

Woche 11

13.5 Photonen und Phononen

Teilchen mit linearem Dispersionsgesetz:

$$E = c|\mathbf{p}|,$$

c - Ausbreitungsgeschwindigkeit (Licht- oder Schallgeschwindigkeit).

13.5.1 Photonen

Quantisierung der Eigenschwingungen des elektromagnetischen Feldes eines Hohlraumresonators. $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, mit

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L_\alpha} m, \quad \alpha = x, y, \text{ oder } z, \quad m = 1, 2, \dots$$

Die Energie jeder Schwingungsmode ist:

$$\epsilon_n(\mathbf{k}) = \hbar c k \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

(n - Anzahl der Photonen in Mode $\mathbf{k}$).

Erklärung: Das Feld oder die Potentiale gehorchen der Wellengleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = c^2 \Delta \psi.$$

In k -Darstellung $\psi(\mathbf{r}, t) \rightarrow \psi_{\mathbf{k}}(t)e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$. Die Gleichung für die Amplitude $\psi_{\mathbf{k}}(t)$ der Mode $\mathbf{k}$,

$$\frac{d^2}{dt^2} \psi_{\mathbf{k}}(t) = -k^2 c^2 \psi_{\mathbf{k}}(t),$$

ist die Gleichung für einen harmonischen Oszillator, und kann gleichermassen quantisiert werden.

Das System nicht wechselwirkender Photonen kann als ideales Bose-Gas betrachtet werden. Jeder Zustand ist zweifach entartet: Die 2 möglichen Spineinstellungen entsprechen links- oder rechts- zirkularpolarisierten elektromagnetischen Wellen mit vorgegebenen $\mathbf{k}$.

- **Wichtig:** Das Gleichgewicht zwischen dem Photonengas und dem Wärmebad (Körper mit dem Hohlraum) entsteht durch Emission und Absorption der Photonen. Die Gesamtzahl der Photonen N ist daher *keine* Erhaltungsgrösse. Im GG stellt sich N derart ein, dass die Freie Energie F bei vorgegebenen T und V minimal wird, d.h. $(\partial F/\partial N)_{T,V} = 0$ und $N = N(T, V)$. Da $(\partial F/\partial N)_{T,V} = \mu$, haben wir stets $\mu = 0$ und $\sigma = \exp(\mu/kT) = 1$ und damit starke Entartung.
- **Bemerkung:** Trotzdem findet keine Bose-Einstein Kondensation wegen des linearen Dispersionsgesetzes statt: Andere Form der Zustandsdichte $D(p)$!

Betrachten wir einen kubischen Hohlraum mit Abmessungen $L \times L \times L$. In diesem Fall haben wir eine mögliche Mode pro Volumen $(\Delta k)^3 = 8\pi^3/V$ des k -Raumes. Die Anzahl der Zustände mit Wellenvektoren von 0 bis k ist dann

$$N(k) = 2 \frac{4}{3} \pi k^3 / (\Delta k)^3 = \frac{k^3}{3\pi^2} V.$$

Die Zustandsdichte lautet

$$D(k) = \frac{d}{dk} N(k) = \frac{k^2}{\pi^2} V.$$

Im folgenden ist es bequemer die Dichten im Frequenz- oder im Energiebereich zu haben. Da $\epsilon = h\nu = \hbar k = \hbar k/2\pi$ bekommen wir

$$D(\nu) = D(k(\nu)) \frac{dk}{d\nu} = \frac{8\pi k^2}{c^3} V$$

und

$$D(\epsilon) = \frac{8\pi k^2}{h^3 c^3} V.$$

13.5.2 Das Planck'sche Strahlungsgesetz

Sei N_i die mittlere Anzahl der Photonen der Schwingungsmode i . Anhand der Boseverteilung

