

---

# Physik IV

Atome, Moleküle, Wärmestatistik

---

**Vorlesungsskript zur Vorlesung im SS 2003**

Prof. Dr. Rudolf Gross

Walther-Meissner-Institut  
Bayerische Akademie der Wissenschaften  
und  
Lehrstuhl für Technische Physik (E23)  
Technische Universität München

Walther-Meissner-Strasse 8  
D-85748 Garching  
Rudolf.Gross@wmi.badw.de



# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>xiii</b>
<b>I Physik der Atome und Moleküle</b>	<b>1</b>
<b>1 Einführung in die Quantenphysik</b>	<b>3</b>
1.1 Der Welle-Teilchen Dualismus . . . . .	4
1.1.1 Dualismus des Lichtes . . . . .	4
1.1.2 Dualismus der Materie . . . . .	6
1.2 Materiewellen und Wellenfunktionen . . . . .	10
1.2.1 Wellenpakete . . . . .	11
1.2.2 Die Heisenbergsche Unschärferelation . . . . .	13
1.2.3 Messprozess und Observable . . . . .	17
1.2.4 Dispersion von Materiewellen . . . . .	17
1.2.5 Gegenüberstellung Quantenphysik – klassische Physik . . . . .	19
1.3 Grundlagen der Quantenmechanik . . . . .	22
1.3.1 Schrödinger-Gleichung und Materiewellen . . . . .	22
1.3.2 Operatoren . . . . .	29
1.3.3 Erwartungswerte . . . . .	33
1.3.4 Eigenwerte und Eigenfunktionen . . . . .	34
1.3.5 Zulässige Operatoren . . . . .	36
1.3.6 Vertiefungsthema: Quantenmechanische Bewegungsgleichung . . . . .	37
1.3.7 Vertiefungsthema: Vertauschungsrelationen und Heisenbergsche Unschärferelation . . . . .	38
1.3.8 Anwendungen . . . . .	40
1.4 Ununterscheidbarkeit . . . . .	41
1.5 Fermionen und Bosonen . . . . .	45

1.5.1	Der Spin von Quantenteilchen . . . . .	45
1.5.2	Quantenteilchen mit ganz- und halbzahligem Spin . . . . .	46
1.6	Austauschsymmetrie und Pauli-Verbot . . . . .	48
1.6.1	Die Austauschsymmetrie . . . . .	48
1.6.2	Das Pauli-Verbot . . . . .	50
1.7	Vertiefungsthema: Zur Axiomatik der Quantenmechanik . . . . .	52
<b>2</b>	<b>Aufbau der Atome</b>	<b>57</b>
2.1	Historisches . . . . .	58
2.2	Experimenteller Nachweis der Existenz von Atomen . . . . .	59
2.3	Größe, Masse und elektrischer Aufbau von Atomen . . . . .	63
2.3.1	Größe von Atomen . . . . .	63
2.3.2	Der elektrische Aufbau von Atomen . . . . .	64
2.3.3	Bestimmung der Atommasse . . . . .	65
2.4	Die Struktur von Atomen . . . . .	69
2.4.1	Geschichtliche Entwicklung . . . . .	69
2.4.2	Grundlagen zu Streuexperimenten . . . . .	71
<b>3</b>	<b>Das Einelektronenatom</b>	<b>81</b>
3.1	Experimentelle Grundlagen . . . . .	82
3.1.1	Spektralanalyse . . . . .	82
3.1.2	Anregung von Atomen . . . . .	83
3.1.3	Das Spektrum des Wasserstoffs . . . . .	84
3.2	Das Bohrsche Atommodell . . . . .	88
3.3	Die Schrödinger-Gleichung für Einelektronenatome . . . . .	94
3.3.1	Schwerpunkt- und Relativbewegung . . . . .	94
3.3.2	Teilchen im kugelsymmetrischen Potenzial . . . . .	96
3.3.3	Winkelabhängigkeit . . . . .	98
3.3.4	Der Drehimpuls . . . . .	106
3.3.5	Die Radialabhängigkeit . . . . .	113
3.3.6	Quantenzahlen . . . . .	119
3.3.7	Aufenthaltswahrscheinlichkeiten . . . . .	122
3.4	Der Elektronenspin . . . . .	125
3.4.1	Experimentelle Fakten . . . . .	125
3.4.2	Vertiefungsthema: Theoretische Beschreibung des Spins . . . . .	127

<b>4</b>	<b>Das Wasserstoffatom</b>	<b>135</b>
4.1	Experimentelle Befunde . . . . .	136
4.2	Relativistische Korrektur der Energieniveaus . . . . .	137
4.3	Die Spin-Bahn-Kopplung: Feinstruktur . . . . .	139
4.3.1	Der Spin-Bahn-Kopplungsterm . . . . .	139
4.3.2	Der Gesamtdrehimpuls . . . . .	141
4.3.3	Energieniveaus des Wasserstoffatoms bei Spin-Bahn-Kopplung . . . . .	143
4.3.4	Die Feinstruktur beim Wasserstoffatom . . . . .	145
4.4	Die Lamb-Shift . . . . .	148
4.5	Die Hyperfeinstruktur . . . . .	154
4.6	Das Wasserstoffatom im Magnetfeld: Normaler Zeeman-Effekt . . . . .	159
4.6.1	Klassisches Teilchen im Magnetfeld . . . . .	159
4.6.2	Vertiefungsthema: Quantenmechanische Beschreibung . . . . .	165
4.7	Anomaler Zeeman- und Paschen-Back-Effekt . . . . .	168
4.7.1	Der anomale Zeeman-Effekt . . . . .	168
4.7.2	Der Paschen-Back-Effekt . . . . .	172
4.8	Der Stark-Effekt . . . . .	175
4.9	Vollständiges Termschema des Wasserstoffatoms . . . . .	176
4.10	Vertiefungsthemen . . . . .	178
4.10.1	Das Modell des Elektrons . . . . .	178
4.10.2	Vertiefungsthema: Das Korrespondenzprinzip . . . . .	180
<b>5</b>	<b>Wasserstoffähnliche Systeme</b>	<b>185</b>
5.1	$\text{He}^+$ , $\text{Li}^{++}$ und $\text{Be}^{+++}$ . . . . .	186
5.2	Die schweren Wasserstoffisotope . . . . .	187
5.3	Rydbergatome . . . . .	188
5.4	Exotische Atome . . . . .	191
5.4.1	Myonische Atome . . . . .	191
5.4.2	Anti-Wasserstoff . . . . .	193
5.4.3	Positronium . . . . .	194
5.5	Quarkonium . . . . .	196
5.6	Exzitonen . . . . .	196

<b>6</b>	<b>Übergänge zwischen Energieniveaus</b>	<b>199</b>
6.1	Übergangswahrscheinlichkeiten . . . . .	200
6.1.1	Spontane und stimulierte Übergänge . . . . .	200
6.2	Lebensdauer angeregter Zustände . . . . .	205
6.3	Linienbreiten von Spektrallinien . . . . .	208
6.3.1	Natürliche Linienbreite . . . . .	209
6.3.2	Dopplerverbreiterung . . . . .	211
6.3.3	Stoßverbreiterung . . . . .	213
6.4	Übergangsmatrixelemente . . . . .	217
6.4.1	Parität . . . . .	219
6.4.2	Auswahlregeln . . . . .	221
6.4.3	Auswahlregeln für die Bahndrehimpulsquantenzahl – Paritätsauswahlregeln . . .	222
6.4.4	Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl . . . . .	223
6.4.5	Auswahlregeln für die Spinquantenzahl . . . . .	227
6.4.6	Stärke des Dipolübergangs . . . . .	228
6.4.7	Vertiefungsthema: Multipol-Übergänge höherer Ordnung . . . . .	232
6.4.8	Vertiefungsthema: Zwei-Photonen-Übergänge . . . . .	232
6.4.9	Vertiefungsthema: Spektrales Lochbrennen . . . . .	234
<b>7</b>	<b>Mehrelektronenatome</b>	<b>237</b>
7.1	Das Heliumatom . . . . .	238
7.1.1	Die Zentralfeldnäherung . . . . .	239
7.1.2	Symmetrie der Wellenfunktion . . . . .	243
7.2	Numerische Methoden und Näherungsverfahren . . . . .	249
7.2.1	Das Modell unabhängiger Elektronen . . . . .	249
7.2.2	Das Hartree-Verfahren . . . . .	250
7.3	Der Gesamtdrehimpuls . . . . .	252
7.3.1	Die <b>L-S</b> - oder Russel-Saunders-Kopplung . . . . .	252
7.3.2	Die j-j-Kopplung . . . . .	253
7.3.3	Termschema bei L-S-Kopplung . . . . .	255
7.3.4	Beispiele für Drehimpulskopplungen und Termschemata . . . . .	256
7.4	Der Grundzustand des Vielelektronenatoms – Hundsche Regeln . . . . .	258

7.5	Vertiefungsthema: Atomarer Magnetismus . . . . .	261
7.6	Die Elektronenstruktur von Vielelektronenatomen . . . . .	262
7.6.1	Schalen und Unterschalen . . . . .	263
7.6.2	Aufbau der Atomhülle mit zunehmender Kernladungszahl . . . . .	265
7.6.3	Das Periodensystem der Elemente . . . . .	270
7.7	Spektren der Mehrelektronenatomen . . . . .	273
7.7.1	Termschema des Heliumatoms . . . . .	273
7.7.2	Alkalimetalle . . . . .	275
7.7.3	Erdalkalimetalle . . . . .	278
<b>8</b>	<b>Angeregte Atomzustände</b>	<b>281</b>
8.1	Einfachanregungen . . . . .	283
8.1.1	Anregung und Rekombination durch Stoßprozesse . . . . .	284
8.2	Komplexere Anregungsprozesse . . . . .	286
8.2.1	Anregung mehrerer Elektronen – Autoionisation . . . . .	286
8.2.2	Innerschalenanregungen . . . . .	287
8.3	Röntgenstrahlung . . . . .	289
8.3.1	Erzeugung von Röntgenstrahlung . . . . .	290
8.3.2	Das Röntgenspektrum . . . . .	292
8.3.3	Die Feinstruktur der Röntgenlinien . . . . .	301
8.3.4	Vertiefungsthema: Streuung und Absorption von Röntgenstrahlung . . . . .	303
8.3.5	Vertiefungsthema: Röntgenfluoreszenz . . . . .	307
8.3.6	Vertiefungsthema: Monochromatisierung von Röntgenstrahlung . . . . .	308
<b>9</b>	<b>Moleküle</b>	<b>313</b>
9.1	Das Einelektronen-Molekül — $H_2^+$ -Molekülion . . . . .	316
9.1.1	Die Schrödinger-Gleichung des Einelektronenmoleküls . . . . .	316
9.1.2	Die adiabatische Näherung . . . . .	317
9.1.3	Lösung der elektronischen Wellengleichung . . . . .	318
9.2	Das Vielelektronen-Molekül — $H_2$ -Molekül . . . . .	328
9.2.1	Die Molekülorbitalnäherung . . . . .	328
9.2.2	Die Heitler-London Näherung . . . . .	330

9.2.3	Vergleich der Näherungen . . . . .	332
9.3	Elektronische Zustände zweiatomiger Moleküle . . . . .	335
9.3.1	Symmetrieeigenschaften . . . . .	336
9.3.2	Elektronenkonfiguration und spektroskopische Symbole . . . . .	336
9.3.3	Valenzelektronen . . . . .	339
9.3.4	Vertiefungsthema: Excimere . . . . .	339
9.4	Die Molekülbindung . . . . .	341
9.5	Die Kernbewegung . . . . .	345
9.5.1	Der starre Rotator . . . . .	346
9.5.2	Molekülschwingungen . . . . .	348
9.6	Hybridisierung . . . . .	353
9.6.1	Das Wassermolekül . . . . .	353
9.6.2	sp-, sp <sup>2</sup> - und sp <sup>3</sup> -Hybridisierung . . . . .	354
 <b>II Wärmestatistik</b>		<b>363</b>
 <b>10 Grundlagen der Wärmelehre</b>		<b>367</b>
10.1	Systeme, Phasen und Gleichgewicht . . . . .	368
10.1.1	Systeme . . . . .	368
10.1.2	Phasen . . . . .	368
10.1.3	Gleichgewicht . . . . .	369
10.2	Zustandsgrößen . . . . .	371
10.2.1	Definitionen . . . . .	371
10.2.2	Die Temperatur . . . . .	373
10.2.3	Der Druck . . . . .	373
10.2.4	Teilchenzahl, Stoffmenge und Avogadrozahl . . . . .	374
10.2.5	Die Entropie . . . . .	375
10.3	Die thermodynamischen Potenziale . . . . .	376
10.3.1	Prinzip der maximalen Entropie und minimalen Energie . . . . .	376
10.3.2	Innere Energie als Potenzial . . . . .	376
10.3.3	Entropie als thermodynamisches Potenzial . . . . .	377
10.3.4	Die freie Energie oder das Helmholtz-Potenzial . . . . .	377
10.3.5	Die Enthalpie . . . . .	378

10.3.6	Die freie Enthalpie oder das Gibbsche Potenzial . . . . .	379
10.3.7	Die Maxwell-Relationen . . . . .	380
10.3.8	Thermodynamische Stabilität . . . . .	381
10.4	Die kinetische Gastheorie . . . . .	383
10.4.1	Druck und Temperatur . . . . .	383
10.4.2	Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung . . . . .	384
10.4.3	Freiheitsgrade . . . . .	385
10.4.4	Der Gleichverteilungssatz . . . . .	386
10.5	Energieformen, Zustandsänderungen und Hauptsätze . . . . .	387
10.5.1	Energieformen . . . . .	387
10.5.2	Energieumwandlung . . . . .	390
10.5.3	Die Wärmekapazität . . . . .	391
10.5.4	Zustandsänderungen . . . . .	392
10.5.5	Die thermodynamischen Hauptsätze . . . . .	397
<b>11</b>	<b>Statistische Beschreibung</b>	<b>401</b>
11.1	Grundbegriffe der Statistik . . . . .	404
11.1.1	Wahrscheinlichkeiten . . . . .	404
11.1.2	Mittelwert, Mittelwert der Abweichung, Schwankung . . . . .	406
11.2	Phasenraum und Verteilungen . . . . .	408
11.2.1	Mikro- und Makrozustände . . . . .	408
11.2.2	Der Phasenraum . . . . .	408
11.2.3	Verteilungen . . . . .	409
11.3	Das Spin-1/2 System . . . . .	412
11.3.1	Die Magnetisierung . . . . .	413
11.3.2	Entartung der Zustände . . . . .	414
11.3.3	Statistische Eigenschaften der Magnetisierung . . . . .	416
11.3.4	Die Gauß-Verteilung für große N . . . . .	418
11.3.5	Die Energie des Spin-1/2-Systems . . . . .	419
11.4	Grundlegende Annahmen der Wärmephysik . . . . .	421
11.4.1	Zeitmittel und Scharmittel . . . . .	423
11.5	Systeme in thermischem Kontakt . . . . .	426
11.6	Entropie, Temperatur und chemisches Potenzial . . . . .	433
11.6.1	Entropie . . . . .	433

11.6.2	Statistische Definition der Temperatur . . . . .	435
11.6.3	Statistische Definition des chemischen Potentials . . . . .	435
11.6.4	Der 3. Hauptsatz . . . . .	436
11.6.5	Der 2. Hauptsatz . . . . .	436
11.6.6	Wärmefluss . . . . .	437
11.6.7	Teilchenfluss . . . . .	438
11.6.8	Zusammenhang zwischen statistischen und thermodynamischen Größen . . . . .	438
11.7	Der Zeitpfeil . . . . .	442
11.8	Magnetische Kühlung . . . . .	443
<b>12</b>	<b>Verteilungsfunktionen</b>	<b>449</b>
12.1	Repräsentative Ensembles . . . . .	450
12.1.1	Abgeschlossenes System . . . . .	450
12.1.2	System in Kontakt mit einem Wärmereservoir . . . . .	451
12.1.3	System in Kontakt mit einem Wärme- und Teilchenreservoir . . . . .	451
12.2	Gibbs- und Boltzmann-Faktoren . . . . .	452
12.2.1	Der Gibbs-Faktor . . . . .	454
12.2.2	Der Boltzmann-Faktor . . . . .	454
12.3	Zustandssummen und Mittelwerte . . . . .	457
12.3.1	Große Zustandssumme . . . . .	457
12.3.2	Mittelwerte . . . . .	457
12.3.3	Zustandssumme . . . . .	459
12.3.4	Verteilungsfunktionen und ihre Eigenschaften . . . . .	462
12.4	Anwendungen der Verteilungsfunktionen . . . . .	464
12.4.1	Das ideale einatomige Gas . . . . .	464
12.4.2	Gültigkeit der klassischen Näherung . . . . .	467
12.4.3	Vertiefungsthema: Der Gleichverteilungssatz . . . . .	469
12.5	Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung . . . . .	472
12.5.1	Verteilung des Geschwindigkeitsbetrages . . . . .	474
12.5.2	Verteilung einer Geschwindigkeitskomponente . . . . .	477
12.5.3	Vertiefungsthema: Die barometrische Höhenformel . . . . .	479
12.5.4	Vertiefungsthema: Thermalisierung . . . . .	480

<b>13 Quantenstatistik</b>	<b>487</b>
13.1 Identische Teilchen . . . . .	488
13.1.1 Klassischer Fall: Maxwell-Boltzmann-Statistik . . . . .	488
13.1.2 Quantenmechanischer Fall . . . . .	488
13.2 Die quantenmechanischen Verteilungsfunktionen . . . . .	491
13.2.1 Quantenstatistische Beschreibung . . . . .	491
13.2.2 Photonen-Statistik . . . . .	494
13.2.3 Die Fermi-Dirac-Statistik . . . . .	495
13.2.4 Die Bose-Einstein-Statistik . . . . .	498
13.2.5 Quantenstatistik im klassischen Grenzfall . . . . .	500
13.3 Die Zustandsdichte . . . . .	503
13.3.1 Vertiefungsthema: Das freie Elektronengas . . . . .	506
13.3.2 Das Photonengas . . . . .	510
13.4 Vertiefungsthema: Die Bose-Einstein Kondensation . . . . .	513
13.4.1 Historische Entwicklung . . . . .	513
13.4.2 Temperatur der Bose-Einstein Kondensation . . . . .	514
13.4.3 Realisierung eines Bose-Einstein Kondensats . . . . .	520
13.4.4 Beobachtung der Bose-Einstein Kondensation . . . . .	525
13.4.5 Atomlaser und Kohärenz . . . . .	526
 <b>III Anhang</b>	 <b>531</b>
A Rutherfordsche Streuformel . . . . .	533
B Krummlinige Koordinaten . . . . .	538
C $\hat{L}_i, \hat{L}^2$ in Kugelkoordinaten . . . . .	544
D Vertauschungsrelationen $\hat{L}_i, \hat{L}^2$ . . . . .	546
E Heliumatom . . . . .	548
E.1 Korrigierte Ionisierungsenergie . . . . .	551
F Potenzialkurve für das $\text{H}_2^+$ -Molekül . . . . .	553
G Literatur . . . . .	557
H SI-Einheiten . . . . .	559
H.1 Geschichte des SI Systems . . . . .	559
H.2 Die SI Basiseinheiten . . . . .	561

H.3	Einige von den SI Einheiten abgeleitete Einheiten . . . . .	562
H.4	Vorsätze . . . . .	564
H.5	Abgeleitete Einheiten und Umrechnungsfaktoren . . . . .	565
I	Physikalische Konstanten . . . . .	569



# Kapitel 13

## Quantenstatistik

Die im Kapitel 12 abgeleitete makrokanonische (Gibbs-) und kanonische (Boltzmann-) Verteilungsfunktion gilt für klassische Teilchen. Die Energie, die in den entsprechenden Gibbs- oder Boltzmann-Faktoren vorkommt, ist allerdings ganz allgemein die Energie eines Quantenzustands eines  $N$ -Teilchensystems. Alle Fragen danach, welcher Statistik, wie etwa Bose-Einstein oder Fermi-Dirac, die Teilchen gehorchen, sind bei der Benutzung dieser Verteilungen belanglos, da diese Frage nur mit der ursprünglichen Bestimmung der erlaubten Quantenzustände des Vielteilchensystems zusammenhängt. Welche Änderungen durch die Statistik der Quantenteilchen anzubringen sind, werden wir in den Abschnitten 13.2.3 und 13.2.4 diskutieren.

Wir wollen in diesem Kapitel wiederum Systeme aus Teilchen betrachten, deren Wechselwirkung vernachlässigbar ist, d.h. wir wollen uns mit idealen Gasen beschäftigen. Wir werden aber jetzt diese Systeme vollständig aus quantenmechanischer Sicht behandeln. Dies wird uns vor allem erlauben, Probleme zu behandeln, bei denen es um Gase bei sehr niedrigen Temperaturen oder sehr hohen Drücken geht (vergleiche Kriterium (12.4.21)). Es wird uns dadurch gleichfalls möglich sein, nichtklassische Gase wie Photonen oder Leitungselektronen in Metallen zu behandeln.

