{rot}	Θ_{vib}	Θ_{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

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

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

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

die Ausdrücke für Teilchenzahl, Energie und Entropie

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

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 Fermienergie bezeichnet, aufgefüllt. Der im isotropen Fall zugehörige Impuls $p_{\mathrm{F}}=\hbar k_{\mathrm{F}}$ wird als Fermiimpuls bezeichnet. Für freie Elektronen findet man

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

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

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

und damit

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

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

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

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

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

Dabei haben wir im zweiten Integral die untere Grenze durch $-\infty$ ersetzt, was zulässig ist, solange $\mu \gg k_{\rm B}T$, da dann $f_T(x) - f_0(x)$ sehr klein ist. 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,

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

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

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

und

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

Für die Teilchendichte folgt dann

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

Da die Teilchenzahl erhalten bleibt, folgt daraus

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

Für die Energie erhält man

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

Es bleibt also die Energie

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

und eine spezifische Wärme

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

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.