4.4 Gleichgewichtsstatistik: Das ideale Fermigas

bisher: Nichtgleichgewichtszustände, Zeitentwicklung des statist. Op. $\hat{\varrho}$ durch Liouville-von Neumann-Gl.

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}\hat{\varrho} = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H},\hat{\varrho}]}$$

jetzt: <u>thermodyn. Gleichgewicht</u> (zeitunabh.)
geg. durch Jaynes'sches Prinzip der vorurteilsfreien Schätzung:
<u>Minimum der Shannon-Information</u>
$I(\hat{\varrho}) = \mathrm{tr}(\hat{\varrho}\ln\hat{\varrho})$ unter Nebenbed.

$$\left.\begin{array}{ll} \mathrm{tr}\,\hat{\varrho} = 1 \quad (\text{Normierung}) & \Rightarrow \Psi \\ \mathrm{tr}(\hat{\varrho}\hat{M}^\nu) = \langle M^\nu\rangle \quad (\text{Makroobs.}) & \Rightarrow \lambda_\nu \end{array}\right\}\ \text{Lagrange-Parameter}$$

$$\Rightarrow \hat{\varrho} = e^{\Psi - \lambda_\nu \hat{M}^\nu} = Z^{-1} e^{-\lambda_\nu \hat{M}^\nu}$$

(Zustandssumme $Z \equiv e^{-\Psi} \overset{!}{=} \mathrm{tr}\, e^{-\lambda_\nu \hat{M}^\nu}$)

z.B. kanon. statist. Op. $\hat{\varrho} = Z^{-1} e^{-\beta\hat{H}}$

großkanon. statist. Op. $\hat{\varrho} = \Xi^{-1} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}$

<u>Ideales Gas</u> (WW-freie, identische Fermionen):

$$\hat{H} = \sum_k E_k a_k^+ a_k = \sum_k E_k \hat{N}_k \qquad N_k = 0,1 \text{ Besetz.zahl}$$

E_k: Einteilchenenergie

Wahrscheinl., das System im Vielteilchenzustand $|\alpha\rangle$ zu finden:

$$P_\alpha = \langle\alpha|\hat{\varrho}|\alpha\rangle = \Xi^{-1} \exp\left\{-\beta \sum_{j=1}^{\ell} (E_j - \mu) N_j\right\}$$

großkanon. Zustandssumme

$$\Xi = \sum_{N_1 \dots N_\ell} \exp\left\{-\beta \sum_{j=1}^{\ell} (E_j - \mu) N_j\right\}$$

$$= \prod_{j=1}^{\ell} \left[\sum_{N_j} \exp -\beta (E_j - \mu) N_j\right]$$

Fermionen

$$= \prod_{j=1}^{\ell} \left[\sum_{N_j=0}^{1} t_j^{N_j}\right] \quad \text{mit } t_j := \exp\beta(\mu - E_j)$$

$$= \prod_{j=1}^{\ell} [1 + t_j] = \prod_{j=1}^{\ell} \Xi_j$$

$$\rightarrow P(N_1, \dots, N_\ell) = \prod_{j=1}^{\ell} \frac{t_j^{N_j}}{1+t_j} = \prod_{j=1}^{\ell} p(N_j) \quad \text{separiert!}$$

W., das System mit der Besetzung $N_1, N_2, \dots$ zu finden

<u>Mittlere Besetzungszahl</u> im 1-Teilchen-Zustand E_j:

Aus $p(N_j) = \exp(\Psi_j - \beta E_j - \alpha N_j)$, $\Psi_j = -\ln \Xi_j = -\ln(1+t_j)$ folgt:

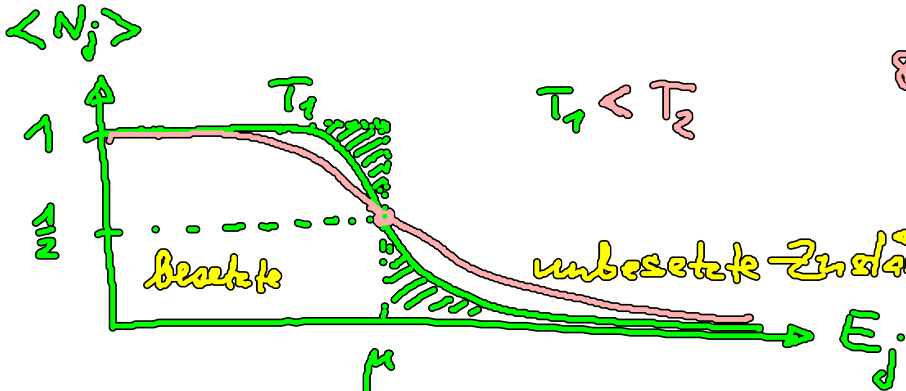
$$\langle N_j \rangle = \frac{\partial \Psi_j}{\partial \alpha} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi_j = \frac{t_j}{1+t_j} = \frac{1}{t_j^{-1}+1}$$

$$\boxed{\langle N_j \rangle = \frac{1}{\exp\left[\frac{E_j-\mu}{kT}\right]+1}}$$ **Fermi-Verteilung**

(folgt auch explizit aus $\langle N_j \rangle = \sum_{N_1=0}^{1} \sum_{N_2=0}^{1} \cdots \left\{ N_j \frac{t_1^{N_1}}{1+t_1} \cdots \frac{t_j^{N_j}}{1+t_j} \cdots \right\}$

$$= \sum_{N_j=0}^{1} N_j \frac{t_j^{N_j}}{1+t_j} = \frac{0 + 1\cdot t_j}{1+t_j}$$

oder speziell wegen $N_j = 0, 1$ aus $\underbrace{\langle N_j \rangle = p(N_j = 1)}_{\text{gilt nicht für Bose!}} = \frac{t_j}{1+t_j}$.