Wir werden in Abschnitt 13.1 zunächst diskutieren, wie sich die statistische Beschreibung eines Gases aus nicht wechselwirkenden Teilchen ändert, wenn wir von einem klassischen Gas unterscheidbarer Teilchen zu einem quantenmechanischen System ununterscheidbarer Teilchen übergehen. In Abschnitt 13.2 werden wir dann die quantenmechanischen Verteilungsfunktionen für Bosonen und Fermionen ableiten. Mit Hilfe dieser Verteilungsfunktionen können wir die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Quantenzustandes angeben. Wir wissen dann aber immer noch nichts über die Zustandsdichte der Einteilchenzustände, d.h. die Zahl der Zustände pro Energieintervall in dem betrachteten System. Diese werden wir in Abschnitt 13.3 für ein Gas von Elektronen (Fermionen) und Photonen (Bosonen) ableiten. In Abschnitt 13.4 werden wir zum Abschluss auf ein sehr aktuelles Forschungsgebiet, die *Bose-Einstein Kondensation* eingehen, für deren Realisierung **W. Ketterle**, **E. A. Cornell** und **C. A. Wieman** im Jahr 2001 den Nobelpreis für Physik erhielten. Wir werden sehen, dass aufgrund der unterschiedlichen Quantenstatistik von Bosonen und Fermionen ein Gas aus völlig wechselwirkungsfreien Bosonen bei sehr tiefen Temperaturen in einen makroskopischen Zustand kondensieren kann, in dem alle Bosonen den Grundzustand einnehmen. Mit Hilfe eines solchen Bose-Einstein Kondensats lassen sich z.B. Atomlaser realisieren.

## 13.1 Identische Teilchen

Wir betrachten ein System aus  $N$  identischen Teilchen, die in einen Behälter mit Volumen  $V$  eingeschlossen sind und nicht miteinander wechselwirken. Die Teilchen sollen ferner keine interne Struktur besitzen. Die möglichen Quantenzustände der Teilchen stellen Lösungen der Schrödinger-Gleichung für ein System von nur einem Teilchen dar. Den Quantenzustand eines Systems aus  $N$  Teilchen konstruieren wir, indem wir die  $N$  Teilchen  $N$  verschiedenen Zuständen zuordnen, die jeweils Lösungen einer Einteilchen-Schrödinger-Gleichung sind. Gewöhnlich gibt es eine unbegrenzte Zahl von besetzbaren Zuständen, von denen die  $N$  Teilchen  $N$  besetzen werden.

Wir wollen zunächst die möglichen Quantenzustände der Teilchen klassifizieren. Hierzu benutzen wir die Ortskoordinate  $\mathbf{q}_i$ , die alle Ortskoordinaten (z.B. die drei kartesischen Ortskoordinaten) des  $i$ -ten Teilchens bezeichnen soll. Zur Charakterisierung der möglichen Quantenzustände eines Teilchens benutzen wir die Bezeichnung  $s_i$ . Ein möglicher Wert von  $s_i$  entspricht dann z.B. einer Spezifizierung der drei Impulskomponenten und der Spinorientierung. Den Zustand des gesamten Systems aus  $N$  Teilchen können wir dann durch den Satz von Quantenzahlen

$$\{s_1, s_2, \dots, s_N\} \quad (13.1.1)$$

beschreiben. Diese Quantenzahlen nummerieren die Wellenfunktion  $\Psi$  des Gases in dem entsprechenden Zustand:

$$\Psi = \Psi_{\{s_1, s_2, \dots, s_N\}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) . \quad (13.1.2)$$

Wir betrachten nun verschiedene Fälle.

### 13.1.1 Klassischer Fall: Maxwell-Boltzmann-Statistik

Im klassischen Fall muss man die Teilchen als unterscheidbar betrachten und wir müssen annehmen, dass jede beliebige Anzahl von Teilchen einen bestimmten Zustand besetzen kann. Die klassische Beschreibung bringt keine Anforderungen hinsichtlich der Symmetrie der Wellenfunktion (13.1.2) mit sich, wenn wir zwei Teilchen miteinander vertauschen. Wir sagen, dass die Teilchen einer *Maxwell-Boltzmann-Statistik* entsprechen. Diese Beschreibung ist natürlich quantenmechanisch nicht korrekt. Sie ist aber interessant für Vergleichszwecke und liefert unter bestimmten Umständen eine sehr gute Näherung.

### 13.1.2 Quantenmechanischer Fall

Im quantenmechanischen Fall sind die Teilchen ununterscheidbar (vergleiche Kapitel 1, Abschnitt 1.4). Wenn wir eine quantenmechanische Beschreibung des Systems machen wollen, müssen wir berücksichtigen, dass es bestimmte Symmetriebedingungen für die Wellenfunktion (13.1.2) beim Austausch von zwei beliebigen identischen Teilchen gibt. Als Ergebnis erhalten wir keinen neuen Zustand des Gases, wenn wir zwei beliebige Gasteilchen miteinander vertauschen. Wenn wir also die verschiedenen möglichen Zustände des Systems abzählen, müssen wir berücksichtigen, dass die Teilchen

ununterscheidbar sind. Beim Zählen der Zustände kommt es somit nicht darauf an, welches Teilchen sich in welchem Zustand befindet, sondern wie viele Teilchen es in jedem Einteilchenzustand  $s$  gibt.

Hinsichtlich der Symmetrieeigenschaften der Gesamtwellenfunktion (13.1.2) bezüglich Teilchenvertauschung müssen wir zwischen Teilchen mit ganzzahligem (Bosonen: z.B. Photonen, Deuteronen,  $\text{He}^4$ -Atomen) und Teilchen mit halbzahligem Spin (Fermionen: z.B. Elektronen, Protonen, Neutronen, Neutrinos) unterscheiden. Die Wellenfunktion von Bosonen ist symmetrisch gegenüber der Vertauschung von zwei beliebigen Teilchen, während die Wellenfunktion von Fermionen antisymmetrisch ist. Das heißt, es gilt

$$\Psi(\dots, \mathbf{q}_i, \dots, \mathbf{q}_j, \dots) = \Psi(\dots, \mathbf{q}_j, \dots, \mathbf{q}_i, \dots) \quad \text{Bosonen} \quad (13.1.3)$$

$$\Psi(\dots, \mathbf{q}_i, \dots, \mathbf{q}_j, \dots) = -\Psi(\dots, \mathbf{q}_j, \dots, \mathbf{q}_i, \dots) \quad \text{Fermionen} \quad (13.1.4)$$

### Bosonen

Für Bosonen führt die Vertauschung von zwei Teilchen nicht zu einem neuen Zustand des Gases (Gesamtsystems). Die Teilchen müssen deshalb beim Abzählen der verschiedenen Zustände des Gases als echt ununterscheidbar betrachtet werden. Wichtig ist, dass es keine Beschränkung hinsichtlich der Teilchenzahl in irgendeinem Einteilchenzustand  $s$  gibt. Man sagt, dass die Teilchen der *Bose-Einstein-Statistik* gehorchen.

### Fermionen

Für Fermionen tritt beim Austausch von zwei Teilchen eine Vorzeichenänderung auf. Dies hat eine weitreichende Konsequenz. Befinden sich nämlich zwei Teilchen  $i$  und  $j$  im gleichen Einteilchenquantenzustand  $s_i = s_j = s$ , so führt die Vertauschung offensichtlich zu

$$\Psi(\dots, \mathbf{q}_i, \dots, \mathbf{q}_j, \dots) = -\Psi(\dots, \mathbf{q}_j, \dots, \mathbf{q}_i, \dots) \quad .$$

Da aber die fundamentale Symmetrieforderung (13.1.4) erfüllt werden muss, folgt sofort, dass  $\Psi = 0$ , wenn die Teilchen  $i$  und  $j$  den gleichen Einteilchenzustand besitzen. Für Fermionen kann also kein Zustand des Gesamtsystems existieren, in dem zwei oder mehr Teilchen den gleichen Einteilchenzustand besetzen. Diese Tatsache ist uns als das *Paulische Ausschließungsprinzip* bereits bekannt. Beim Abzählen der Zustände des Gases muss man also stets die Einschränkung berücksichtigen, dass nie mehr als ein Teilchen einen bestimmten Einteilchenzustand besetzen kann. Man sagt, dass die Teilchen der *Fermi-Dirac-Statistik* gehorchen.

### Beispiel

Wir wollen ein ganz einfaches Beispiel benutzen, um die gerade diskutierten Begriffe und ihre Konsequenzen zu verdeutlichen. Wir betrachten hierzu ein Gas, das nur aus zwei Teilchen  $X$  und  $Y$  besteht, die einen von drei möglichen Quantenzuständen 1, 2, 3 einnehmen können. Wir wollen jetzt alle möglichen Zustände des Gases aufzählen. Dies entspricht der Beantwortung der Frage, auf wie viele verschiedene Arten wir zwei Teilchen auf drei Einteilchenzustände verteilen können. Das Ergebnis ist in Abb. 13.1 gezeigt.

<i>Maxwell-Boltzmann</i>			<i>Bose-Einstein</i>			<i>Fermi-Dirac</i>		
1	2	3	1	2	3	1	2	3
XY			XX			X	X	
	XY			XX		X		X
		XY			XX		X	X
X	Y		X	X				
Y	X		X		X			
X		Y		X	X			
Y		X						
	X	Y						
	Y	X						

Abbildung 13.1: Verteilung von zwei Teilchen  $X$  und  $Y$  auf drei Zustände 1,2,3 entsprechend der Maxwell-Boltzmann-Statistik, der Bose-Einstein-Statistik und der Fermi-Dirac-Statistik.

Im klassischen Fall (*Maxwell-Boltzmann-Statistik*) werden die Teilchen als unterscheidbar angesehen und jede Anzahl von Teilchen kann jeden Zustand besetzen. Es gibt also  $3^2 = 9$  mögliche Zustände für das gesamte Gas.

Im quantenmechanischen Fall müssen wir die Teilchen als ununterscheidbar betrachten. Die Ununterscheidbarkeit impliziert  $X = Y$ . Für Bosonen (*Bose-Einstein-Statistik*) kann jede Anzahl von Teilchen jeden Zustand besetzen. Die Ununterscheidbarkeit impliziert, dass die drei Zustände des klassischen Falls, die sich nur durch Vertauschung von  $X$  und  $Y$  ergeben, jetzt wegfallen. Es gibt jetzt nur noch drei Arten, die Teilchen in den gleichen Zustand und drei Arten, sie in verschiedene Zustände zu platzieren. Wir erhalten also insgesamt 6 verschiedene Zustände.

Für Fermionen (*Fermi-Dirac-Statistik*) darf nur noch ein Teilchen einen bestimmten Einteilchenzustand besetzen. Im Vergleich zu den Bosonen fallen deshalb die drei Zustände mit zwei Teilchen im gleichen Zustand weg. Es gibt dann insgesamt nur noch drei mögliche Zustände für das Gas.

Definieren wir  $\alpha$  als

$$\alpha = \frac{\text{Wahrscheinl. dafür, dass sich beide Teilchen im gleichen Zustand befinden}}{\text{Wahrscheinl. dafür, dass sich beide Teilchen nicht im gleichen Zustand befinden}} ,$$

so erhalten wir

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{MB}} &= \frac{1}{2} && \text{Maxwell-Boltzmann-Statistik} \\ \alpha_{\text{BE}} &= 1 && \text{Bose-Einstein-Statistik} \\ \alpha_{\text{FD}} &= 0 && \text{Fermi-Dirac-Statistik} \end{aligned} \quad (13.1.5)$$

Wir sehen, dass für Bosonen eine größere Tendenz vorhanden ist, sich im gleichen Quantenzustand anzusammeln als für klassische Teilchen. Andererseits gibt es für Fermionen eine größere Tendenz dafür, sich in verschiedenen Zuständen anzusammeln als im klassischen Fall.

## 13.2 Die quantenmechanischen Verteilungsfunktionen

Das Ziel unserer bisherigen Überlegungen in den vorangegangenen Kapiteln war es, die Wahrscheinlichkeiten für die Besetzung eines Quantenzustands zu berechnen. Dieses Ziel haben wir mit der Formulierung der Boltzmann- und Gibbs-Faktoren und der kanonischen und großkanonischen Verteilungen nur teilweise erreicht. Wir haben gesehen, dass wir für die Angabe von absoluten und nicht nur relativen Wahrscheinlichkeiten die Zustandssummen bestimmen müssen. Dies ist aber ohne Kenntnis der Quantenzustände und insbesondere deren Energieniveaus nicht möglich. Wir müssen ferner berücksichtigen, ob es sich bei den betrachteten Teilchen um Teilchen mit halbzahligen (Fermionen) oder Teilchen mit ganzzahligem Spin (Bosonen) handelt. Handelt es sich nämlich bei den Quantenzuständen um Einteilchenzustände von Teilchen mit halbzahligen Spin (z.B. Elektronen, Protonen, Neutronen, Neutrinos), so ist nach dem Pauli-Prinzip keine Mehrfachbesetzung möglich. So kann z.B. jeder Zustand eines Wasserstoffatoms entweder gar nicht oder genau einmal besetzt werden. Für Teilchen mit ganzzahligem Spin (z.B. Photonen, Deuteronen,  $\text{He}^4$ -Atome) gilt dagegen das Pauli-Prinzip nicht. Hier kann ein Quantenzustand von beliebig vielen Teilchen besetzt werden.

Wir wollen nun diskutieren, wie die absolute Besetzungswahrscheinlichkeit für Fermionen und Bosonen aussieht. Dazu werden wir zunächst das statistische Problem formulieren und dann die quantenmechanischen Verteilungsfunktionen ableiten.

### 13.2.1 Quantenstatistische Beschreibung

Wir betrachten ein Gas aus  $N$  nicht wechselwirkenden Teilchen, die im Volumen  $V$  eingeschlossen sind und sich im Gleichgewicht bei der Temperatur  $\tau = 1/\beta$  befinden. Wir indizieren die möglichen Quantenzustände der Teilchen mit dem Index  $k$ , die Energie eines Zustandes  $k$  sei  $\varepsilon_k$  und die Zahl der Teilchen, die einen Zustand  $k$  besetzen, sei  $n_k$ . Mit dieser Nomenklatur erhalten wir die Gesamtenergie des Gases, wenn es sich in einem Zustand  $K$  befindet, bei dem der Zustand  $k = 1$  mit  $n_1$ , der Zustand  $k = 2$  mit  $n_2$  usw. Teilchen besetzt ist, erhalten wir zu

$$E_K = \sum_k n_k \varepsilon_k , \quad (13.2.1)$$

wobei die Summe über alle möglichen Zustände  $k$  geht. Die Gesamtzahl  $N$  der Teilchen ist

$$N = \sum_k n_k . \quad (13.2.2)$$

Um die thermodynamischen Funktionen des Gases (z.B. seine Entropie) zu berechnen, müssen wir seine Zustandssumme bestimmen. Es gilt

$$Z = \sum_K e^{-\beta E_K} = \sum_K e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)} . \quad (13.2.3)$$

Hierbei läuft die Summe über alle möglichen Gesamtzustände  $K$  des Gases, das heißt, über alle möglichen Werte der Zahlen  $n_1, n_2, n_3, \dots$

Da der Boltzmann-Faktor  $\exp[-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots)]$  die relative Wahrscheinlichkeit dafür darstellt, das Gas in einem bestimmten Zustand zu finden, bei dem sich  $n_1$  Teilchen im Zustand 1,  $n_2$  Teilchen im Zustand 2 usw. befinden, können wir für die mittlere Teilchenzahl im Zustand  $k$  schreiben:

$$\langle n_k \rangle = \frac{\sum_K n_k e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots)}}{\sum_K e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots)}} \quad (13.2.4)$$

Diesen Ausdruck können wir umschreiben in

$$\begin{aligned} \langle n_k \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_K \left( -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_k} \right) e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots)} \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_k} \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon_k} \end{aligned} \quad (13.2.5)$$

Wir sehen, dass wir die mittlere Teilchenzahl in einem Einteilchenzustand  $k$  auch durch die Zustandssumme  $Z$  ausdrücken können. Da die Berechnung aller interessierenden Größen die Auswertung der Zustandssumme (13.2.3) erfordert, müssen wir genauer diskutieren, was wir bei der Ermittlung der Zustandssumme mit der Summe über alle möglichen Zustände des Gases meinen.

### 1. Maxwell-Boltzmann-Statistik:

Hier kann jeder Einteilchenzustand  $k$  mit einer beliebigen Teilchenzahl besetzt werden, d.h. wir müssen über alle Werte

$$n_k = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{für jedes } k \quad (13.2.6)$$

unter der Nebenbedingung

$$\sum_k n_k = N \quad (13.2.7)$$

aufsummieren. Dabei müssen wir berücksichtigen, dass die Teilchen in diesem klassischen Fall *unterscheidbar* sind. Wir müssen also jede Permutation von zwei Teilchen in verschiedenen Zuständen als neuen Zustand des gesamten Gases betrachten, obwohl das Zahlentupel  $\{n_1, n_2, n_3, \dots\}$  gleich bleibt. Es ist also hier nicht ausreichend anzugeben, wie viele Teilchen welchen Zustand besetzen, sondern welches Teilchen sich in welchem Zustand befindet. Dies ist sehr

einfach anhand unseres Beispiels in Abb. 13.1 einzusehen. Da wir die Teilchen  $X$  und  $Y$  unterscheiden können, ist z.B. der Gesamtzustand, in dem  $X$  den Zustand 1 und  $Y$  den Zustand 2 besetzt, von dem Gesamtzustand, in dem  $X$  den Zustand 2 und  $Y$  den Zustand 1 besetzt, zu unterscheiden. Wären die Teilchen ununterscheidbar, so wären die beiden Gesamtzustände identisch, da wir nur sagen könnten, dass Zustand 1 und 2 jeweils von einem Teilchen besetzt werden.

## 2. Bose-Einstein-Statistik:

Hier müssen die Teilchen als *ununterscheidbar* betrachtet werden. Das heißt, hier ist die Angabe der Zahlen  $\{n_1, n_2, n_3, \dots\}$  ausreichend, um den Gesamtzustand des Gases zu kennzeichnen. Deshalb ist nur die Summation über alle möglichen Teilchenzahlen des Einteilchenzustandes notwendig, das heißt, wir müssen über alle möglichen Werte

$$n_k = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{für jedes } k \quad (13.2.8)$$

unter der Nebenbedingung

$$\sum_k n_k = N \quad (13.2.9)$$

aufsummieren.

Ein einfacher Spezialfall ist der, dass wir keine Einschränkung hinsichtlich der Gesamtzahl  $N$  der Teilchen haben. Dies ist z.B. der Fall, wenn wir Photonen in einem Behälter des Volumens  $V$  betrachten, die von dessen Wänden absorbiert und wieder emittiert werden können. Die Photonenanzahl kann deshalb schwanken und man erhält den Spezialfall der *Photonen-Statistik*.

## 3. Fermi-Dirac-Statistik:

Hier müssen die Teilchen wiederum als *ununterscheidbar* betrachtet werden, so dass auch hier die Angabe der Zahlen  $\{n_1, n_2, n_3, \dots\}$  ausreichend ist, um den Gesamtzustand des Gases zu kennzeichnen. Es ist daher nur notwendig, über alle möglichen Teilchenzahlen der Einteilchenzustände aufzusummieren. Allerdings muss hier außer der Nebenbedingung (13.2.9) für die Gesamtzahl der Teilchen als weitere Nebenbedingung das Pauli-Prinzip berücksichtigt werden. Aufgrund dieses Prinzips gibt es nur zwei mögliche Werte für die Besetzungszahlen:

$$n_k = 0, 1 \quad \text{für jedes } k \quad (13.2.10)$$

Unsere bisherige Betrachtung zeigt bereits, dass es einen tiefgreifenden Unterschied zwischen der Bose-Einstein-Statistik und der Fermi-Dirac-Statistik gibt, der sich insbesondere bei tiefen Temperaturen zeigen wird, da sich hier das Gas als Ganzes in seinem Zustand niedrigster Energie befindet. Nehmen wir an, dass der energetisch niedrigste Einteilchenzustand der Zustand  $\varepsilon_1$  ist. Im Fall der Bose-Einstein-Statistik erhalten wir dann den energetisch tiefsten Zustand einfach dadurch, dass wir alle  $N$  Teilchen in diesen Zustand bringen. Die Gesamtenergie ist dann  $N\varepsilon_1$ . Im Fall der Fermi-Dirac-Statistik ist dies aber nicht möglich, da wir jeden Zustand nur mit einem Teilchen besetzen dürfen. Den niedrigsten Zustand des Gesamtsystems erhalten wir folglich dadurch, dass wir die möglichen Einteilchenzustände vom energetisch niedrigsten Zustand an nach ansteigender Energie besetzen. Die Gesamtenergie des Gases wird folglich

sehr viel größer als  $N\varepsilon_1$  sein. Das Paulische Ausschließungsprinzip hat also weitreichende Folgen für das Gesamtsystem.