$$N_i = \frac{1}{e^{\epsilon_i/kT} - 1}.$$

Gesamtzahl der Photonen $N = \sum_i N_i$. Nach dem Kontinuumübergang erhält man

$$N = \int_0^\infty N(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon = \frac{8\pi V}{h^3} \int_0^\infty \frac{dp p^2}{e^{\epsilon(p)/kT} - 1} = \frac{8\pi V}{h^3 c^3} \int_0^\infty \frac{d\epsilon \epsilon^2}{e^{\epsilon/kT} - 1},$$

oder, als Funktion der Frequenz,

$$N = \frac{8\pi V}{c^3} \int_0^\infty \frac{d\nu \nu^2}{e^{h\nu/kT} - 1}.$$

Die Energie des Photonengases (ohne Nullpunktenergie) $E = \sum_i \epsilon_i N_i$. In kontinuierlicher Darstellung

$$E = \int_0^\infty h\nu N(\nu) D(\nu) d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \int_0^\infty \frac{h\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}.$$

Definition:

$$E = V \int_0^\infty u(\nu, T) d\nu$$

mit $u(\nu, T)$ – Energiedichte pro Frequenzeinheit:

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

(PLANCK'sches Strahlungsgesetz).

Die gesamte Energiedichte ergibt sich als

$$u(T) = \int_0^\infty u(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3} T^4.$$

Mit dem Variablenwechsel $\xi = h\nu/kT$ und der Definition der Riemann'schen ζ -Funktion

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

erhält man

$$u(T) = \frac{8\pi k^4}{c^3 h^3} T^4 3! \zeta(4) = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3} T^4$$

(da $\zeta(4) = \pi^4/90$ ist).

Die Energie, die durch ein kleines Loch pro Zeiteinheit ausgestrahlt wird, ist proportional zu $u(T)$. Daher folgt für die Intensität der Strahlung

$$I = \sigma_{SB} T^4,$$

das STEFAN-BOLTZMANN-Gesetz, mit

$$\sigma_{SB} = \frac{1}{4\pi} \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3} = \frac{2\pi^4 k^4}{15c^3 h^3} \approx 5.7 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}.$$

Sei nun $u(\lambda, T)$ die Energiedichte der Strahlung pro Wellenlängeneinheit,

$$u(\lambda, T) = u(\nu(\lambda), T) \frac{d\nu}{d\lambda} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda kT} - 1)}.$$

$u(\lambda, T)$ hat ihr Maximum bei der Wellenlänge $\lambda_{\max}$ das durch das WIE-
NER'sches Verschiebungsgesetz gegeben ist:

$$\lambda_{\max} T = \frac{1}{4.965\dots} \frac{hc}{k}$$

(hier ist 4.965... eine Wurzel der transzendenten Gleichung $xe^x = 5(e^x - 1)$).
Das Maximum der Strahlung verschiebt sich bei höheren Temperaturen zu
kürzeren Wellenlängen.

13.5.3 Zustandsgleichung des Photonengases

Bose-Gas mit $\mu = 0 \Rightarrow$

$$pV = -\Omega = kT \ln Z = -kT \sum_i \ln(1 - e^{-\epsilon_i/kT}).$$

Der Kontinuumsübergang ergibt

$$pV = -kT \frac{8\pi V}{c^3} \int_0^\infty \nu^2 \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) d\nu.$$

Nach der partiellen Integration erhält man:

$$pV = \frac{8\pi hV}{3c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \equiv \frac{E}{3}.$$

Bemerkung 1: Die beiden Teile der Gleichung sind proportional zu V , daher
hängt der Druck $p = u(T)$ nur von der Temperatur und nicht vom Volumen
ab.

Bemerkung 2: Vgl.: für Bose-Gas aus massiven Teilchen hat man $pV =$
 $2E/3$. Das Vorfaktor vor E hängt unmittelbar mit der Form des Dispersi-
onsgesetzes $\epsilon \propto p$ bzw. $\epsilon \propto p^2$ zusammen.