$T \to 0$: $\langle N_j \rangle \to \Theta(\mu - E_j)$ Stufenfkt.

(Quantenlimes)

$T > 0$: „Aufweichungszone" bei $E_j \approx \mu$ der Breite $\approx kT$

$E_j - \mu \gg kT$ (hohe Energie) : $\langle N_j \rangle \approx \exp\left[-\frac{E_j-\mu}{kT}\right]$

klass. Grenzfall

(Maxwell-Boltzmann-Verteil.)

gesamte mittlere Teilchenzahl $\bar{N} = \sum_{j=1} \langle N_j \rangle$

Anwendung auf Halbleiter : $\mu = E_F$ Fermi-Niveau

Bestimmung des Fermi-Niveaus aus der Ladungsneutralität, z.B. $\underset{\text{El. dichte}}{n} = \underset{\text{Lochdichte}}{p}$ (intrinsisch) $\Rightarrow E_F$

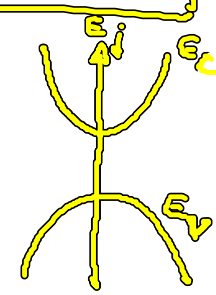
Verallgemeinerung auf Quasi-Gleichgewicht

(d.h. Elektronen im Leitungsband untereinander im thermodyn. Gleichgewicht, aber nicht mit den Löchern im Valenzband u. ggf. weiteren Lad.träger-Ensemblen)

$\Longrightarrow$ quasi-Fermi-Niveau der Elektronen F_n
quasi-Fermi-Niveau der Löcher F_p $\qquad \boxed{F_n \neq F_p}$

F_n bestimmt durch n : $\quad n = \frac{1}{V}\sum_{j=1}^{\ell} \frac{1}{\exp\frac{E_j - F_n}{kT} + 1}$

F_p bestimmt durch p : $\quad p = \frac{1}{V}\sum_{j=1}^{\ell} \frac{1}{\exp\frac{F_p - E_j}{kT} + 1}$



Thermische Zustandsgl.

$$pV = kT \ln \Xi = kT \sum_{j=1}^{\ell} \ln \Xi_j$$

$$= kT \sum_{j=1}^{\ell} \ln \left[1 + \exp \beta(\mu - E_j)\right]$$

Energie u. Zustandsdichte freier Teilchen

Energie-Eigenwerte $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ $\qquad \underline{k}$ Wellenvektor

System sei in Würfel $V = L^3$ eingeschlossen.

Zykl. Randbedingungen (Born-v. Karman):

$$\psi_j(\underline{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}} \qquad k_\alpha L = 2\pi n_\alpha \,, \quad n_\alpha = \pm 1, \pm 2, \ldots \quad (\alpha = 1,2,3)$$

1 Zustand im $\underline{k}$-Raum beansprucht das "Volumen"

$$(\Delta k)^3 = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{(2\pi)^3}{V} \qquad \text{(ohne Spin !)}$$

Im thermodyn. Limes (großes V):

Übergang zum Quasikontinuum $\sum_j \longrightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k$

$$\boxed{\sum_j \longrightarrow \frac{V}{h^3} \int d^3p} \qquad \text{mit } \underline{p} = \hbar \underline{k}$$

<u>Spinentartung</u> (Spin $\hbar S$) : $(2S+1)$-fach

Kugelsymm. Integrand:

$$\sum_j \longrightarrow (2S+1) \frac{V}{h^3} \int_0^\infty 4\pi p^2 \, dp$$

großkanon. Zustandssumme:

$$\ln \Xi = \sum_j \ln\left[1 + \zeta e^{-\beta E_j}\right] \qquad (\zeta = e^{\beta\mu} \text{ Fugazität})$$

$$\approx (2S+1) \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty dp\, p^2 \ln\left[1 + \zeta e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}\right]$$

part. Int.

$$= (2S+1) \frac{4\pi V}{h^3} \left\{ \underbrace{\frac{p^3}{3} \ln\left[1 + \zeta e^{-\beta\frac{p^2}{2m}}\right]_0^\infty}_{0} - \int_0^\infty dp \frac{p^3}{3} \frac{-\frac{\beta p}{m} \zeta e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}}{1 + \zeta e^{-\beta\frac{p^2}{2m}}} \right\}$$

$$= \frac{2}{3} (2S+1) \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty dp\, p^2 \frac{\frac{\beta p^2}{2m}}{\frac{1}{\zeta} \exp\left\{\frac{\beta p^2}{2m}\right\} + 1}$$

$$= \frac{2}{3}\beta(2S+1)\frac{4\pi V}{h^3}\int_0^\infty dp\, p^2 \underbrace{\langle N(p)\rangle}_{\text{Fermi-Vert.}} E(p)$$

diskret

$$= \frac{2}{3}\beta \sum_j \langle N_j \rangle E_j$$

$$= \frac{2}{3}\beta\, U \qquad \text{innere Energie } U$$

$$\Longrightarrow \boxed{pV = kT \ln \Xi = \frac{2}{3}U}$$

(i) gilt auch für klass. ideales Gas!

$$\left.\begin{aligned} pV &= \bar{N}kT \\ U &= \frac{3}{2}\bar{N}kT \end{aligned}\right\} pV = \frac{2}{3}U$$

(ii) gilt auch für Bose-Gas (s. später)

also unabh. von der speziellen Statistik!