Wir wollen nun noch die mittlere Besetzungszahl  $\langle n_k \rangle$  eines bestimmten Zustands  $k$  betrachten. Ausgehend von (13.2.4) können wir die Summe  $\sum_K$  über alle möglichen Gesamtzustände  $K$  für ununterscheidbare Teilchen durch eine Summe  $\sum_{n_1, n_2, \dots}$  über alle Zahlentupel  $\{n_1, n_2, \dots\}$  ersetzen und erhalten:

$$\langle n_k \rangle = \frac{\sum_{n_1, n_2, \dots} n_k e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots + n_k \varepsilon_k + \dots)}}{\sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots + n_k \varepsilon_k + \dots)}} . \quad (13.2.11)$$

Dies können wir umschreiben in

$$\langle n_k \rangle = \frac{\sum_{n_k} n_k e^{-\beta n_k \varepsilon_k} \sum_{n_1, n_2, \dots}^{(k)} e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)}}{\sum_{n_k} e^{-\beta n_k \varepsilon_k} \sum_{n_1, n_2, \dots}^{(k)} e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)}} . \quad (13.2.12)$$

Hierbei lassen die Summen  $\sum^{(k)}$  im Zähler und Nenner den Zustand  $k$  außer Betracht (vergleiche hierzu auch die Herleitung des Gleichverteilungssatzes in Abschnitt 12.4.3).

### 13.2.2 Photonen-Statistik

Die Photonen-Statistik stellt den Spezialfall der Bose-Einstein-Statistik mit unbestimmter Teilchenzahl dar. Die Besetzungszahlen  $n_1, n_2, \dots$  können hier alle Werte  $n_k = 0, 1, 2, 3, \dots$  ohne jegliche Einschränkung annehmen. Die Summen  $\sum^{(k)}$  im Zähler und Nenner von (13.2.12) sind deswegen identisch und kürzen sich heraus. Deswegen bleibt einfach

$$\langle n_k \rangle = \frac{\sum_{n_k} n_k e^{-\beta n_k \varepsilon_k}}{\sum_{n_k} e^{-\beta n_k \varepsilon_k}} \quad (13.2.13)$$

übrig. Durch Umformen erhält man

$$\begin{aligned} \langle n_k \rangle &= \frac{-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_k} \sum_{n_k} e^{-\beta n_k \varepsilon_k}}{\sum_{n_k} e^{-\beta n_k \varepsilon_k}} \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_k} \ln \left( \sum_{n_k} e^{-\beta n_k \varepsilon_k} \right) . \end{aligned} \quad (13.2.14)$$

Die letzte Summe ist eine unendliche geometrische Reihe, da  $N$  beliebig ist. Diese kann aufsummiert werden zu

$$\begin{aligned}\sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-\beta n_k \varepsilon_k} &= 1 + e^{-\beta \varepsilon_k} + e^{-2\beta \varepsilon_k} + e^{-3\beta \varepsilon_k} + \dots \\ &= \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_k}}.\end{aligned}\quad (13.2.15)$$

Damit lässt sich (13.2.14) schreiben als

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_k} \ln(1 - e^{-\beta \varepsilon_k}) = \frac{e^{-\beta \varepsilon_k}}{1 - e^{-\beta \varepsilon_k}} \quad (13.2.16)$$

und wir erhalten mit  $\beta = 1/k_B T$

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\varepsilon_k/k_B T} - 1} . \quad \textbf{Plancksche Verteilung} \quad (13.2.17)$$

Diese Verteilung nennt man die *Plancksche Verteilung*. Wir haben diese bereits im Rahmen von Physik III im Zusammenhang mit der Diskussion der spektralen Verteilung der Schwarzkörperstrahlung kennengelernt.

### 13.2.3 Die Fermi-Dirac-Statistik

Zur Herleitung der Verteilungsfunktion von Fermionen (Fermi-Dirac-Verteilung) betrachten wir unser abgeschlossenes System aus  $N$  Teilchen als Summe eines kleinen Systems, das nur aus einem einzigen Zustand  $k$  mit Energie  $\varepsilon_k$  besteht, der entweder leer oder mit einem Teilchen besetzt sein kann, und einem großen Reservoir. Das kleine System steht mit dem Reservoir in thermischem und diffusivem Kontakt, wie es in Abb. 13.2 gezeigt ist. Das Reservoir besteht aus allen weiteren Zuständen des Gesamtsystems.<sup>1</sup> Unsere Aufgabe besteht nun darin, den thermischen Mittelwert der Besetzung des ausgewählten Zustandes zu finden.

Die Gesamtenergie des Systems ist durch

$$E_K = \sum_k n_k \varepsilon_k \quad (13.2.18)$$

gegeben, wobei  $n_k$  die Anzahl der Teilchen im Zustand  $k$  ist. Für Fermionen kann der Zustand des Systems entweder leer ( $n_k = 0$ ) oder genau mit einem Teilchen besetzt sein ( $n_k = 1$ ). Die große Zustands-summe enthält deshalb genau zwei Terme

<sup>1</sup>Ist der einzelne Zustand z.B. ein bestimmter Zustand eines Wasserstoffatoms, so wird das Reservoir aus den weiteren Zuständen dieses Atoms und denjenigen von allen anderen Atomen gebildet.

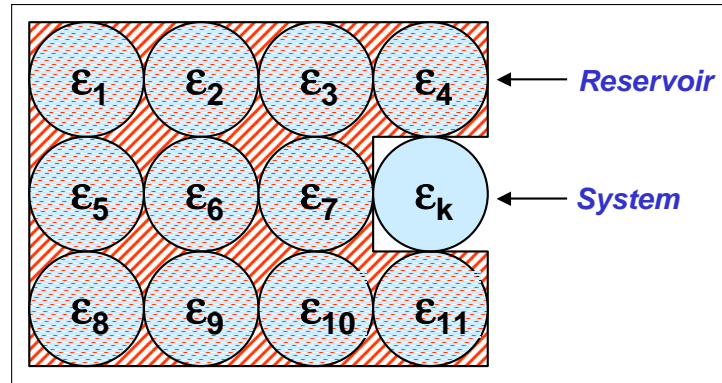


Abbildung 13.2: Die zur Herleitung der Fermi-Dirac Verteilung benutzte Unterteilung in System und Reservoir. Alle Zustände mit Ausnahme des herausgegriffenen Zustands  $k$  mit Energie  $\varepsilon_k$  werden dem Reservoir zugeschlagen. Sind die Zustände z.B. an Atome gebunden, so bedeutet dies, dass das Reservoir nicht nur alle Zustände fremder Atome, sondern auch die restlichen Zustände des herausgegriffenen Atoms umfasst.

$$\tilde{Z} = e^{-0 \cdot \beta(\varepsilon_k - \mu)} + e^{-1 \cdot \beta(\varepsilon_k - \mu)} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)} = 1 + \lambda e^{-\beta \varepsilon_k}, \quad (13.2.19)$$

wobei wir die absolute Aktivität  $\lambda = \exp(\beta\mu)$  benutzt haben. Der erste Term resultiert aus  $n_k = 0$ , der zweite aus  $n_k = 1$ . Der zweite Term ist gerade der Gibbs-Faktor des Zustands  $k$  mit Energie  $\varepsilon_k$  bei Einfachbesetzung.

Der thermische Mittelwert der Besetzung des Zustandes ist das Verhältnis des Terms in der großen Zustandssumme mit  $n_k = 1$  zur Summe der Terme mit  $n_k = 0$  und  $n_k = 1$ :

$$\langle n_k \rangle = \frac{\lambda e^{-\beta \varepsilon_k}}{\tilde{Z}} = \frac{\lambda e^{-\beta \varepsilon_k}}{1 + \lambda e^{-\beta \varepsilon_k}} = \frac{1}{\frac{1}{\lambda} e^{\beta \varepsilon_k} + 1}. \quad (13.2.20)$$

Für die mittlere Fermionenbesetzung benutzen wir im Folgenden die übliche Bezeichnung  $f(\varepsilon_k) = \langle n_k \rangle$  und lassen den Index  $k$  weg. Mit  $1/\lambda = \exp(-\beta\mu)$  und  $\beta = 1/k_B T$  erhalten wir die *Fermi-Dirac-Verteilung*

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1}. \quad \text{Fermi-Dirac-Verteilung} \quad (13.2.21)$$

Die Verteilung ist in Abb. 13.3 dargestellt. Sie gibt die mittlere Anzahl von Fermionen in einem einzelnen Zustand der Energie  $\varepsilon$  an. Der Wert von  $f$  liegt stets zwischen Null und Eins, was die Einschränkungen des Paulischen Ausschließungsprinzips widerspiegelt. Ist  $k_B T$  sehr klein gegenüber dem chemischen Potential  $\mu$ , so handelt es sich in guter Näherung um eine Stufenfunktion. Alle Zustände mit  $\varepsilon \leq \mu$  sind besetzt, alle Zustände  $\varepsilon \geq \mu$  sind leer. Für  $\varepsilon = \mu$  ist die Besetzungswahrscheinlichkeit immer  $1/2$ .

Im Bereich der Festkörperphysik nennt man das chemische Potenzial oft *Fermi-Niveau*. Das chemische Potenzial hängt gewöhnlich von der Temperatur ab. Der Wert von  $\mu$  für  $T \rightarrow 0$  wird *Fermi-Energie*  $\varepsilon_F$  bezeichnet:

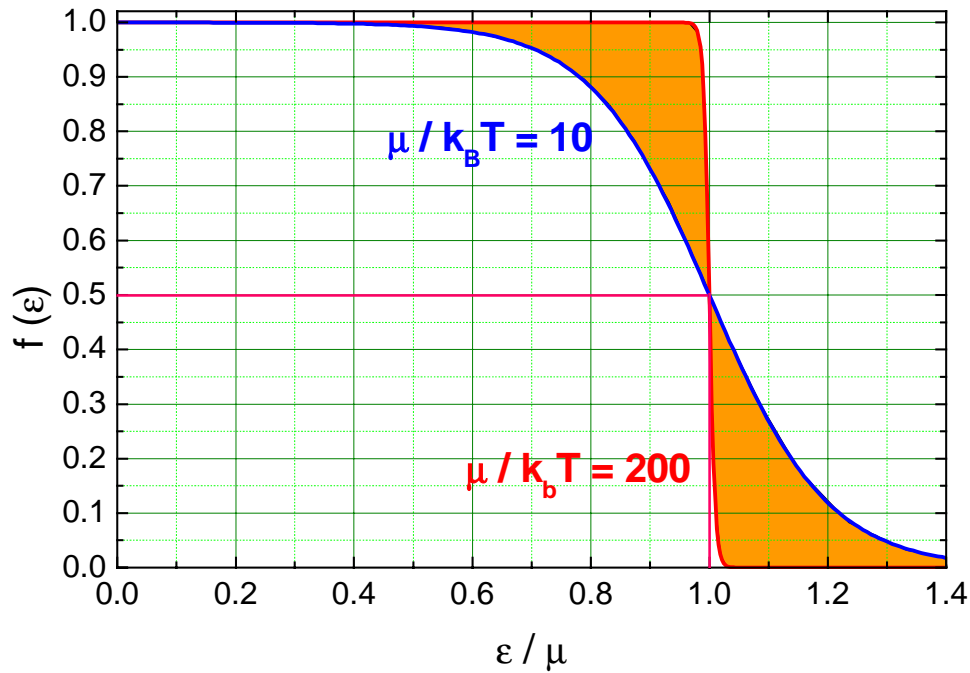


Abbildung 13.3: Grafische Darstellung der Fermi-Dirac Verteilungsfunktion in Abhängigkeit der reduzierten Energie  $\varepsilon/\mu$  für  $\mu/k_B T = 10$  und  $200$ . Für Metalle ist  $\mu \sim 5\text{eV} \sim 50\,000\text{K}$ , so dass  $\mu/k_B T = 200$  etwa den Verhältnissen bei Raumtemperatur entspricht. Erwärmt man das System, so werden die Zustände in den farbig markierten Bereichen von  $\varepsilon/\mu < 1$  nach  $\varepsilon/\mu > 1$  umverlagert.

$$\mu(T=0) = \mu(0) \equiv \varepsilon_F . \quad \text{Fermi-Energie} \quad (13.2.22)$$

Das chemische Potenzial wird durch die Gesamtteilchenzahl  $N$  des betrachteten Gesamtsystems festgelegt. Es muss nämlich gelten

$$\sum_k \langle n_k \rangle = \sum_k f(\varepsilon_k) = N . \quad (13.2.23)$$

Ist die Teilchendichte in einem System hoch, so müssen aufgrund des Pauli-Prinzips die Einteilchenzustände  $\varepsilon_k$  bis zu hohen Energie besetzt werden, um alle Teilchen unterzubringen. Dies führt zu großen Werten des chemischen Potenzials. Um genaue Aussagen über die Größe des chemischen Potenzials machen zu können, müssen wir noch wissen, wie viele Einteilchenzustände es pro Energieintervall gibt, das heißt, wir müssen die *Zustandsdichte* des Systems kennen. Diese werden wir im Abschnitt 13.3 z.B. für Metalle ableiten. Für Metalle (Elektronengas) beträgt  $\mu$  typischerweise einige eV, was Temperaturen von mehreren  $10\,000\text{K}$  entspricht.<sup>2</sup> Wir weisen an dieser Stelle auch darauf hin, dass die Wahl des Nullpunktes der Energie  $\varepsilon_k$  natürlich willkürlich ist. Die spezielle Wahl, die wir bei einem bestimmten Problem treffen, wirkt sich aufgrund der Bedingung (13.2.23) auf den Wert des chemischen Potenzials aus. Der Wert der Differenz  $\varepsilon_k - \mu$  ist unabhängig von der Wahl des Nullpunktes von  $\varepsilon_k$ .

<sup>2</sup> 1 eV entspricht  $11\,590\text{K}$ , bzw. 1 K entspricht  $8.625 \times 10^{-5}\text{eV}$ .

### 13.2.4 Die Bose-Einstein-Statistik

Wir betrachten nun die Verteilungsfunktion für ein System nichtwechselwirkender Bosonen, das heißt von Teilchen mit ganzzahligem Spin, für die das Paulische Ausschließungsprinzip nicht gilt. Das System soll in thermischem und diffusivem Kontakt mit einem Reservoir stehen. Bei unserer Behandlung der Bosonen soll  $\varepsilon_k$  die Energie eines Zustandes  $k$  sein. Wird der Zustand von  $n_k$  Bosonen besetzt, so ist seine Energie  $n_k \varepsilon_k$ .

Wir betrachten nun wieder einen Zustand als System und alle restlichen als Reservoir. Im Gegensatz zu den Fermionen können wir jetzt den einzelnen Zustand mit einer beliebigen Zahl von Bosonen besetzen. Da wir nur einen Zustand betrachten, haben wir in dem Ausdruck der großen Zustandssumme nur die Summation über  $N$  durchzuführen und erhalten

$$\begin{aligned}\tilde{Z} &= \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{\beta(n_k \mu - n_k \varepsilon_k)} = \sum_{n_k=0}^{\infty} \lambda^{n_k} e^{-\beta n_k \varepsilon_k} \\ &= \sum_{n_k=0}^{\infty} \left[ \lambda e^{-\beta \varepsilon_k} \right]^{n_k} .\end{aligned}\quad (13.2.24)$$

Die obere Grenze für  $n_k$  bei der Summation sollte eigentlich die Gesamtzahl der Teilchen im kombinierten Komplex System plus Reservoir bilden. Wir dürfen allerdings ein sehr großes Reservoir zulassen, wodurch die Summation von Null bis Unendlich eine sehr gute Näherung ist.

Die Reihe in (13.2.24) kann in geschlossener Form aufsummiert werden. Mit  $x \equiv \lambda \exp(-\beta \varepsilon_k)$  erhalten wir

$$\tilde{Z} = \sum_{n_k=0}^{\infty} x^{n_k} = \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1-\lambda e^{-\beta \varepsilon_k}} , \quad (13.2.25)$$

falls  $\lambda \exp(-\beta \varepsilon_k) < 1$ . In allen realistischen Fällen wird  $\lambda \exp(-\beta \varepsilon_k)$  dieser Anforderung genügen, da sonst die Anzahl der Bosonen im System nicht begrenzt wäre.

Wir müssen jetzt das Scharmittel der Teilchenzahl in den Zuständen berechnen. Nach der Definition des Mittelwertes erhalten wir unter Benutzung von (13.2.25)

$$\langle n_k \rangle = \frac{\sum_{n_k=0}^{\infty} n_k x^{n_k}}{\sum_{n_k=0}^{\infty} x^{n_k}} = \frac{x \frac{d}{dx} \sum_{n_k=0}^{\infty} x^{n_k}}{\sum_{n_k=0}^{\infty} x^{n_k}} = \frac{x \frac{d}{dx} (1-x)^{-1}}{(1-x)^{-1}} . \quad (13.2.26)$$

Durch Ausführen der Differentiation erhalten wir schließlich

$$\langle n_k \rangle = \frac{x}{1-x} = \frac{1}{x^{-1}-1} = \frac{1}{\lambda^{-1} e^{\beta \varepsilon_k} - 1} \quad (13.2.27)$$

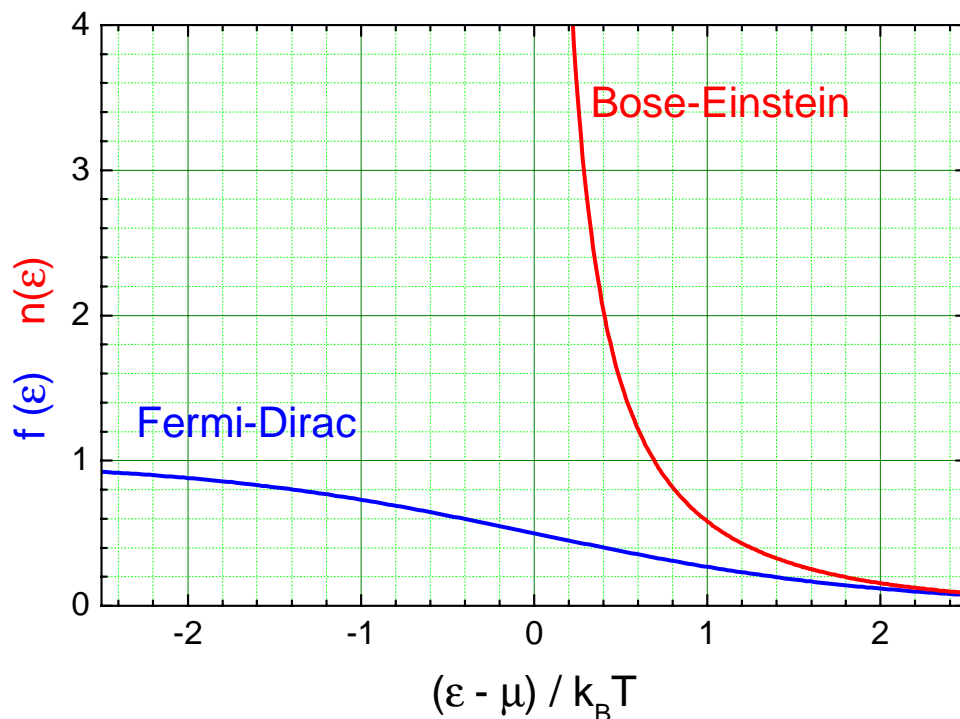


Abbildung 13.4: Grafische Darstellung der Bose-Einstein und der Fermi-Dirac Verteilungsfunktion in Abhängigkeit der reduzierten Energie für  $\varepsilon - \mu/k_B T$ . Den klassischen Geltungsbereich, in dem beide Verteilungen etwa gleich sind, erhält man für  $\varepsilon - \mu/k_B T \gg 1$ . Das chemische Potenzial einer Bose-Einstein Verteilung ist immer negativ, wenn man den Energienullpunkt so wählt, dass er mit der Energie des niedrigsten Zustandes zusammenfällt. Wäre  $\mu$  positiv, so könnte der Nenner von (13.2.28) negativ werden, was zu negativen, physikalisch nicht sinnvollen Besetzungszahlen führen würde.

oder mit  $\beta = 1/k_B T$  und  $\lambda^{-1} = e^{-\mu/k_B T}$

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} - 1}, \quad \text{Bose-Einstein-Verteilung} \quad (13.2.28)$$

wobei wir  $n(\varepsilon)$  statt  $\langle n_k \rangle$  geschrieben haben. Gleichung (13.2.28) definiert die *Bose-Einstein Verteilungsfunktion*. Sie ist in Abb. 13.4 zusammen mit der Fermi-Dirac Verteilungsfunktion grafisch dargestellt. Wir sehen, dass für den Grenzfall  $\varepsilon - \mu \gg k_B T$  die beiden Verteilungsfunktionen näherungsweise gleich sind. Diesen Bereich nennt man den klassischen Grenzfall, auf den wir weiter unten noch zu sprechen kommen.<sup>3</sup>

Die Größe  $n(\varepsilon)$  bezeichnet man auch als die *Besetzung eines Zustandes*. Für Bosonen ist  $n(\varepsilon)$  aber nicht dasselbe wie die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Zustand besetzt ist. Für Fermionen sind dagegen die Besetzung und die Wahrscheinlichkeit dasselbe, da nur 0 oder 1 Teilchen einen Zustand besetzen können.