13.5.4 Phononen: Das Debye-Modell

Das Modell von EINSTEIN zur spezifischen Wärme der Festkörper hat zu zu kleinen Werten von C_V bei tiefen Temperaturen geführt. Nach DEBYE soll man das Bose-Gas der Phononen (quantisierte Schallwellen) in Festkörpern als das eigentliche dafür verantwortliche System betrachten. Es gibt daher nicht die einheitliche Schwingungsfrequenz ν , sondern einen Satz von Schwingungsfrequenzen ν_i (Eigenfrequenzen der möglichen Schwingungsmoden des Systems aus N wechselwirkenden Atome). Man fängt an mit einem Modell des harmonischen Kristalls, und geht (durch Einführung der Normalkoordinaten) zu normalen Schwingungsmoden über. Da es insgesamt $3N$ Freiheitsgrade gibt, gibt es genau $3N$ solcher Moden die durch Frequenzen ν_i charakterisiert sind. Jede solche Mode kann als unabhängiges harmonisches Oszillator betrachtet werden. Für jeden solchen Oszillator gilt:

$$\epsilon_i = h\nu_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right).$$

In bekannter Weise folgt:

$$Z = \exp \left(- \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{2kT} \right) \prod_{i=1}^{3N} \frac{1}{1 - e^{h\nu_i/kT}}$$

(der erste Multiplikator entspricht den Nullpunktenergien der Oszillatoren). Daher gilt:

$$F = -kT \ln Z = \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{2} + kT \sum_{i=1}^{3N} \ln (1 - e^{h\nu_i/kT})$$

und

$$E = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{2} + \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{e^{h\nu_i/kT} - 1}.$$

Übergang zum Kontinuum: Anregungen sind quantisierte Wellen mit linearem Dispersionsgesetz und dem Wellenvektor $k = 2\pi\nu/c_S$ (c_S - Schallgeschwindigkeit in entsprechender Richtung).

Im Gegensatz zu Photonen, gibt es hier 3 mögliche Polarisationsrichtungen (2 transversale und 1 longitudinale Welle). Einfachheitshalber nehmen wir die Schallgeschwindigkeit in alle diese Richtungen als gleich an. Somit ist die Zustandsdichte der Phononen

$$D(\nu) = 3 \frac{4\pi V}{c_S^3} \nu^2.$$

Man beachte dass die Anzahl aller Oszillatoren $3N$ ist. Es existiert deswegen eine maximale Frequenz der Schwingungen ν_D (die DEBYE-Frequenz), so dass

$$3N = \int_0^{\nu_D} D(\nu) d\nu.$$

Diese ist dann:

$$\nu_D = \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3} c_S.$$

Damit ist die innere Energie

$$E = E_0 + \frac{12\pi V}{c_S^3} \int_0^{\nu_D} \frac{h\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}.$$

Unter Einführung der DEBYE-Temperatur $\Theta_D = h\nu_D/k$ erhält man:

$$E = E_0 + 3NkT \cdot 3 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \equiv E_0 + 3nkT \mathcal{D} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right),$$

mit der DEBYE-Funktion

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

Das Grenzwertverhalten der Debye-Fkt.

$$\mathcal{D}(y) \simeq \begin{cases} \frac{\pi^4}{5y^3} & \text{für } y \gg 1 \\ 1 & \text{für } y \ll 1 \end{cases}$$

gibt Aufschlüsse über das thermodynamische Verhalten des Debye-Modells:

$$E \simeq \begin{cases} E_0 + \frac{3\pi^4}{5} Nk \frac{T^4}{\Theta_D^3} & \text{für } T \ll \Theta_D \\ 3NkT & \text{für } T \gg \Theta_D \end{cases}$$

und, entsprechend,

$$C_V \simeq \begin{cases} \frac{12\pi^4}{5} Nk \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 & \text{für } T \ll \Theta_D \quad (3. \text{ Hauptsatz!}) \\ 3Nk & \text{für } T \gg \Theta_D \quad (\text{Dulong - Petit}). \end{cases}$$