Die Bose-Einstein-Verteilung unterscheidet sich mathematisch von der Fermi-Dirac Verteilungsfunktion nur dadurch, dass im Nenner eine  $-1$  statt eine  $+1$  steht. Dieser kleine Unterschied hat aber physikalische sehr bedeutsame Folgen, wie wir in den folgenden Abschnitten noch diskutieren werden.

<sup>3</sup>Wir weisen an dieser Stelle auch darauf hin, dass die Wahl des Nullpunktes der Energie  $\varepsilon$  immer willkürlich ist. Die spezielle Wahl, die man bei einem bestimmten Problem trifft, wirkt sich auf den Wert des chemischen Potenzials aus. Der Wert der Differenz  $\varepsilon - \mu$  ist unabhängig von der Wahl des Nullpunktes von  $\varepsilon$ .

### 13.2.5 Quantenstatistik im klassischen Grenzfall

Wir haben in den vorangegangenen Abschnitten die Quantenstatistik idealer Gase behandelt und die Verteilungsfunktionen

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/k_B T} \pm 1} \quad (13.2.29)$$

abgeleitet, wobei die unterschiedlichen Vorzeichen sich auf die Fermi-Dirac- (+) und die Bose-Einstein-Statistik (−) beziehen. Wenn das Gas aus einer festen Anzahl von Teilchen besteht, so ist das chemische Potenzial aus der Bedingung

$$\sum_k \langle n_k \rangle = \sum_k \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/k_B T} \pm 1} = N \quad (13.2.30)$$

zu bestimmen.

Wir wollen jetzt die Größe von  $\mu/k_B T$  für einige Grenzfälle diskutieren. Wir betrachten zunächst ein hinreichend verdünntes Gas bei fester Temperatur. Die Beziehung (13.2.30) kann wegen der kleinen Teilchenzahl  $N$  nur dann erfüllt werden, wenn jeder Term in der Summe über alle Zustände genügend klein ist. Das heißt, es muss  $\langle n_k \rangle \ll 1$  oder  $e^{(\varepsilon_k - \mu)/k_B T} \gg 1$  für alle  $k$  sein. Dies ist der Fall, wenn  $(\varepsilon_k - \mu) \gg k_B T$ .

In ähnlicher Weise können wir den Fall sehr hoher Temperaturen bei fester Teilchenzahl diskutieren. In diesem Fall ist  $\beta = 1/k_B T$  ausreichend klein. In der Summe in (13.2.30) sind dann Glieder, für die  $(\varepsilon_k - \mu)/k_B T \ll 1$  gilt, groß. Daraus folgt, dass für große  $T$  eine wachsende Zahl von Summanden auch mit großen Werten von  $\varepsilon_k$  zur Summe beitragen kann. Damit die Summe  $N$  nicht überschreitet, muss  $(\varepsilon_k - \mu)$  genügend groß werden, so dass jeder Term in der Summe ausreichend klein ist. Das heißt, es ist wiederum notwendig, dass  $e^{(\varepsilon_k - \mu)/k_B T} \gg 1$  oder  $\langle n_k \rangle \ll 1$  ist.

Wir können also insgesamt folgern, dass bei genügend niedriger Konzentration oder genügend hoher Temperatur  $(\varepsilon_k - \mu)/k_B T$  so groß werden muss, dass für alle  $k$

$$e^{(\varepsilon_k - \mu)/k_B T} \gg 1 \quad (13.2.31)$$

gilt. Gleichwertig damit ist, dass die Besetzungszahlen genügend klein werden müssen, so dass für alle  $k$

$$\langle n_k \rangle \ll 1 \quad (13.2.32)$$

gilt. Wir werden den Grenzfall niedriger Konzentration oder hoher Temperatur, für den die Bedingungen (13.2.31) und (13.2.32) erfüllt sind, den *klassischen Grenzfall* nennen. Wir hatten bereits in Abschnitt 12.4.1 die Gültigkeit für die klassische Beschreibung eines idealen Gases diskutiert und dabei die Bedingung (vergleiche (12.4.21))

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}} \quad (13.2.33)$$

abgeleitet. Wir sehen, dass diese Bedingung für die Anwendbarkeit der klassischen Beschreibung gerade auf Gase mit niedriger Konzentration (große  $V/N$ -Werte) oder bei hohen Temperaturen zutrifft.

Wir wollen kurz eine anschauliche Begründung für die Anwendbarkeit der klassischen Beschreibung im Fall verdünnter Gase oder sehr hoher Temperaturen geben (vergleiche hierzu Abschnitt 12.4.2). Unter diesen Bedingungen sind nur wenige Einzelzustände besetzt und diese fast ausnahmslos nur mit einem Teilchen. Bei der Berechnung der Besetzungswahrscheinlichkeiten spielt dann die Ununterscheidbarkeit der Teilchen und das Pauli-Prinzip keine Rolle mehr. Erstere, da eine Umbesetzung der Teilchen ja fast immer bedeutet, dass die Teilchen in einen vorher nicht besetzten Zustand gelangen und letzteres, da ja ein Zustand fast ausschließlich nur mit einem Teilchen besetzt ist.

Im klassischen Grenzfall folgt wegen (13.2.31), dass sich sowohl für die Fermi-Dirac- als auch die Bose-Einstein-Statistik auf

$$\langle n_k \rangle = e^{-(\epsilon_k - \mu)/k_B T} \quad (13.2.34)$$

reduziert. Wegen (13.2.30) wird das chemische Potenzial durch die Bedingung

$$\begin{aligned} \sum_k \langle n_k \rangle &= \sum_k e^{-(\epsilon_k - \mu)/k_B T} = e^{\mu/k_B T} \sum_k e^{-\epsilon_k/k_B T} = N \\ \text{oder} \\ e^{\mu/k_B T} &= N \left( \sum_k e^{-\epsilon_k/k_B T} \right)^{-1} \end{aligned} \quad (13.2.35)$$

bestimmt. Setzen wir diese in (13.2.34) ein, so erhalten wir

$$\langle n_k \rangle = N \frac{e^{-\epsilon_k/k_B T}}{\sum_k e^{-\epsilon_k/k_B T}}. \quad (13.2.36)$$

Wir sehen also, dass im klassischen Grenzfall (genügend kleine Teilchendichte, große Temperatur) sich die quantenmechanischen Verteilungen auf die Maxwell-Boltzmann-Verteilung (vergleiche (12.3.15) in Abschnitt 12.3.3) reduzieren. In Abb. 13.4 wurde bereits gezeigt, dass die quantenmechanische und die klassische Verteilungsfunktion bei großen Werten von  $(\epsilon - \mu)/k_B T$ , also  $e^{(\epsilon_k - \mu)/k_B T} \gg 1$ , übereinstimmen.

Zum Vergleich sind in Abb. 13.5 nochmals die Fermi-Dirac- und die Bose-Einstein-Verteilung zusammen mit der Maxwell-Boltzmann-Verteilung für eine Temperatur von  $T = 2000$  K und verschiedene Werte des chemischen Potenzials dargestellt. Wir weisen nochmals darauf hin, dass die Verteilungen keine Wahrscheinlichkeiten darstellen, deren Integral jeweils eins ergeben müsste, sondern Besetzungszahlen, deren Integral die Teilchenzahl ergibt. Für die Bose-Einstein-Verteilung muss, damit die Teilchenzahl beschränkt bleibt,  $\mu \leq 0$  sein. Für die Fermi-Dirac-Verteilung ist dagegen  $\mu \geq 0$ .

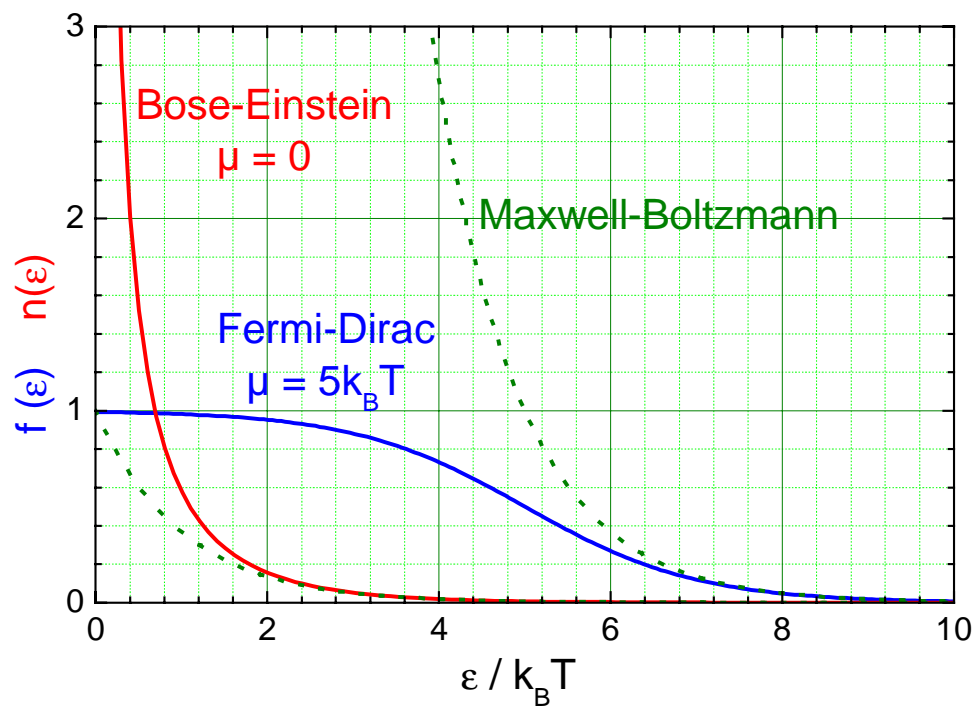


Abbildung 13.5: Bose-Einstein-, Fermi-Dirac- und Maxwell-Boltzmann-Verteilungen in Abhängigkeit von der Energie. Für die Bose-Einstein-Verteilung wurde  $\mu = 0$ , für die Fermi-Dirac-Verteilung  $\mu = 5k_B T$  (für ein Metall liegt  $\mu$  im Bereich von einigen eV, was einer Temperatur von einigen 10 000 K entspricht) gewählt. Für die Maxwell-Boltzmann-Verteilungen wurde ebenfalls  $\mu = 0$  und  $5k_B T$  gewählt, so dass die klassische Verteilung mit der quantenmechanischen Verteilung für große Werte von  $\varepsilon / k_B T$  zusammenfallen.

### 13.3 Die Zustandsdichte

Wir haben uns bisher mit der Besetzungswahrscheinlichkeit von Zuständen beschäftigt, aber noch nichts über die Quantenzustände eines einzelnen Teilchens oder deren Zahl pro Energieintervall gesagt. Wir wollen uns deshalb in diesem Abschnitt damit beschäftigen, die Zustandsdichte  $D(\varepsilon)$  der Einteilchenzustände für ein ideales, nicht wechselwirkendes Gas zu bestimmen.

Da wir Wechselwirkungen unter den Gasteilchen vernachlässigen wollen, ist der Hamilton-Operator eines Gasteilchens durch

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 = \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla \right)^2 \quad (13.3.1)$$

gegeben. Mit dem Ansatz  $\Psi = \phi \exp(i\omega t) = \phi \exp(i\varepsilon t/\hbar)$ , wobei  $\phi$  nicht von der Zeit abhängt, erhalten wir für  $\phi$  die allgemeine Lösung

$$\phi = A e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = A e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}, \quad (13.3.2)$$

wobei  $\mathbf{k}$  der Wellenvektor ist, der mit  $\varepsilon$  über

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (13.3.3)$$

zusammenhängt.

Die Funktion  $\phi$  muss bestimmte Randbedingungen erfüllen, die die Werte der möglichen Wellenvektoren einschränkt. Betrachten wir ein System von Teilchen, die in einem Behälter mit den Abmessungen  $L_x, L_y, L_z$  eingeschlossen sind, so kann man die Wände des Behälters durch eine unendlich hohe Potenzialschwelle beschreiben. Wir haben dann das Problem eines dreidimensionalen Potenzialtopfs mit unendlich hohen Potenzialwänden vorliegen, das wir schon aus Physik III kennen. Die Wellenfunktion muss auf den Rändern des Potenzialtopfs verschwinden, woraus sich die Bedingungen

$$1 = e^{ik_x L_x} \quad \text{oder} \quad k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x \quad (13.3.4)$$

$$1 = e^{ik_y L_y} \quad \text{oder} \quad k_y = \frac{2\pi}{L_y} n_y \quad (13.3.5)$$

$$1 = e^{ik_z L_z} \quad \text{oder} \quad k_z = \frac{2\pi}{L_z} n_z \quad (13.3.6)$$

ergeben. Hierbei sind  $n_x, n_y, n_z$  ganze Zahlen.

Da die möglichen Wellenvektoren nur ganz bestimmte Werte annehmen können, ergeben sich auch für die möglichen Energien der Zustände die diskreten Werte

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right). \quad (13.3.7)$$

Für große Werte von  $L_x, L_y, L_z$  liegen die erlaubten Energiewerte sehr dicht, so dass wir quasi ein Kontinuum von Zuständen vorliegen haben.

Wir wollen nun die Zahl der Zustände in einem Impulsintervall der Größe  $dk_x$  einer Wellenvektorkomponente abzählen. Bei gegebenem  $k_y$  und  $k_z$  folgt aus (13.3.4) bis (13.3.6), dass die Anzahl  $\Delta n_x$  von möglichen ganzen Zahlen, für die  $k_x$  zwischen  $k_x$  und  $k_x + dk_x$  liegt, durch

$$\Delta n_x = \frac{L_x}{2\pi} dk_x \quad (13.3.8)$$

gegeben ist. Die Anzahl der Zustände  $\rho(\mathbf{k})d^3\mathbf{k}$ , für die  $\mathbf{k}$  im Bereich zwischen  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$  liegt, ist dann durch das Produkt der Anzahl der möglichen ganzen Zahlen in den Intervallen der drei Komponenten gegeben. Das heißt, wir erhalten

$$\rho(\mathbf{k})d^3\mathbf{k} = \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \left( \frac{L_x}{2\pi} dk_x \right) \left( \frac{L_y}{2\pi} dk_y \right) \left( \frac{L_z}{2\pi} dk_z \right) = \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z \quad (13.3.9)$$

oder

$$\rho(\mathbf{k})d^3\mathbf{k} = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3\mathbf{k}, \quad (13.3.10)$$

wobei  $d^3\mathbf{k}$  das Volumenelement im  $k$ -Raum ist. Wir bezeichnen  $\rho(\mathbf{k})$  als die *Zustandsdichte im  $k$ -Raum*. Sie ist unabhängig von  $\mathbf{k}$  und proportional zum betrachteten Volumen, das heißt, die Anzahl der Zustände pro Volumeneinheit mit einem bestimmten Wellenvektor in irgendeinem vorgegebenen Intervall ist unabhängig von der Größe und Gestalt des Volumens.<sup>4</sup>

Da die Energie  $\varepsilon$  eines Zustandes nur vom Betrag des Impulses abhängt, wollen wir die Zahl der Zustände  $\rho(k)dk$  bestimmen, für die der Betrag des Wellenvektors im Intervall  $[k, k + dk]$  liegt. Diese Zahl erhalten wir, indem wir über alle Werte von  $\mathbf{k}$  in diesem Bereich aufsummieren. Diese liegen aber genau innerhalb

<sup>4</sup> **Anmerkung:** Man beachte, dass man mit  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$  für die Zustände  $\rho(\mathbf{p})d^3\mathbf{p}$  im Impuls-Intervall zwischen  $\mathbf{p}$  und  $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$  den Ausdruck

$$\rho(\mathbf{p})d^3\mathbf{p} = \rho(\mathbf{k})d^3\mathbf{k} = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{d^3\mathbf{p}}{\hbar^3} = V \frac{d^3\mathbf{p}}{h^3}$$

erhält. Nun ist aber  $Vd^3\mathbf{p}$  gerade das Volumen im klassischen 6-dimensionalen Phasenraum, den ein Teilchen im Volumen  $V$  und mit einem Impuls zwischen  $\mathbf{p}$  und  $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$  einnimmt. Der Ausdruck für  $\rho(\mathbf{p})d^3\mathbf{p}$  zeigt also, dass die Unterteilung des Phasenraumes in Zellen der Größe  $h^3$  die richtige Anzahl der Quantenzustände des Teilchens liefert.

einer Kugelschale im  $k$ -Raum, die zwischen den Radien  $k$  und  $k + dk$  liegt (vergleiche hierzu Abb. 12.5). Wir erhalten somit

$$\rho(k)dk = \frac{V}{(2\pi)^3} (4\pi k^2 dk) = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk . \quad (13.3.11)$$

Wir können dieses Ergebnis dazu benutzen, um die entsprechende Anzahl von Zuständen  $D(\varepsilon)d\varepsilon$  zu bestimmen, für die die Energie im Intervall  $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$  liegt. Da  $\varepsilon$  nur von  $|\mathbf{k}|$  abhängt, muss die Zahl der Zustände in den äquivalenten Impuls und Energieintervallen gleich sein. Wir erhalten also

$$|\rho(k)dk| = |D(\varepsilon)d\varepsilon| = \rho(k) \left| \frac{dk}{d\varepsilon} \right| d\varepsilon = \rho(k) \left| \frac{d\varepsilon}{dk} \right|^{-1} dk . \quad (13.3.12)$$

Mit  $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2m$  erhält man dann die *Zustandsdichte des idealen Gases* zu

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{V}{2\pi^2} k^2 \left| \frac{dk}{d\varepsilon} \right| d\varepsilon = \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon . \quad (13.3.13)$$

Wir sehen, dass die Zustandsdichte proportional zu  $\sqrt{\varepsilon}$  anwächst.

Mit  $k = p/\hbar$  können wir das Ergebnis (13.3.13) auch wie folgt schreiben:

$$D(\varepsilon) = \frac{d}{d\varepsilon} \left( \frac{V \cdot 4\pi p^2 dp}{h^3} \right) . \quad (13.3.14)$$

Wir sehen also, dass wir die Zustandsdichte durch die Ableitung des Phasenraumvolumens pro Zustand nach der Energie erhalten. Dieser Zusammenhang gilt allgemein.

Unabhängig davon, welche Verteilungsfunktion  $f(\varepsilon, T)$  angewendet wird (Maxwell-Boltzmann-, Fermi-Dirac- oder Bose-Einstein-Verteilungsfunktion), gilt für die Anzahl der Teilchen pro Energieintervall

$$\frac{dN}{d\varepsilon} = D(\varepsilon) \cdot f(\varepsilon, T) . \quad (13.3.15)$$

In Abb. 13.6 ist  $dN/d\varepsilon$  für die Maxwell-Boltzmann- und die Fermi-Dirac Verteilungsfunktion dargestellt. Wir sehen, dass bei gleicher Gesamtteilchenzahl (Fläche unter der jeweiligen Kurve) bei der Fermi-Dirac-Verteilung aufgrund des Pauli-Prinzips Zustände bis zu wesentlichen höheren Energien besetzt werden müssen. Während das Maximum von  $dN/d\varepsilon$  bei der klassischen Verteilung etwa bei  $\varepsilon/k_B T = 1$  liegt, werden bei der Fermi-Dirac-Verteilung Zustände bis zu einigen  $10k_B T$  besetzt. Bei Metallen liegt der scharfe Abfall von  $dN/d\varepsilon$  typischerweise sogar bei einigen  $100k_B T$ .

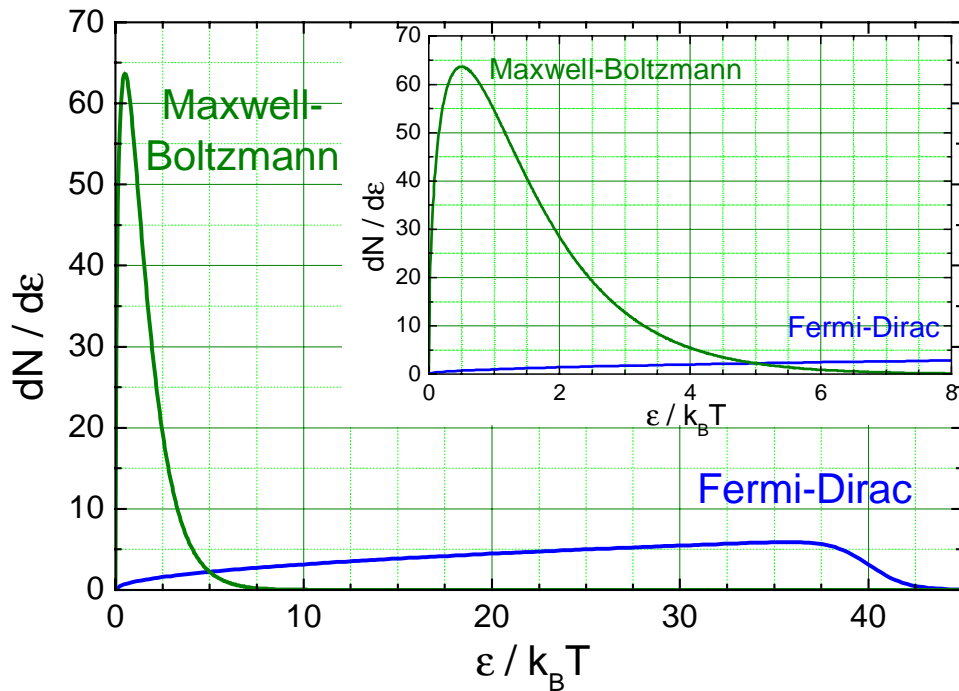


Abbildung 13.6: Anzahl der Teilchen pro Energieintervall als Funktion der Energie für die Maxwell-Boltzmann- und die Fermi-Dirac-Verteilung. Das Inset zeigt den Bereich niedriger Energie vergrößert.

Die Zustandsdichte ist so normiert, dass

$$\int_0^\infty D(\varepsilon) \cdot f(\varepsilon, T) d\varepsilon = N, \quad (13.3.16)$$

also die Gesamtzahl der Teilchen im System ergibt. Die Verteilungsfunktion gibt also an, welcher Bruchteil der möglichen Zustände bei gegebener Temperatur tatsächlich besetzt ist.

### 13.3.1 Vertiefungsthema: Das freie Elektronengas

In einem Metall ist es möglich, in erster Näherung die gegenseitige Wechselwirkung der Leitungselektronen zu vernachlässigen. Wir können deshalb diese Elektronen wie ein ideales Gas von freien Fermionen (Elektronen haben den Spin  $1/2$ ) behandeln, wir sprechen vom *freien Elektronengas*. Die Konzentration der Elektronen ist allerdings so hoch, dass wir das Elektronengas nicht klassisch behandeln dürfen (vergleiche hierzu unser Beispiel auf Seite 468). Ein gutes Beispiel sind die Alkalimetalle mit nur einem Elektron außerhalb der Edelgasschale, welches leicht abgegeben werden kann. Diese Elektronen können sich im Metall quasi frei bewegen, können aber den Kristall nicht verlassen, da zum Verlassen des Metalls die Austrittsarbeit geleistet werden muss. Wir haben es also mit Elektronen zu tun, die in einen dreidimensionalen Potenzialkasten, mit der Höhe der Austrittsarbeit eingeschlossen sind. Da der Kasten makroskopische Dimensionen besitzt, liegen die erlaubten Energiewerte (13.3.7) sehr eng und bilden ein Quasikontinuum.

Betrachten wir ein Stück Metall mit dem Volumen  $V$  und der Gesamtzahl  $N$  der Leitungselektronen in diesem Stück, so gilt

$$\sum_k \langle n_k \rangle = \sum_k \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/k_B T} + 1} = N \quad (13.3.17)$$

oder in integraler Schreibweise

$$\int_0^\infty D(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon = N . \quad (13.3.18)$$

Aus dieser Bedingung erhält man das chemische Potenzial  $\mu$ , das nach (13.3.17) und (13.3.18) von der Temperatur abhängt. Beim freien Elektronengas verwendet man die *Fermi-Energie*, die wie folgt definiert ist:

$$\epsilon_F \equiv \mu(T=0) . \quad (13.3.19)$$

In einem Fermionengas aus  $N$  Teilchen sind bei  $T=0$  die ersten  $N$  erlaubten Zustände alle besetzt, darüber sind alle Zustände unbesetzt. Die Energie des letzten besetzten Zustands ist die Fermi-Energie. Da  $N > 0$  ist auch  $\mu(0) = \epsilon_F > 0$ .

Wir wollen nun die Fermi-Energie des freien Elektronengases berechnen. Da bei  $T=0$  alle Zustände bis zur Fermi-Energie  $\epsilon_F$  besetzt sind, können wir mit dieser Energie den *Fermi-Wellenvektor*

$$k_F = \frac{\sqrt{2m\epsilon_F}}{\hbar} \quad (13.3.20)$$

assoziiieren. Somit sind bei  $T=0$  alle Zustände mit  $k \leq k_F$  besetzt. Diese Zustände liegen im  $k$ -Raum innerhalb der so genannten *Fermi-Kugel* mit Volumen  $\frac{4}{3}\pi k_F^3$ . Mit der Zustandsdichte im  $k$ -Raum (13.3.10) enthält die Fermi-Kugel genau  $(V/8\pi^3)(\frac{4}{3}\pi k_F^3)$  Zustände. Wir müssen jetzt noch berücksichtigen, dass jeder Zustand mit zwei Spinrichtungen besetzt werden kann. Da die Gesamtzahl der Zustände innerhalb der Fermi-Kugel gleich  $N$  sein muss, erhalten wir

$$2 \frac{V}{(2\pi)^3} \left( \frac{4}{3} \pi k_F^3 \right) = N \quad (13.3.21)$$

und damit den Fermi-Wellenvektor und die Fermi-Energie

$$k_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} \quad (13.3.22)$$

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3} . \quad (13.3.23)$$

Wir sehen, dass die *Fermi-Wellenlänge*  $\lambda_F = 2\pi/k_F \propto (V/N)^{1/3}$  proportional zum mittleren Abstand der Elektronen ist. Alle Zustände mit  $\lambda \geq \lambda_F$  sind bei  $T = 0$  besetzt, alle mit  $\lambda \leq \lambda_F$  unbesetzt. Die entsprechende Zahl der Elektronen pro Energieintervall,  $dN/d\varepsilon$ , ist in Abb. 13.7 gezeigt. Die Zahl der Zustände steigt proportional zu  $\sqrt{\varepsilon}$  und fällt dann bei  $\varepsilon = \mu$  für  $T = 0$  abrupt auf Null ab. Für endliche Temperaturen wird dieser abrupte Abfall etwas aufgeweicht.

**Abschätzung für Kupfer:** Mit der Dichte von  $9 \text{ g/cm}^3$  und dem Atomgewicht von  $63.5 \text{ g/mol}$  erhalten wir für Kupfer  $9/63.5 = 0.14 \text{ mol Kupfer pro cm}^3$ . Ein Mol Kupfer enthält  $N_A = 6.022 \times 10^{23}$  Atome. Mit einem Leitungselektron pro Kupferatom erhalten wir also  $N_A/V = 8.4 \times 10^{22} \text{ Elektronen/cm}^3$ . Mit der Elektronenmasse von  $m = 9.1 \times 10^{-28} \text{ g}$  erhalten wir

$$\varepsilon_F(\text{Cu}) \simeq 6.96 \text{ eV} \quad T_F(\text{Cu}) \equiv \frac{\varepsilon_F}{k_B} \simeq 80\,000 \text{ K} .$$

Die Größe  $T_F$  nennen wir *Fermi-Temperatur*. Wir sehen, dass die Fermi-Temperatur wesentlich größer als Raumtemperatur ist. Die Fermi-Verteilung bei Raumtemperatur entspricht also in etwa der in Abb. 13.3 gezeigten Kurve mit  $\mu/k_B T = 200$ . Für diese Verteilung ist  $\mu \gg k_B T$  und das chemische Potenzial entspricht etwa dem Wert bei  $T = 0$ , das heißt es gilt

$$\mu(300 \text{ K}) \simeq \mu(0) = \varepsilon_F .$$

### Spezifische Wärme eines Metalls

Da es in einem Metall sehr viele Elektronen mit  $\varepsilon \ll \varepsilon_F = \mu(0)$  gibt (siehe Abb. 13.7), die alle in vollständig besetzten Zuständen sind, spielen diese Elektronen für einige makroskopische Größen überhaupt keine Rolle. Wir wollen dies anhand der spezifischen Wärme eines Metalls diskutieren. Die spezifische Wärme ist durch

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (13.3.24)$$

definiert. Wir müssen also die mittlere Energie  $U$  des Elektronengases als Funktion der Temperatur kennen. Würden die Elektronen einer klassischen Maxwell-Boltzmann-Verteilung gehorchen, dann würde der Gleichverteilungssatz

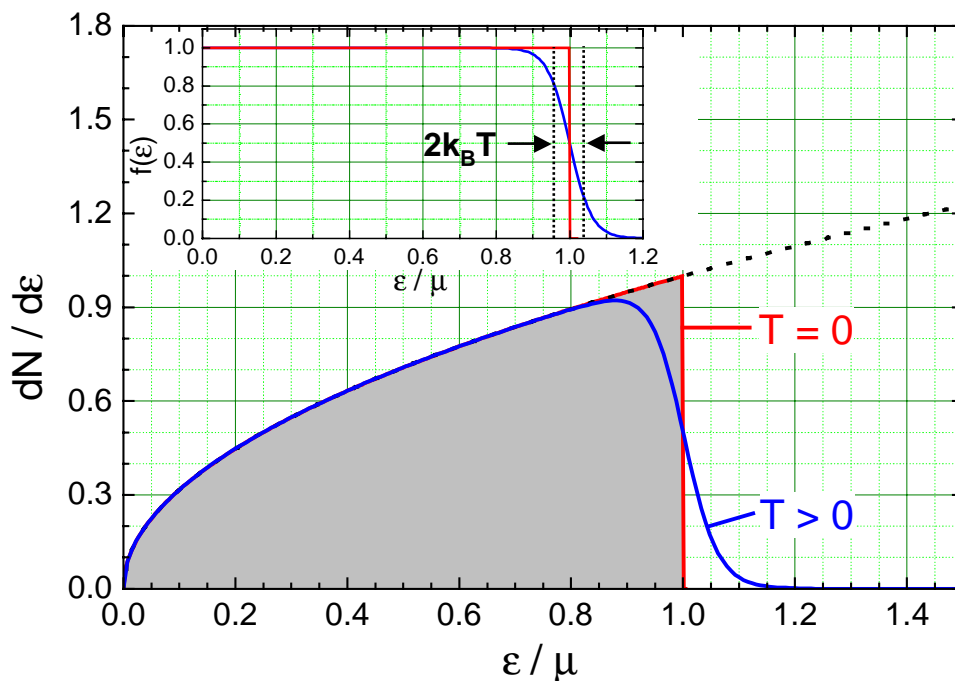


Abbildung 13.7: Anzahl der Elektronen pro Energieintervall als Funktion der reduzierten Energie  $\varepsilon/\mu$  für  $T = 0$  und  $T > 0$ . Beim Übergang von  $T = 0$  zu  $T > 0$  ändert sich in der Besetzung der Zustände nur etwas innerhalb eines Energieintervalls der Breite  $k_B T$  um  $\varepsilon/\mu = 1$ . Das Inset zeigt die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktionen für  $T = 0$  und  $T > 0$ .

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \quad \text{und damit} \quad C_V = \frac{3}{2} N k_B \quad (13.3.25)$$

ergeben. Die Elektronen gehorchen aber der Fermi-Dirac-Verteilung, die eine völlig andere Form hat (siehe hierzu Abb. 13.7 sowie Abb. 13.3 und 13.6). Eine kleine Änderung von  $T$  hat überhaupt keinen Einfluss auf die Zustände mit  $\varepsilon \ll \mu$ , da diese Zustände vollständig besetzt sind und es auch bleiben, wenn sich die Temperatur ändert. Die mittlere Energie dieser Elektronen ist deshalb unabhängig von der Temperatur. Allein ein kleiner Anteil der Elektronen in dem schmalen Energiebereich der Breite  $k_B T$  um die Fermi-Energie kann seine Energie ändern und somit zur spezifischen Wärme beitragen. Das heißt, der Anteil aller Elektronen, die zur spezifischen Wärme beitragen können ist nur

$$N_{\text{eff}} = \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right) N = \left( \frac{T}{T_F} \right) N \quad (13.3.26)$$

und wir erhalten für die spezifische Wärme<sup>5</sup>

<sup>5</sup>Die genaue Rechnung liefert das Ergebnis

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} N k_B \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)$$

oder pro Mol

$$c_V = \frac{3}{2} R \left( \frac{\pi^2 k_B T}{3 \varepsilon_F} \right).$$

Wir sehen, dass das Ergebnis der genauen Rechnung bis auf einen Faktor der Größenordnung  $\pi$  mit unserer einfachen Abschätzung übereinstimmt.

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right) = \nu \frac{3}{2} R \left( \frac{T}{T_F} \right). \quad (13.3.27)$$

Hierbei ist  $\nu$  die Molzahl und  $R = k_B N_A$  die Gaskonstante. Da  $T/T_F \ll 1$ , ist die molare spezifische Wärme des Elektronengases sehr viel kleiner als der klassisch erwartete Wert  $3R/2$ . Außerdem ist die spezifische Wärme des Elektronengases proportional  $T$  und nicht, wie klassisch erwartet wird, unabhängig von der Temperatur.

### 13.3.2 Das Photonengas

Wir betrachten jetzt ein Gas von nicht wechselwirkenden Photonen, die in einem Behälter mit Volumen  $V$  eingeschlossen sind. Die Photonen können als relativistische Teilchen mit der Energie  $\varepsilon = \hbar\omega$  und dem Impuls  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$  mit  $|\mathbf{p}| = \hbar\omega/c$  betrachtet werden. Wir können somit die Photonen wie ein ideales Gas von freien Bosonen (Photonen haben den Spin 1) behandeln, wir sprechen vom *Photonengas*.

Nach (13.3.10) ist die Dichte der Zustände im  $k$ -Raum  $V/(2\pi)^3$ . Betrachten wir die mittlere Anzahl  $\eta(\mathbf{k})d^3\mathbf{k}$  von Photonen pro Volumeneinheit, deren Wellenvektor zwischen  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$  liegt, so erhalten wir

$$\eta(\mathbf{k})d^3\mathbf{k} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}. \quad (13.3.28)$$

Wir sehen, dass  $\eta(\mathbf{k})$  eine Funktion von  $|\mathbf{k}|$  ist und bestimmen deshalb die mittlere Photonenzahl, deren Frequenz  $\omega = c|\mathbf{k}|$  im Intervall  $[\omega, \omega + d\omega]$  liegt. Diese erhält man, indem man (13.3.28) über das gesamte Volumen des  $k$ -Raumes summiert, das in einer Kugelschale mit dem inneren Radius  $k = \omega/c$  und dem äußeren Radius  $k + dk = (\omega + d\omega)/c$  enthalten ist. Wir müssen ferner noch berücksichtigen, dass es zwei Polarisationsrichtungen gibt, was wir durch einen zusätzlichen Faktor 2 berücksichtigen. Wir erhalten somit

$$2\eta(k)(4\pi k^2 dk) = \frac{8\pi}{(2\pi c)^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \quad (13.3.29)$$

Wir wollen nun die mittlere Energie  $u(\omega, T)d\omega$  pro Volumeneinheit der Photonen beider Polarisationsrichtungen im Frequenzbereich zwischen  $\omega$  und  $\omega + d\omega$  berechnen. Da jedes Photon in diesem Intervall die Energie  $\hbar\omega$  hat, erhalten wir

$$u(\omega, T)d\omega = 2\eta(k)(4\pi k^2 dk) \hbar\omega \quad (13.3.30)$$

und mit  $k = \omega/c$

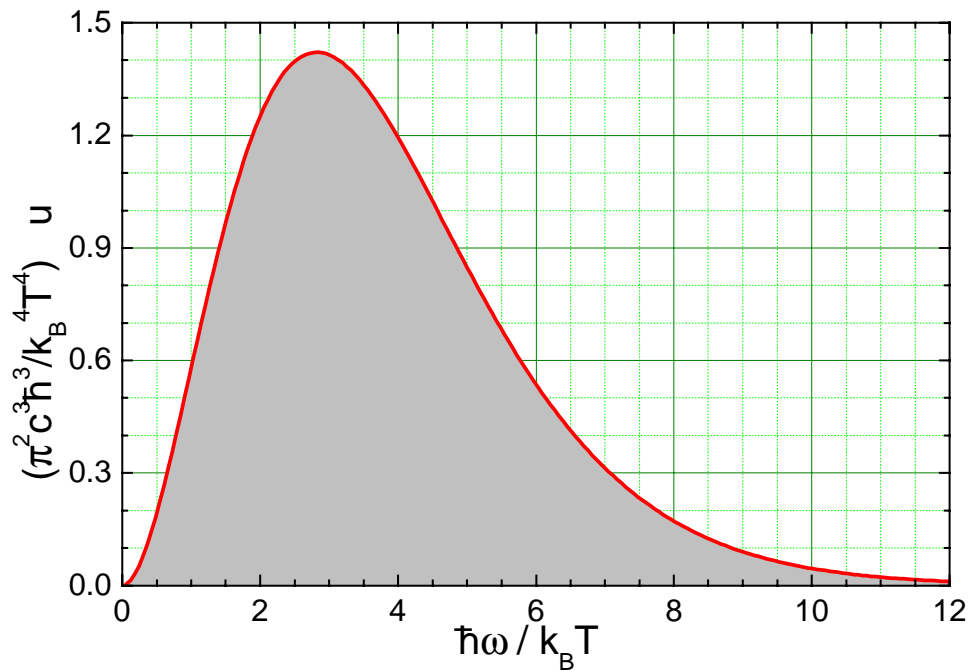


Abbildung 13.8: Die Energiedichte  $u$  pro dimensionsloser Frequenzeinheit  $\hbar d\omega/k_B T$  als Funktion der reduzierten Photonenenergie  $\hbar\omega/k_B T$ .

$$u(\omega, T) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (13.3.31)$$

Dieser Ausdruck stellt das bereits in Physik III abgeleitete *Plancksche Strahlungsgesetz* dar.

In Abb. 13.8 ist  $u$  als Funktion der reduzierten Photonenenergie  $\hbar\omega/k_B T$  gezeigt. Die Kurve hat bei  $\hbar\tilde{\omega}/k_B T \simeq 3$  ein Maximum. Wir sehen sofort, dass für zwei unterschiedliche Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$

$$\frac{\hbar\tilde{\omega}_1}{k_B T_1} = \frac{\hbar\tilde{\omega}_2}{k_B T_2} \quad \text{oder} \quad \frac{\tilde{\omega}_1}{T_1} = \frac{\tilde{\omega}_2}{T_2} \quad (13.3.32)$$

gelten muss. Dieses Ergebnis ist unter dem Namen *Wienches Verschiebungsgesetz* bekannt (vergleiche hierzu Physik III).

Integrieren wir (13.3.31) über alle Frequenzen auf, so erhalten wir <sup>6</sup>

<sup>6</sup>Wir schreiben

$$\int_0^\infty u(\omega, T) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \left( \frac{k_B T}{\hbar} \right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

mit  $x = \hbar\omega/k_B T$ . Das Integral ergibt

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15},$$

womit wir das Ergebnis (13.3.33) erhalten.

$$U(T) = \int_0^{\infty} u(\omega, T) d\omega = \frac{\pi^2}{15} \frac{k_B^4}{(c\hbar)^3} T^4 . \quad (13.3.33)$$

Das Ergebnis, dass die Dichte  $U$  der über alle Frequenzen integrierten Strahlungsenergie proportional zu  $T^4$  ist, kennt man als das *Stefan-Boltzmannsche Strahlungsgesetz*.

Betrachten wir den Fluss der Strahlungsenergie aus einer kleinen Öffnung in der Wand des Hohlraumes, so besitzt die Emissionsrate der Energieemission durch eine Öffnung der Größe einer Flächeneinheit die Größenordnung der Energiedichte  $U$  multipliziert mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$ . Das genaue Ergebnis ist um den Faktor  $1/4$  niedriger<sup>7</sup> und wir erhalten den Fluss der Strahlungsdichte

$$S(T) = \frac{c}{4} U = \frac{\pi^2}{60} \frac{k_B^4}{c^2 \hbar^3} T^4 = \sigma T^4 . \quad (13.3.34)$$

Diesen Zusammenhang kennen wir als das *Stefansche Gesetz* (vergleiche Physik III). Die Konstante  $\sigma = 5.6697 \times 10^{-8} \text{ J/sm}^2 \text{ K}^4$  bezeichnet man als *Stefan-Boltzmann-Konstante*.

---

<sup>7</sup>Vergleiche hierzu die ausführliche Diskussion in Physik III.

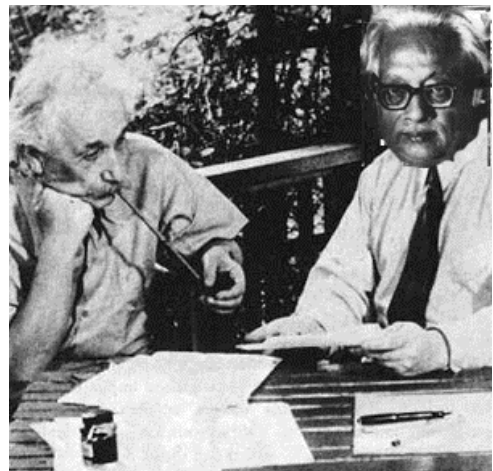
## 13.4 Vertiefungsthema: Die Bose-Einstein Kondensation

Der grundsätzliche Unterschied zwischen den Verteilungsfunktionen für Bosonen und Fermionen besteht in den Besetzungszahlen der erlaubten Energiezustände. Während für Fermionen das Pauli-Prinzip die Mehrfachbesetzung eines Quantenzustandes verbietet, können Bosonen einen Quantenzustand mehrfach besetzen. Prinzipiell ist es für Bosonen sogar erlaubt, dass alle  $N$  Teilchen eines betrachteten Systems sich im niedrigsten Energiezustand befinden. Kühlen wir ein Gas von Bosonen ab, so kondensiert es unterhalb einer bestimmten Temperatur in ein so genanntes *Bose-Einstein Kondensat*. Dieses Kondensat besteht aus einer makroskopischen Anzahl von Teilchen, die alle den Grundzustand des Systems besetzen. Der Prozess der Bose-Einstein Kondensation ist ein Phasenübergang, der nicht von der spezifischen Wechselwirkung der Teilchen abhängt, er tritt vielmehr auch für völlig wechselwirkungsfreie Teilchen auf. Er beruht nur auf der Ununterscheidbarkeit und der Wellennatur von Teilchen, also den grundlegenden quantenmechanischen Eigenschaften der Teilchen.

### 13.4.1 Historische Entwicklung

Vor gut 75 Jahren erschien in der Zeitschrift für Physik ein Beitrag des indischen Physikers **Satyendra Nath Bose** mit dem Thema *Plancksches Gesetz und Lichtquantenhypothese*, in dem zum ersten Mal das Plancksche Strahlungsgesetz im Rahmen der statistischen Mechanik hergeleitet wurde (siehe Abb. 13.9). Neben der Gesamtbedeutung dieser Arbeit ist vor allem bemerkenswert, dass sie auf einem fundamentalen, aber damals noch kaum geläufigen Konzept der Quantenmechanik beruht, nämlich auf der Ununterscheidbarkeit von gleichartigen Teilchen. In seiner Arbeit nimmt Bose an, gleichartige Teilchen seien ununterscheidbar, ohne jedoch diese Annahme zu rechtfertigen, und leitete mit ihrer Hilfe direkt das Plancksche Strahlungsgesetz her.

Interessant ist auch die Anmerkung des Übersetzers am Ende der Arbeit: *“Boses Ableitung der Planckschen Formel bedeutet meiner Meinung nach einen wichtigen Fortschritt. Die hier benutzte Methode liefert auch die Quantenmechanik des idealen Gases, wie ich an anderer Stelle ausführen will.”* Bereits acht Tage nach Eingang des Manuskripts von Bose berichtet jener Übersetzer, kein geringerer als **Albert Einstein**, in einem Vortrag vor der preussischen Akademie der Wissenschaften am 10. Juli 1924 über seine Quantentheorie des einatomigen idealen Gases. Mit dieser Arbeit handelt sich Einstein die Kritik von Ehrenfest und anderen Kollegen ein, weil er und Bose die Ununterscheidbarkeit der Teilchen ohne jede Diskussion verwendet hatten. Diese Diskussion holt Einstein in der zweiten Abhandlung nach, die er am 8. Januar 1925 der Akademie vorlegt.<sup>8</sup> In dieser Arbeit wird zum ersten Mal die klassische Gastheorie, die gleichartige Teilchen als unterscheidbar annimmt, der neu entwickelten quantenmechanischen Gastheorie, in der gleichartige Teilchen als ununterscheidbar gelten, gegenübergestellt.



**Albert Einstein** (1879 - 1955) und **Satyendra Nath Bose** (1894 - 1974)

In derselben Abhandlung beschreibt Einstein auch das nach ihm und Bose benannte Phänomen der *Bose-Einstein-Kondensation*. Er behauptet, dass unter gewissen Umständen “...etwas Ähnliches eintritt wie beim isothermen Komprimieren eines Dampfes über das Sättigungsvolumen. Es tritt eine Scheidung ein;

<sup>8</sup> A. Einstein, Akademie der Wissenschaften Berlin, Sitzungsberichte 1924, 261 und 1925, 3.

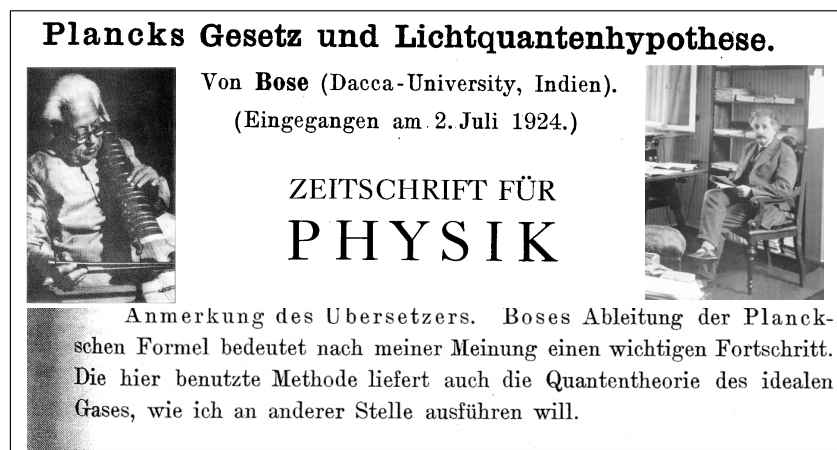


Abbildung 13.9: Originalartikel zum *Plancksches Gesetz und Lichtquantenhypothese*, der 1924 in der Zeitschrift für Physik erschien. Ebenso gezeigt sind Satyendra Nath Bose (links) und der Übersetzer des Artikels, Albert Einstein (rechts).

ein Teil *kondensiert*, der Rest bleibt ein *gesättigtes ideales Gas*...". Es ist wohl kein Zufall, dass sich der Vergleich zwischen klassischer und quantenmechanischer Gastheorie und die Beschreibung jenes Kondensationsphänomens in derselben Abhandlung befinden, denn tatsächlich ist das Konzept der Ununterscheidbarkeit gleichartiger Teilchen eine notwendige Voraussetzung für die Bose-Einstein-Kondensation.

Einsteins berühmte Veröffentlichung basierte also auf derjenigen von Bose. Sie erschien ungefähr ein Jahr vor der Entwicklung der Quantenmechanik. Es war das erste Mal, dass sich jemand auf de Broglies neue Idee der Materiewellen bezog oder sie verwendete. Einstein war 46 Jahre alt, als er dieses Paper veröffentlichte. Soviel man weiß, publizierte er keine weiteren Kommentare darüber bzw. über dieses Thema.

Bose und Einstein wiesen darauf hin, dass es nicht nur möglich ist, dass zwei oder mehr Bosonen denselben Quantenzustand besetzen können, sondern dass Bosonen es vielmehr vorziehen, denselben Quantenzustand einzunehmen. Sie sagten voraus, dass bei einer endlichen Temperatur  $T_{\text{BEC}}$  fast alle Teilchen eines bosonischen Systems den Grundzustand besetzen, sobald sich ihre Wellenfunktionen überlappen. Für einige Zeit wurde diese Vorhersage als mathematischer Artefact oder gar Fehler abgetan. Dann realisierte aber **Fritz London**, als er suprafluides Helium untersuchte, dass der Phasenübergang zu suprafluidem Helium als Bose-Einstein-Kondensation interpretiert werden kann. Die Analyse von flüssigem Helium war allerdings schwierig, da es sich hier um ein stark wechselwirkendes bosonisches System handelt.

Für viele Jahre versuchten dann viele Wissenschaftler, ein Bose-Kondensat in einem weniger komplizierten System zu erzeugen. Es zeigte sich, dass eine Laser-Kühlung kombiniert mit einer hochfrequenzinduzierten Verdampfungskühlung in magnetischen Fallen der Schlüssel zum Erfolg war. Im Sommer 1995 wurde erstmals die erfolgreiche Bose-Einstein-Kondensation von Alkaliatomen ( $^{87}\text{Rb}$  bzw.  $^{23}\text{Na}$  Atome mit einer Dichte von etwa  $10^{14}/\text{cm}^3$ ) von Wissenschaftlern am JILA, Boulder (Eric A. Cornell und Carl E. Wieman) und am MIT, Boston (Wolfgang Ketterle) berichtet. Für ihre Beiträge zur Bose-Einstein-Kondensation in verdünnten Gasen von Alkaliatomen und für die ersten grundlegenden Untersuchungen der Eigenschaften des Kondensats erhielten diese Wissenschaftler im Jahr 2001 den Nobelpreis für Physik (siehe Abb. 13.10).

### 13.4.2 Temperatur der Bose-Einstein Kondensation

Wir haben bereits in Abschnitt 12.4.2 und 13.2.5 diskutiert, dass bei hohen Temperaturen und kleinen Dichten ein Gas von Atomen klassisch behandelt werden kann. In diesem Grenzfall ist der mittlere Ab-



Abbildung 13.10: Die Nobelpreisträger für Physik des Jahres 2001: Eric A. Cornell (geb. 1961) vom JILA und National Institute of Standards & Technology in Boulder, Wolfgang Ketterle (geb. 1957) vom Massachusetts Institute of Technology in Boston und Carl E. Wieman (geb. 1951), vom JILA und University of Colorado, Boulder.

stand  $\bar{R}$  der Atome groß gegenüber ihrer de Broglie Wellenlänge  $\lambda_{dB}$  und die Bewegung der Atome kann wie diejenige von klassischen Teilchen beschrieben werden.<sup>9</sup> Eine quantenmechanische Beschreibung wird notwendig, wenn  $\bar{R}$  in die Größenordnung von  $\lambda_{dB}$  kommt. Die Wellenpakete, die die Atome beschreiben, überlappen sobald  $\bar{R} \sim \lambda_{dB}$  und wir erwarten, dass das klassische Gas unterscheidbarer Teilchen in eine Quantensuppe von ununterscheidbaren Teilchen übergeht.

Wir wollen kurz abschätzen, bei welcher Temperatur dieser Übergang passiert. Hierzu betrachten wir zunächst die Besetzung des niedrigsten Zustands als Funktion der Temperatur, wobei wir die Energie des niedrigsten Zustandes gleich Null setzen. Wir spalten die Summe über alle Besetzungszahlen

$$\begin{aligned}
 N = \sum_k n_k &= N_0(T) + N_e(T) \\
 &= N_0(T) + \int_0^{\infty} D(\epsilon) n(\epsilon, T) d\epsilon .
 \end{aligned} \tag{13.4.1}$$

in zwei Anteile auf.  $N_0(T)$  ist hierbei die Zahl Teilchen im Grundzustand bei der Temperatur  $T$  und  $N_e(T)$  gibt die Zahl der Teilchen in allen angeregten Zuständen an, wobei  $D(\epsilon)$  die Zustandsdichte (13.3.13) und  $n(\epsilon, T)$  die Bose-Einstein Verteilungsfunktion ist. Da  $D(0) = 0$ , schließt das Integral in (13.4.1) die Atome im Grundzustand aus. Wir müssen also die Besetzungszahl  $N_0$  gesondert bestimmen. Obwohl nur ein einziger Zustand beteiligt ist, kann der Wert von  $N_0$  für ein Bosonengas sehr groß werden.

Für den niedrigsten Zustand mit  $\epsilon = 0$  erhalten wir

$$N_0(T) = \frac{1}{e^{(0-\mu)/k_B T} - 1} = \frac{1}{\lambda^{-1} - 1} , \tag{13.4.2}$$

<sup>9</sup>Die de Broglie Wellenlänge kann als Ortsunschärfe aufgefasst werden, die mit abnehmender Temperatur und zunehmender Masse der Atome zunimmt.

wobei die absolute Aktivität  $\lambda = e^{\mu/k_B T}$  von der Temperatur abhängt.

Für die Zahl der Teilchen in den angeregten Zuständen erhalten wir

$$N_e(T) = \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\lambda^{-1} e^{\varepsilon/k_B T} - 1} d\varepsilon \quad (13.4.3)$$

oder mit  $x \equiv \varepsilon/k_B T$

$$N_e(T) = \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2mk_B}{\hbar^2} \right)^{3/2} T^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{\lambda^{-1} e^x - 1} dx \quad (13.4.4)$$

Bei genügend tiefen Temperaturen wird die Teilchenzahl im Grundzustand sehr groß sein. Aus (13.4.2) folgt dann, dass  $\lambda \simeq 1$  sein muss, sobald  $N_0 \gg 1$  ist. Für  $\lambda = 1$  ergibt das Integral in (13.4.3) den Wert  $1.306\sqrt{\pi}$  und wir erhalten

$$\begin{aligned} N_e(T) &= \frac{1.306 V}{4} \left( \frac{2mk_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{1.306 4^{3/2} V}{4} \left( \frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \\ &= 2.612 \frac{V}{V_Q} . \end{aligned} \quad (13.4.5)$$

Hierbei ist

$$V_Q = \left( \frac{2\pi \hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} = \left( \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2}{mk_B T}} \right)^3 = \lambda^3 . \quad (13.4.6)$$

das so genannte *Quantenvolumen*, das durch die thermische de Broglie Wellenlänge

$$\lambda_{dB} = \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2}{mk_B T}} \quad (13.4.7)$$

gegeben ist.<sup>10</sup>

<sup>10</sup>Mit  $p^2/2m \sim k_B T$  erhalten wir sofort die de Broglie Wellenlänge

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{p} \sim \sqrt{\frac{\hbar^2 2\pi^2}{mk_B T}} .$$

Der genaue Wert von  $\lambda_{dB}$  wird dadurch bestimmt, welche kinetische Energie wir den Teilchen zuordnen.

Für das Verhältnis  $N_e/N$  erhalten wir aus (13.4.5)

$$\frac{N_e}{N} = 2.612 \frac{V}{N} \frac{1}{V_Q} = 2.612 \frac{V}{N} \frac{1}{\lambda_{\text{dB}}^3} . \quad (13.4.8)$$

Wir definieren nun die *Temperatur der Bose-Einstein Kondensation*  $T_{\text{BEC}}$  als die Temperatur, bei der die Zahl der Teilchen in angeregten Zuständen gleich der Gesamtzahl der Atome wird. Oberhalb dieser Temperatur liegt dann keine makroskopische Besetzung des Grundzustandes vor, unterhalb von  $T_{\text{BEC}}$  ist sie makroskopisch. Aus (13.4.8) folgt mit  $N_e/N = 1$

$$2.612 \left( \frac{V}{N} \right) = 2.612 \bar{R}^3 = \lambda_{\text{dB}}^3 = \left( \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}} \right)^3 , \quad (13.4.9)$$

wobei wir den mittleren Abstand  $\bar{R} = (V/N)^{1/3}$  der Teilchen benutzt haben. Durch Umformen ergibt sich die *Temperatur der Bose-Einstein Kondensation* zu

$$T_{\text{BEC}} = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left( \frac{N}{2.612 \cdot V} \right)^{2/3} . \quad (13.4.10)$$

Die Temperatur  $T_{\text{BEC}}$  wird *Temperatur der Bose-Einstein Kondensation* genannt. Wir sehen also, dass die Bedingung für das Eintreten der Bose-Einstein Kondensation vereinfacht durch  $\bar{R} \leq \lambda_{\text{dB}}$  ausgedrückt werden kann, dass sich also die Wellenpakete, die die Teilchen beschreiben, zu überlappen beginnen.

Es ist instruktiv, die Temperatur der Bose-Einstein Kondensation für Bosonen mit der Fermi-Temperatur (13.3.23)

$$T_F = \frac{\hbar^2}{2mk_B} \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (13.4.11)$$

für Fermionen zu vergleichen. Für gleiche Teilchenmassen und gleiche Konzentrationen ergibt sich

$$\frac{T_F}{T_{\text{BEC}}} = \frac{[3\pi^2 \cdot 2.612]^{2/3}}{4\pi} \simeq 1.45 . \quad (13.4.12)$$

Wir sehen, dass die beiden Temperaturen in etwa identisch sind. Der Wert von  $T_F$  in Metallen ist allerdings in der Größenordnung von 50 000 K, wogegen z.B. für  $^4\text{He}$   $T_{\text{BEC}} \sim 3$  K erwartet wird. Der große

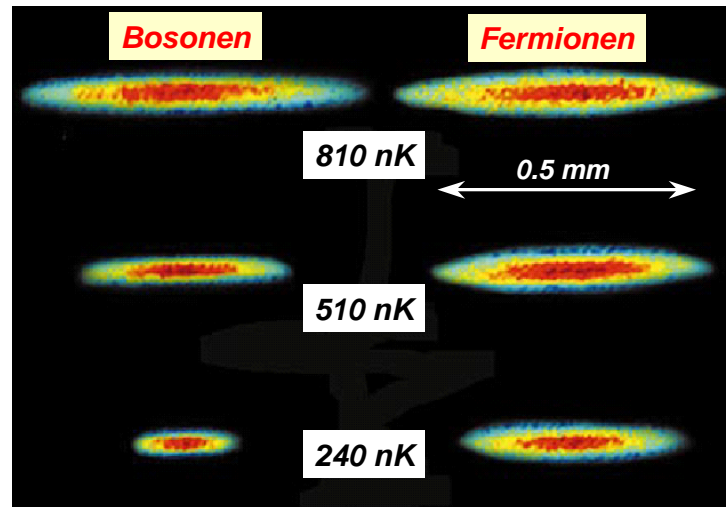


Abbildung 13.11: Zur Demonstration des Fermi-Druckes beim Abkühlen eines fermionischen Gases aus  ${}^6\text{Li}$  Atomen (rechts). Zum Vergleich ist ein bosonisches Gas aus  ${}^7\text{Li}$  Atomen (links) gezeigt. Es ist deutlich die Signatur der unterschiedlichen Quantenstatistik zu erkennen (aus J. R. Anglin und W. Ketterle, *Nature* **416**, 211 (2002)). Eine Beschreibung der Entstehung der Bilder folgt in Abschnitt 13.4.4.

Unterschied zwischen den beiden Werten resultiert aus der großen Massendifferenz.<sup>11</sup>

Das physikalische Verhalten eines Systems unterhalb von  $T_F$  bzw.  $T_{\text{BEC}}$  ist für Bosonen und Fermionen allerdings aufgrund des Pauli-Prinzips völlig unterschiedlich. Kühlt man eine verdünntes Gas aus Fermionen ab, so kann die räumliche Ausdehnung dieses Gases unterhalb einer bestimmten Temperatur nicht mehr weiter reduziert werden, da man sonst das Pauli-Prinzip verletzen würde. Dies ist in Abb. 13.11 gezeigt, wo die Atomwolken von  ${}^7\text{Li}$  (Bosonen) und  ${}^6\text{Li}$  (Fermionen) als Funktion der Temperatur gezeigt sind. Unterhalb von etwa 800 nK kann das Volumen des Fermionen-Gas nicht weiter reduziert werden. Aufgrund des Pauli-Prinzips müssen Zustände mit höherer Energie besetzt werden, die in den verwendeten Atomfallen (siehe unten) weiter außen liegen. Es tritt aufgrund des Pauli-Prinzips also ein so genannter Fermi-Druck auf, der ein weiteres Schrumpfen des Volumens verhindert.<sup>12</sup>

Wir wollen uns den Prozess der Bose-Einstein Kondensation auf der Basis unseres jetzigen Wissens nochmals anhand von Abb. 13.12 veranschaulichen. In einem vereinfachten Bild können wir die Teilchen des betrachteten Gases als quantenmechanische Wellenpakete betrachten, die eine Ausdehnung der Größenordnung der thermischen de Broglie Wellenlänge  $\lambda_{\text{dB}}$  besitzen.  $\lambda_{\text{dB}}$  kann als Ortsunschärfe betrachtet werden, die mit der thermischen Impulsverteilung verbunden ist. Bei hohen Temperaturen ist  $\lambda_{\text{dB}}$  sehr klein und es ist sehr unwahrscheinlich, zwei Teilchen mit einem Abstand kleiner als  $\lambda_{\text{dB}}$  zu finden. Die Ununterscheidbarkeit der Teilchen ist deshalb unwichtig und wir können eine klassische Beschreibung vornehmen (Maxwell-Boltzmann-Statistik). Kühlen wir das Gas ab, so wird  $\lambda_{\text{dB}}$  größer und erreicht schließlich einen Wert, der vergleichbar mit dem mittleren Abstand der Teilchen ist. Die

<sup>11</sup>Wir können uns auch die Frage stellen, ob Photonen eine Bose-Einstein Kondensation durchführen können. Aufgrund der allgemeinen Gesetze der statistischen Physik kann eine makroskopische Besetzung des Grundzustands durch bosonische Teilchen prinzipiell durch Erniedrigung der Temperatur erreicht werden. Dies unterscheidet sich prinzipiell von der Vorgehensweise bei optischen Lasern, wo man eine makroskopische Population eines Zustandes durch einen Nichtgleichgewichtsprozess erzeugt. Der grundsätzliche Unterschied besteht darin, dass die Zahl der Photonen nicht erhalten bleibt, während dies bei bosonischen Atomen der Fall ist. Für bosonische Atome ist der Zustand mit der höchsten Entropie unterhalb einer bestimmten Temperatur mit einer makroskopischen Population des Grundzustandes verbunden. Kühlt man dagegen einen schwarzen Strahler ab, so nimmt die Zahl der Photonen ab. Die Photonen werden in der Wand des schwarzen Strahler absorbiert, wodurch die Gesamtentropie erhöht wird. Könnte man dagegen ein Photonengas abkühlen und dabei die Zahl der Photonen erhalten, so könnte man prinzipiell ein Bose-Kondensat aus Photonen bilden.

<sup>12</sup>Dies ist der gleiche Mechanismus, der ein Schrumpfen von weißen Zwergen und Neutronensternen und damit die Bildung eines schwarzen Loches verhindert.

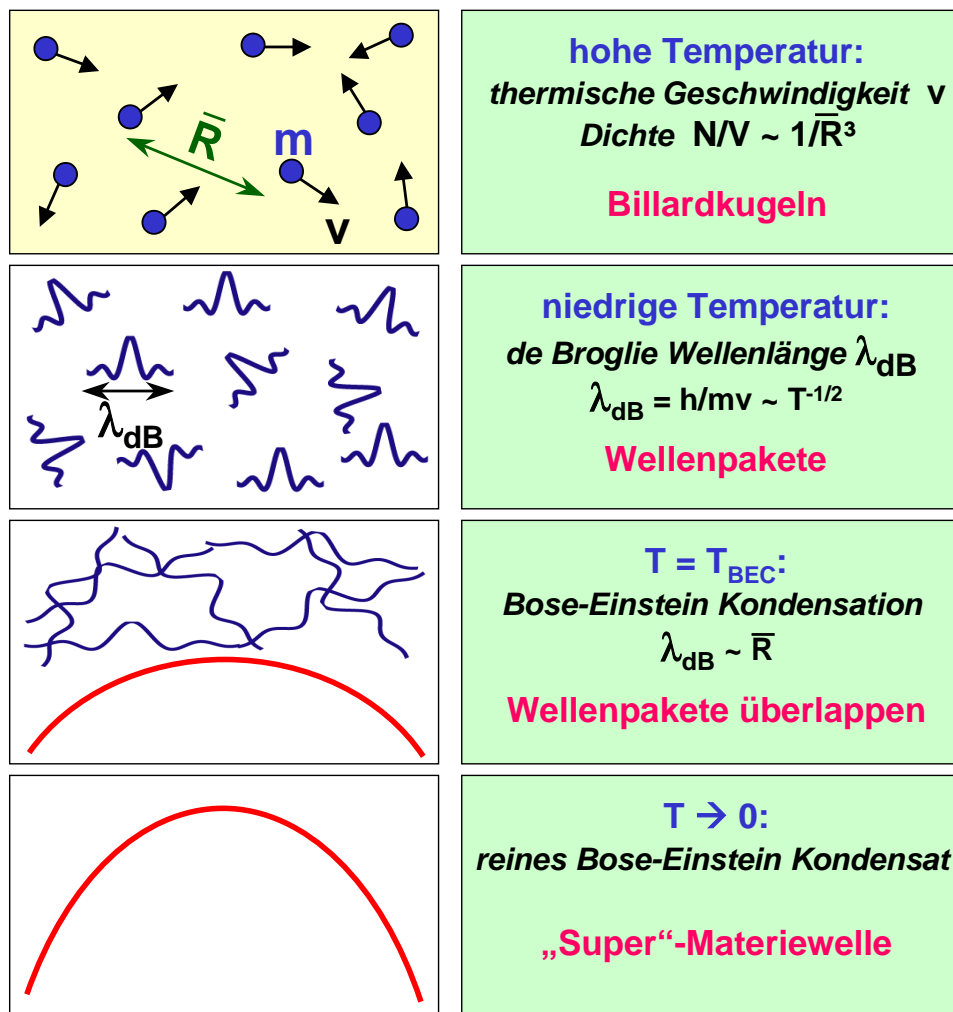


Abbildung 13.12: Kriterium für die Bose-Einstein-Kondensation: Bei hohen Temperaturen kann das Gas als System von Billard-Kugeln behandelt werden. In einer einfachen quantenmechanischen Beschreibung können die Teilchen als Wellenpakete mit einer Ausdehnung  $\lambda_{dB}$  betrachtet werden. Bei der Bose-Einstein Temperatur  $T_{BEC}$  wird  $\lambda_{dB}$  vergleichbar mit dem mittleren Abstand  $\bar{R}$  der Gasteilchen. Für  $T \rightarrow 0$  verschwindet die thermische Wolke und ein reines Bose-Einstein Kondensat bleibt zurück.

individuellen Wellenpakete fangen dann an, sich zu überlappen und die Ununterscheidbarkeit der Teilchen kommt zum Tragen. Die Teilchen werden sozusagen in eine Identitätskrise gestürzt. Für Fermionen würde das Pauli-Prinzip verhindern, dass zwei Teilchen denselben Quantenzustand besetzen. Für Bosonen erhöht die Quantenstatistik dagegen dramatisch die Wahrscheinlichkeit, mehrere Teilchen in einem Quantenzustand zu finden (Bose-Einstein-Statistik). Das System erfährt dadurch einen Phasenübergang in ein Bose-Einstein Kondensat, für das eine makroskopische Zahl von Teilchen den niedrigsten Quantenzustand besetzt. Wie wir oben gezeigt haben, ist die Dichte  $n = N/V$  mit der de Broglie Wellenlänge (bzw. Temperatur) am Phasenübergang über die Beziehung  $n\lambda_{dB}^3 = 2.612$  verknüpft.

Wir möchten an dieser Stelle auch darauf aufmerksam machen, dass Bose kondensierte Atome aufgrund ihrer gegenseitigen Wechselwirkung von Photonen in einem Laser unterschieden werden müssen. Damit Wechselwirkungsprozess keine entscheidende Rolle spielen, müssen sie genügend schwach sein. Genügend schwach heißt hierbei, dass der mittlere Abstand  $\bar{R}$  der Bosonen groß gegenüber der effektiven Reichweite  $a$  der interatomaren Wechselwirkung ist.<sup>13</sup> Für Alkali-Atome gilt typischerweise  $\bar{R}/a \simeq 10^2$ ,

<sup>13</sup>Man spricht dann von einem schwach wechselwirkenden Bose-Gas. Die effektive Reichweite kann durch eine  $s$ -

	Temperatur	Dichte ( $1/\text{cm}^3$ )	Phasenraumdichte
Atomofen	500 K	$10^{14}$	$10^{-13}$
Laserkühlung	50 $\mu\text{K}$	$10^{11}$	$10^{-6}$
Verdampfungskühlung	500 nK	$10^{14}$	2.612
Bose-Einstein Kondensation		$10^{15}$	$10^7$

Tabelle 13.1: Typische Kühlsschritte bei der Realisierung eines Bose-Einstein Kondensats. Durch die Kombination von Laser- und Verdampfungskühlung wird das Gas um 9 Größenordnungen abgekühlt, während die Dichte bei der Bose-Einstein Kondensation der ursprünglichen Dichte im Atomofen entspricht. In jedem Schritt wird die Besetzung des Grundzustands (die proportional zur Phasenraumdichte ist) um etwa den Faktor  $10^6$  erhöht.

so dass diese Bedingung gut erfüllt ist. Die Stabilität des Bose-Einstein Kondensats erfordert zudem, dass die Wechselwirkung abstoßend ist. Bei einer attraktiven Wechselwirkung wird das Bose-Einstein Kondensat oberhalb einer bestimmten Größe instabil.

### 13.4.3 Realisierung eines Bose-Einstein Kondensats

Das Phänomen der Bose-Einstein Kondensation ist verantwortlich für die Suprafluidität von Helium. Bei Helium handelt es sich allerdings um ein Gas hoher Dichte und die theoretische Beschreibung macht eine detaillierte Beschreibung der Wechselwirkungen notwendig. Die Realisierung eines verdünnten, nur schwach wechselwirkenden Gases von bosonischen Teilchen wurde mit verschiedenen Ansätzen verfolgt: flüssiges Helium verdünnt in Vycor, Exzitonen in Halbleitern, die aus schwach gebundenen Elektron-Loch-Paaren bestehen, und atomare Gase. Der letzte Ansatz war schließlich der erfolgreichste und soll hier näher diskutiert werden.

Bei sehr tiefen Temperaturen werden atomare Gase flüssig oder fest. Um dies zu vermeiden, muss man das Gas bei genügend kleiner Dichte halten. Elastische Stöße, die zu einer Thermalisierung des Gases führen, sind dann wesentlich häufiger als 3-Teilchen-Stöße, die zur Bildung von Molekülen oder anderer Aggregate notwendig sind. Aus diesem Grund ist die gasförmige Phase für viele Sekunden oder gar Minuten metastabil und erlaubt die Beobachtung von Bose-Einstein Kondensaten. Typische Dichten sind  $10^{12} - 10^{15}$  Teilchen pro  $\text{cm}^3$ . Berechnet man die zu dieser Dichte gehörende Kondensationstemperatur  $T_{\text{BEC}}$ , so erhält man Werte im Nanokelvin- bis Mikrokkelvin-Bereich. Das heißt, die Realisierung eines Bose-Einstein Kondensats erfordert Techniken zum Kühlen eines atomaren Gases zu sehr niedrigen Temperaturen. Ferner werden Atomfallen benötigt, um das Gas einzuschließen und von der viel wärmeren Umgebung fernzuhalten. Aufgrund dieser experimentellen Schwierigkeiten ist es erst 1995 gelungen, Bose-Einstein Kondensate aus Alkali-Atomen wie Lithium, Rubidium oder Natrium herzustellen.

## Laserkühlung

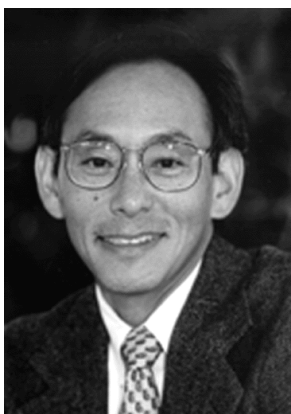
Um die erforderlichen tiefen Temperaturen zu erreichen, werden verschiedene Kühltechniken eingesetzt (siehe Tabelle 13.1). In einem ersten Schritt werden die Atome durch eine optische *Laser-Kühlung* auf Temperaturen bis etwa  $50\,\mu\text{K}$  heruntergekühlt.<sup>14</sup> Bei der Laser-Kühlung (siehe Abb. 13.13) wird ein Laserstrahl auf eine Frequenz leicht unterhalb der Resonanzlinie der Alkali-Atome abgestimmt. Für Atome, die auf die Lichtquelle zufliegen, ist die Absorptionsfrequenz so dopplerverschoben, dass Resonanzabsorption möglich ist. Dabei wird der Photonenimpuls auf das absorbierende Atom übertragen. Da der Photonenimpuls demjenigen des absorbierenden Atoms entgegengerichtet ist, wird das Atom abgebremst. Das heißt, die Gasatome werden langsamer, das atomare Gas kühlt sich ab. Durch das Nachfahren der Laserfrequenz hin zur Absorptionsfrequenz des ruhenden Teilchens kann das atomare Gas bis auf etwa  $50\,\mu\text{K}$  abgekühlt werden. Natürlich bestrahlt man das abzukühlende Gas nicht nur aus einer Richtung sondern von allen Seiten mit einem rotverstimmten Laser.

Neben der Kühlwirkung des Lichts gibt es auch einen Heizmechanismus. Bei jedem Absorptions-Emissionszyklus erfährt das Atom einen statistisch in beliebige Raumrichtungen verteilten Rückstoßimpuls durch die Emission. Dies führt während des Kühlens zu einem “random walk” im Impulsraum und damit zu einer Aufheizung der Teilchen. Im Gleichgewicht stellt sich eine von den Lichtfeldparametern abhängige Temperatur des atomaren Ensembles ein. Die so erreichbare tiefste Temperatur liegt bei etwa  $50\,\mu\text{K}$ .

Man muss die Gas-Atome nicht nur abkühlen, man muss auch verhindern, dass sie mit der warmen Umgebung in Kontakt kommen. Dies geschieht dadurch, dass man die Atome in einer *magnetooptischen Falle* (MOT: magneto optical trap) oder *Paul-Falle*<sup>15</sup> im Ultrahochvakuum einsperrt. Das Prinzip einer solchen Falle ist in Abb. 13.14 anhand eines eindimensionalen Modells dargestellt. Wir betrachten ein Zwei-Niveau-Atom mit einem Übergang von  $F_g = 0$  zu  $F_e = 1$  ( $\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J}$  ist der atomare Gesamtdrehimpuls) in einem linearen Magnetfeld  $B(x) = b \cdot x$ . Das Feld bewirkt eine Aufhebung der Entartung der magnetischen Unterzustände  $m_{F_e}$  des angeregten Niveaus. Die Energieaufspaltung (Zeeman-Aufspaltung) wird durch

Wellenstreuunglänge charakterisiert werden. Diese ist für Alkali-Atome typischerweise 1 bis 5 nm. Für  $\bar{R} \gg a$  werden Zweierstöße von Atomen, die für die Thermalisierung notwendig sind, wesentlich häufiger als Dreierstöße, die zu einer Clusterung führen. Die Theorie schwach wechselwirkender Bose-Gase sagt vorher, dass bei einer endlichen Wechselwirkung nur ein bestimmter Anteil der Gasatome kondensiert. Die Beimischung von anderen Konfigurationen zum Grundzustand wird “Quantenverarmung” (im Englischen “Quantum Depletion”) genannt. Die Theorie sagt für den Verarmungsanteil  $(8/3\sqrt{\pi})\sqrt{a^3/\bar{R}^3}$  voraus. Für Alkali-Atome mit  $a/\bar{R} \simeq 10^{-2}$  beträgt der Verarmungsanteil weniger als 1%.

<sup>14</sup>Für die Entwicklung der Laser-Kühltechnik erhielten im Jahr 1997 **S. Chu**, **C. Cohen-Tannoudji** und **W. D. Phillips** den Nobelpreis für Physik.



**Steven Chu**



**Claude Cohen-Tannoudji**



**William D. Phillips**

<sup>15</sup>**Wolfgang Paul**, Nobelpreis für Physik 1989.

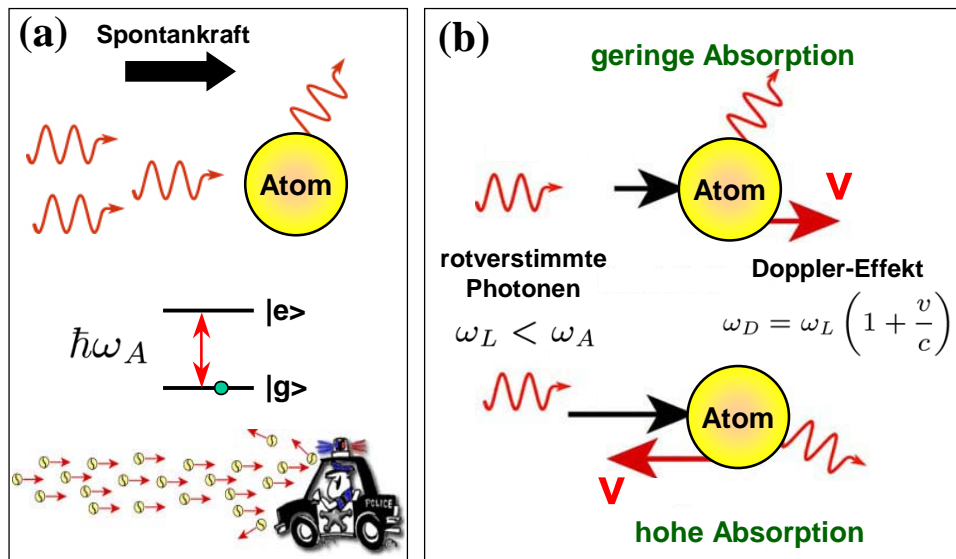


Abbildung 13.13: Prinzip der Laser-Kühlung: (a) Durch Resonanzabsorption eines Lichtquants der Energie  $\hbar\omega_A$  erfährt ein ruhendes Atom eine Kraft in Richtung des einfallenden Photons (Spontankraft). Da die Emission in eine beliebige Richtung erfolgt, erhält man eine Kraft in eine Vorzugsrichtung. (b) Ist das Laserlicht rotverstimmt, so sind nur die sich auf die Laserlichtquelle zubewegenden Atome aufgrund des Dopplereffekts in Resonanz und absorbieren das Laserlicht stark. Diese Atome werden aufgrund der Spontankraft abgebremst. Die sich von der Laserlichtquelle wegbewegenden Atome würden durch die Absorption des Laserlichts beschleunigt. Sie sind allerdings aufgrund der Dopplerverschiebung nicht in Resonanz und absorbieren deshalb das Laserlicht nur sehr schwach.

$$\Delta E(x) = g_e \mu_B m_{F_e} B(x) \quad (13.4.13)$$

gegeben, wobei  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton und  $g_e$  der g-Faktor ist. Zusätzlich werden zwei Laserstrahlen in entgegengesetzter Richtung mit orthogonaler zirkularer Polarisation eingestrahlt. Als Quantisierungsachse für die Polarisation dient dabei die  $x$ -Achse. Beide Laser sind gegenüber dem atomaren Übergang rotverstimmt, d.h. die Laserphotonenenergie  $\hbar\omega_l$  ist kleiner als die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand für  $B = 0$ .

Ein abseits des Fallenzentrums ( $B = 0$ ) ruhendes Atom absorbiert nun bevorzugt Photonen aus dem der Auslenkung  $x$  entgegengerichteten Laserstrahl, da nur für diesen die Resonanzbedingung und die Auswahlregeln für atomare Übergänge erfüllt ist, und nicht für den anderen Strahl. Dadurch erfährt das Atom an jeder Position in dieser Konfiguration eine auf das Fallenzentrum gerichtete Kraft. Die gesamte Kraft auf ein bewegtes Atom in der MOT erhalten wir durch die Addition der orts- und der bereits oben diskutierten geschwindigkeitsabhängigen Spontankräfte, die durch die beiden Laserstrahlen verursacht werden. Für einen dreidimensionalen Einschluss müssen wir dieselbe Anordnung für jede Raumrichtung verwenden.

### Verdampfungskühlung

Die durch die Laserkühlung erreichbaren Temperaturen reichen noch nicht aus, um eine Bose-Einstein Kondensation zu realisieren. Um nun die eingeschlossenen Atome noch weiter abzukühlen, greift man zur so genannten *Verdampfungskühlung*. Verdampfungskühlung bedeutet, dass die Atome oberhalb einer



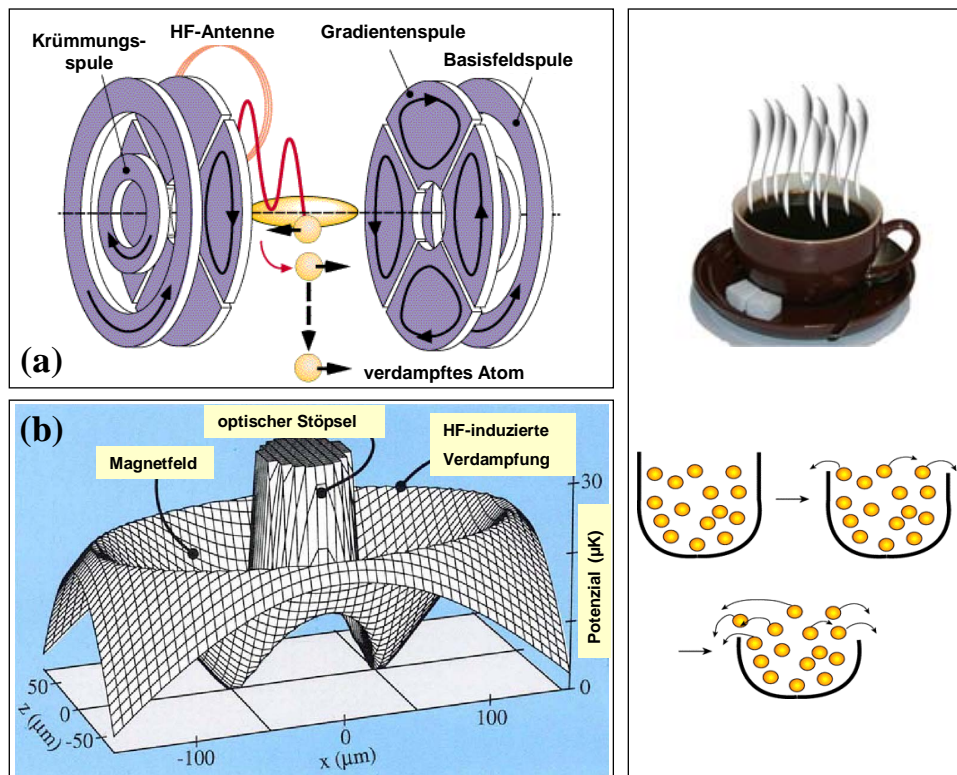


Abbildung 13.15: (a) Experimentelle Anordnung zur Verdampfungskühlung: eine kalte Wolke von Atomen ist in einer so genannten magnetischen Kleeblattfalle (die Gradientenspulen haben die Form eines vierblättrigen Kleeblatts) eingeschlossen und wird durch Verdampfungskühlung abgekühlt. Es werden die energiereichsten Atome durch Umdrehen ihrer Spinrichtung mittels Hochfrequenzstrahlung abgedampft (aus M.-O. Meves et al., Phys. Rev. Lett. **77**, 416 (1996)). (b) Schnitt durch das Potenzial einer magnetischen Falle. Die Potenziellspitze im Zentrum wird durch die optischen Dipolkraft eines blauverstimten Lasers erzeugt (optischer Propfen). Das Magnetfeld sorgt für die rücktreibende Kraft der Falle. Da der Feldgradient in  $z$ -Richtung doppelt so groß ist wie derjenige in  $x$ -Richtung, ist das resultierende Potenzial nicht rotationssymmetrisch und weist zwei Minima auf (aus W. Ketterle et al., Phys. Bl. **52**, 573 (1996)).

höchsten ist, werden vorzugsweise die kältesten Atome aus der Falle hinaus geworfen. Die Atomwolke heizt sich dadurch indirekt auf. Das Gleichgewicht zwischen Kühlen und Heizen bestimmt die tiefste Temperatur, die man theoretisch mit Verdampfungskühlung erreichen kann. Für Alkaliatome liegt diese Grenze im pK-Bereich, experimentell erreicht wurden allerdings nur etwa 100 nK. Solche tiefen Temperaturen lassen sich natürlich nur erreichen, wenn die Atome in einer Falle gespeichert werden, die sie völlig von der Außenwelt isoliert und die Atome nicht aufheizt, wie dies in einer MOT der Fall ist.

Die hohe Dichte, die zur Verdampfungskühlung nötig ist, lässt sich in einer magneto-optischen Falle nur erreichen, wenn die Magnetfeldgradienten sehr groß sind (die magnetische Kraft ist proportional zum Gradienten des Magnetfeldes). Den magnetostatischen Feldgleichungen zufolge erzielt man die stärksten Gradienten am Nulldurchgang des Magnetfeldes. Atome werden magnetisch aber nur dann gespeichert, wenn ihr magnetisches Moment antiparallel zum Magnetfeld ist. Hieraus ergibt sich ein Problem: In sehr kleinen Magnetfeldern in der Nähe des Nulldurchgangs verlieren die Atome ihre Orientierung. Nach der quantenmechanischen Unschärferelation brauchen sie eine gewisse Zeit, um den geringen Energieunterschied zwischen dem parallelen und dem antiparallelen Spinzustand zu spüren. Wenn die antiparallel polarisierten Atome durch einen Bereich kleiner Magnetfelder fliegen, richten sie mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ihr magnetisches Moment parallel zum Magnetfeld aus, und aus dem anziehenden magnetischen Potenzial wird ein abstoßendes. Bildlich gesprochen hat die Atomfalle am Nulldurchgang des Magnetfeldes ein kleines Loch – typischerweise von Mikrometergröße – und alle Atome, die das

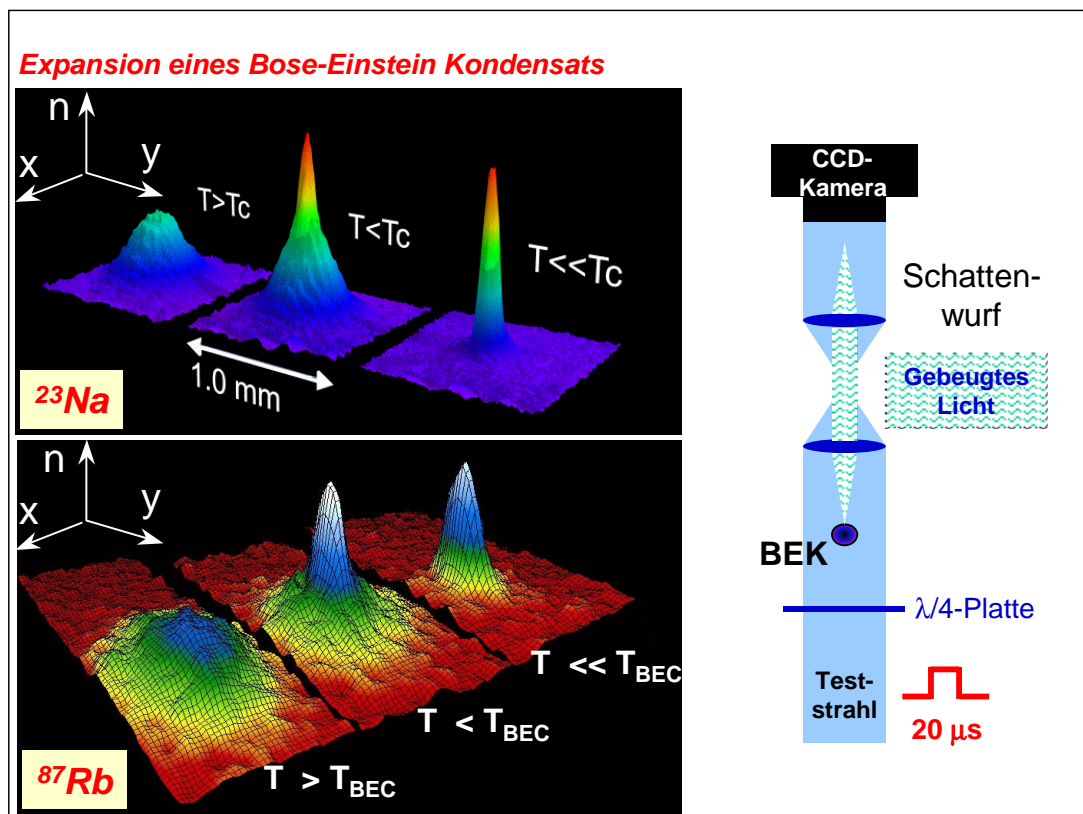


Abbildung 13.16: Geschwindigkeitsverteilungen von Natrium-Atomen (oben) und Rubidium-Atomen (unten) vor, während und nach der Bose-Einstein-Kondensation: Für Temperaturen oberhalb von einigen  $\mu\text{K}$  entspricht die Geschwindigkeitsverteilung annähernd der klassischen Maxwell-Boltzmann-Verteilung (links). Kühlt das Ensemble jedoch weiter ab, so bildet sich eine zweite Komponente der Geschwindigkeitsverteilung heraus (Mitte). Diese deutet auf einen wesentlich dichteren und kälteren Anteil der Atome hin. Dieser Phasenübergang ist die Bose-Einstein-Kondensation eines (fast) idealen Gases. Kühlt man weiter, so bildet sich der nicht-kondensierte Anteil (die "Normalkomponente") fast vollkommen zurück, und es verbleibt nur ein Kondensat von einigen  $10^5$  Atomen (rechts) (aus W. Ketterle et al., Phys. Bl. 52, 573 (1996) und M. H. Anderson et al., Science 269, 198 (1995)).

Loch treffen, gehen verloren. Die Lösung dieses Problems ist, das Loch mit einem "optischen Stöpsel" zu verschließen (siehe Abb. 13.15b). Hierfür wird ausgenutzt, dass Laserlicht mit etwas höherer Frequenz als der atomaren Resonanzfrequenz ("blauverstimmtes Laserlicht") auf Atome eine abstoßende Kraft ausübt.

### 13.4.4 Beobachtung der Bose-Einstein Kondensation

Um die Struktur sehr kleiner Atomwolken sichtbar zu machen, wird ein einfacher Trick angewendet: Man schaltet die Atomfalle aus, die Atomwolke dehnt sich ballistisch aus, und nach einer Flugzeit von wenigen Millisekunden beobachtet man dann den Schattenwurf der ausgedehnten Wolke. Dazu wird die Atomwolke mit resonantem Laserlicht beleuchtet und ihr Schattenbild mit Hilfe einer CCD-Kamera aufgenommen (siehe Abb. 13.16). Das räumliche Bild spiegelt jetzt die ursprüngliche Geschwindigkeitsverteilung wieder. Da sich in einem harmonischen Potential die Orts- und Geschwindigkeitsverteilungen nur um einen Skalierungsfaktor unterscheiden, kann aus den Flugzeitbildern dieselbe Information wie aus direkten räumlichen Bildern entnommen werden<sup>16</sup> In einem Kastenpotenzial hat der Grundzustand

<sup>16</sup>Die Flugzeittechnik dient somit im Wesentlichen als Vergrößerungstechnik.

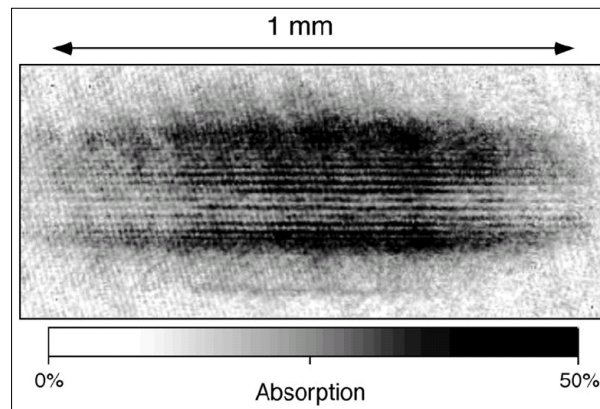


Abbildung 13.17: Interferenzmuster von zwei expandierenden Kondensaten zum Nachweis der Kohärenz der Bose-Einstein Kondensate. Das Absorptionsbild wurde 40 ms nach Freisetzung der beiden Kondensate aus einem Doppelmuldenpotenzial aufgenommen. Die Interferenzstreifen haben einen Abstand von  $15\,\mu\text{m}$ . Dies entspricht einer riesigen Wellenlänge für eine Materiewelle. Bei Raumtemperatur würde die Materiewelle der Atome nur  $0.5\,\text{\AA}$  betragen, also weniger als die Größe der Atome (aus M. R. Andrews et al., *Science* **275**, 637 (1997)).

dieselbe Ausdehnung wie die angeregten Zustände - die BEK ist in diesem Fall eine Kondensation im Impulsraum. In einem harmonischen Potenzial ist das Kondensationsphänomen sowohl im Impulsraum als auch im Ortsraum beobachtbar.

Die mit der eben beschriebenen Technik aufgenommenen Bilder zeigen bei der erwarteten Bose-Einstein Kondensationstemperatur das plötzliche Auftreten einer Wolke, die aus zwei Anteilen bestand, einer diffusen Komponente (dem normalen Anteil) und einem dichten Kern (dem Kondensat). Die plötzlich auftretende Reduzierung der Geschwindigkeit der ballistischen Expansion wurde als Kondensation im Impulsraum bezeichnet. Man muss sich aber klar machen, dass die BEK eine Kondensation in den niedrigsten Energiezustand ist. In einem inhomogenen Einschlusspotenzial hat dieser niedrigste Energiezustand allerdings wiederum die kleinste räumliche Dimension. Eine Kondensation in diesen Zustand resultiert daher in der Ausbildung eines dichten Kerns von Bose kondensierten Atomen innerhalb einer thermischen Atomwolke. Formal lässt sich die BEK mit der Tröpfchenbildung im gesättigten Dampf vergleichen.

### 13.4.5 Atomlaser und Kohärenz

In einem idealen Bose-Gas besetzen die kondensierten Atome alle denselben Einteilchen-Grundzustand. Aus diesem Grund können Bose-Einstein Kondensate als Quellen für kohärente Atomstrahlen, die wir Atomlaser nennen wollen, dienen. Wenn die Atome des Kondensats alle denselben Grundzustand besetzen, so besitzen sie alle dieselbe Energie bzw. de Broglie Wellenlänge. Aufgrund des starken Überlapps der einzelnen Wellenpakete ist es ferner zu erwarten, dass die einzelnen Wellenpakete phasenkohärent sind. Diese Kohärenz des Kondensats wurde in der Tat im Jahr 1997 experimentell nachgewiesen.<sup>17</sup> Hierzu ließ man zwei Kondensate aus einer Doppelmuldenfalle expandieren, so dass sich diese gegenseitig überlagern konnten. Man beobachtete dann im Überlappgebiet ein deutliches Interferenzmuster (siehe Abb. 13.17). Aus dem Abstand der Interferenzstreifen kann direkt die de Broglie Wellenlänge der Atome abgelesen werden.

<sup>17</sup>M. R. Andrews et al., *Science* **275**, 637 (1997),  
D. S. Hall et al., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1543 (1998),  
B. P. Anderson et al., *Science* **282**, 1686 (1998).

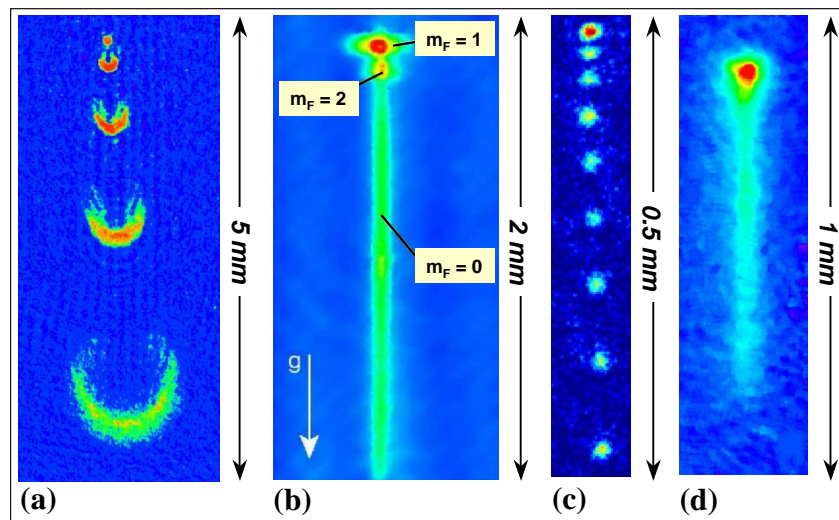


Abbildung 13.18: Verschieden Atomlasertypen: (a) der MIT Atomlaser benutzt einen Hochfrequenzpuls zum Auskoppeln der Atome aus der MOT, (b) der Atomlaser des Max-Planck Instituts für Quantenoptik in Garching benutzt kontinuierliche Hochfrequenzstrahlung zum Auskoppeln und erzielt dadurch einen cw-Laser, (c) der Laser der Arbeitsgruppe an der Yale University erzielt einen gepulsten Atomlaser durch Mode-locking, (d) die Arbeitsgruppe am NIST in Boulder realisierte ein gerichtetes Auskoppeln durch einen Zwei-Photonen Raman-Übergang. Alle Bilder sind Absorptionsspektroskopie-Bilder des Kondensats und des ausgekoppelten Atomstrahls (aus Wolfgang Ketterle, Physics Today (1999)).

Bis heute wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen unterschiedliche Atomlaser realisiert (siehe Abb. 13.18). Der Verstärkungsmechanismus in einem Atomlaser ist ähnlich zu dem eines optischen Lasers: bosonische Stimulation durch die kohärente Materiewelle. Die Rolle des Lasermediums beim optischen Laser übernimmt beim Atomlaser das Bose-Einstein Kondensat, die Rolle der Laserresonators die Atomfalle, die Funktion des Auskoppelfensters z.B. ein Hochfrequenzpuls und die Rolle des optischen Pumpsystems die Nachfüllung der Atomfalle.

## Zusammenfassung

- Die mittlere Besetzungszahl eines Einteilchenzustandes  $k$  in einem System aus  $N$  wechselwirkungsfreien Teilchen ist

$$\langle n_k \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_k} .$$

Dabei ist  $Z = \sum \exp[-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)]$  die Zustandssumme des Systems und es gilt die Normierung  $\sum_k \langle n_k \rangle = N$ .

- Die Summation in der Zustandssumme erstreckt sich über alle Vielteilchenzustände des Systems, die mit der Normierung auf die Gesamtteilchenzahl verträglich sind. Diese zugelassenen Vielteilchenzustände lassen sich je nach Art der Teilchen und der Besetzbarkeit der Einteilchenzustände durch verschiedene Abzählmethoden ermitteln:
  - Abzählmethode nach Maxwell-Boltzmann für unterscheidbare Teilchen (klassische Teilchen)
  - Abzählmethode nach Bose-Einstein bei beliebiger Besetzbarkeit mit ununterscheidbaren (Quanten-) Teilchen (Bosonen)
  - Abzählmethode nach Fermi-Dirac bei nur einfacher Besetzbarkeit mit ununterscheidbaren Teilchen (Fermionen)
- Für klassische Teilchen, Bosonen und Fermionen ergeben sich folgende mittlere Besetzungszahlen:

$$\langle n_k \rangle = N \frac{e^{-\epsilon_k/k_B T}}{\sum_k e^{-\epsilon_k/k_B T}} \quad \text{Maxwell-Boltzmann-Verteilung}$$

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/k_B T} - 1} \quad \text{Bose-Einstein-Verteilung}$$

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/k_B T} + 1} . \quad \text{Fermi-Dirac-Verteilung}$$

- Die Zustandsdichte eines idealen Gases beträgt

$$D(\epsilon) d\epsilon = \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\epsilon} d\epsilon .$$

- Für ein mit den Wänden wechselwirkendes Photonengas gilt die Abzählmethode nach Bose-Einstein unter der Nebenbedingung, dass die Photonenzahl nicht fest ist. In diesem Fall ergibt sich für die mittlere Besetzungszahl die Plancksche Verteilung

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\epsilon_k/k_B T} - 1} . \quad \text{Planck-Verteilung}$$

Aus dieser Verteilung folgt für die Frequenzverteilung der mittleren Energie

$$u(\omega, T) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}, \quad \text{Plancksches Strahlungsgesetz}$$

sowie für die über alle Frequenzen integrierte Gesamtenergiedichte

$$U(T) = \int_0^\infty u(\omega, T) d\omega = \frac{\pi^2}{15} \frac{k_B^4}{(c\hbar)^3} T^4. \quad \text{Stefan-Boltzmann-Gesetz}$$

- Für Leitungselektronen in einem Metall gilt die Fermi-Dirac-Verteilung. Der Fermi-Wellenvektor und die Fermi-Energie werden durch die Dichte  $N/V$  der Leitungselektronen bestimmt

$$k_F = \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} \quad \text{Fermi-Wellenvektor}$$

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad \text{Fermi-Energie}$$

- Ein Gas wechselwirkungsfreier Bosonen kondensiert unterhalb der Temperatur

$$T_{\text{BEC}} = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left( \frac{N}{2.612 \cdot V} \right)^{2/3} \quad \text{Temperatur der Bose-Einstein Kondensation}$$

in ein Bose-Einstein Kondensat. Diese Bedingung ist äquivalent zu

$$2.612 \left( \frac{V}{N} \right) = 2.612 \bar{R}^3 = \lambda_{\text{dB}}^3 = \left( \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}} \right)^3.$$

das heißt, dass die de Broglie Wellenlänge  $\lambda_{\text{dB}}$  der bosonischen Atome etwa gleich ihrem mittleren Abstand  $\bar{R}$  wird.

- Zur Herstellung eines Bose-Einstein Kondensats benötigt man Laser- und Verdampfungskühlung der Gasatome sowie den Einschluss des Gases in einer magnetooptischen Fall.