29. Stimulerad och spontan emission

[Tydligen ur Alonso-Finn III sid 532]

Vi betraktar nu ett system av atomer med två energinivåer E_1 och E_2 ($> E_1$) och ett omgivande fotonsystem med energin $\hbar\omega = h\nu = E_2 - E_1$.

Antalet atomer i grundtillståndet är N_1 och antalet atomer i det exciterade tillståndet är N_2:

E_2 ———————— N_2

E_1 ———————— N_1

Atomerna i tillståndet E_2 deexciteras med tiden om tillståndet inte är fullständigt stabilt. Beteckna sannolikheten per tidsenhet för att en atom i E_2 deexciteras spontant A_{21}.

Då gäller naturligtvis

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 \tag{1}$$

Närvaron av ett fotonfält med energin $= E_2 - E_1$ gör det möjligt för atomer i grundtillståndet att exciteras till E_2. Det är naturligt att anta att excitationssannolikheten per tidsenhet är proportionell mot antalet fotoner med frekvensen ν:

$$\text{antalet excitationer/tidsenhet} = b_{12}\mathrm{E}(\nu)N_1 \tag{2}$$

Funktionen $\mathrm{E}(\nu)$ betecknar energidensiteten av tillstånd med frekvensen ν (så för att vara exakt ger ekvationen ovan energin $\times$ excitationssannolikhet).

Excitationssannolikheten per tidsenhet är då

$$B_{12} = \int d\nu b_{12}\mathrm{E}(\nu) \tag{3}$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -b_{12}\mathrm{E}(\nu)N_1 \tag{4}$$

Dessutom kan det närvarande fotonsystemet stimulera de-excitation av elektroner i E_2 (en foton absorberas, två emitteras). Sannolikheten per tidsenhet för stimulerad emission är då naturligt av formen

$$B_{12} = \int d\nu b_{21}\mathrm{E}(\nu). \tag{5}$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -b_{21}\mathrm{E}(\nu)N_2 \tag{6}$$

De fullständiga dynamiska ekvationerna är

$$\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = -b_{12}\mathrm{E}(\nu)N_1 + A_{21}N_2 \\ \frac{dN_2}{dt} = \underbrace{b_{12}\mathrm{E}(\nu)N_1}_{\text{absorption}} - [\underbrace{A_{21}N_2}_{\text{spontan em.}} + \underbrace{b_{21}\mathrm{E}(\nu)N_2}_{\text{stimulerad em.}}] \end{cases} \tag{7}$$

I jämvikt gäller

$$\frac{dN_2}{dt} = 0 \tag{8}$$

så

$$b_{12}\mathrm{E}(\nu)N_1 = [A_{21} + b_{21}\mathrm{E}(\nu)]N_2 \tag{9}$$

Om man vidare antar att nivåerna fylls med termisk excitation enligt vanlig Boltzmannstatistik gäller

$$N_1 \sim e^{-E_1/k_B T} \tag{10}$$

$$N_2 \sim e^{-E_2/k_B T} \tag{11}$$

och därmed

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{(E_2-E_1)/k_B T} = e^{h\nu/k_B T} \tag{12}$$

Genom att sätta in detta i ekv. 9 fås

$$b_{12}\mathrm{E}(\nu)e^{h\nu/k_B T} = A_{21} + b_{21}\mathrm{E}(\nu) \tag{13}$$

Vi löser nu ut $\mathrm{E}(\nu)$ ur detta:

$$\left(b_{12}e^{h\nu/k_B T} - b_{21}\right)\mathrm{E}(\nu) = A_{21} \tag{14}$$

$$b_{12}\left(e^{h\nu/k_B T} - b_{21}/b_{12}\right)\mathrm{E}(\nu) = A_{21} \tag{15}$$

$$\Longrightarrow \mathrm{E}(\nu) = \frac{A_{12}/b_{12}}{e^{h\nu/k_B T} - b_{21}/b_{12}}; \tag{16}$$

Men vi vet från förra kapitlet att för fotongasen gäller också

$$\mathrm{E}(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{e^{h\nu/k_BT} - 1} \tag{17}$$

För att dessa två ekvationer skulle vara konsistenta med varann krävs det uppenbart att

$$\frac{A_{21}}{b_{12}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \quad \& \quad \boxed{b_{21} = b_{12}} \tag{18}$$

Från den spontana emissionssannolikheten A_{21} kan alltså de stimulerade emissionssannolikheterna b_{21}, b_{12} beräknas! (Einstein, 1917):

$A_{21} =$ spontan emissionssannolikhet

$b_{12}\mathrm{E}(\nu) = b_{21}\mathrm{E}(\nu) =$ stimulerad emissionssannolikhet

Från ekvation 16 erhåller man dessutom också direkt

$$\frac{A_{21}}{b_{12\mathrm{E}}(\nu)} = e^{h\nu/k_BT} - 1 \approx e^{h\nu/k_BT}, \quad \text{om } h\nu >> k_BT \tag{19}$$

och därmed

$$A_{21} >> b_{12\mathrm{E}}(\nu) \quad \text{om } h\nu >> k_BT \tag{20}$$

För höga frekvenser och låga temperaturer är alltså den spontant emitterade strålningen dominerande.

Den spontana strålningen har stokastiskt fördelade faser eftersom atomerna emitterar spontant oberoende av varandra.

Den stimulerade strålningen av däremot koherent eftersom varje atom stimulerats av samma foton med konstant fas.

Antalet emitterade fotoner från E_2 per tidsenhet är

$$(A_{21} + b_{21\mathrm{E}}(\nu))N_2 \tag{21}$$

medan antalet absorberade fotoner i E_2 av är

$$b_{12}\mathrm{E}(\nu)N_1 \tag{22}$$

$$\frac{A_{21} + b_{21}\mathrm{E}(\nu)}{b_{12}\mathrm{E}(\nu)}\frac{N_2}{N_1} = (\frac{A_{21}}{b_{12}\mathrm{E}(\nu)} + 1)\frac{N_2}{N_1} \approx \frac{N_2}{N_1}, \quad \text{om} h\nu << k_B T \tag{23}$$

$h\nu << k_B T$ är möjligt för mikrovågor vid rumstemperatur, däremot inte för synligt ljus som har fotonenergier $\sim$ 1 eV.

Emissionsraten $>$ absorptionsraten om

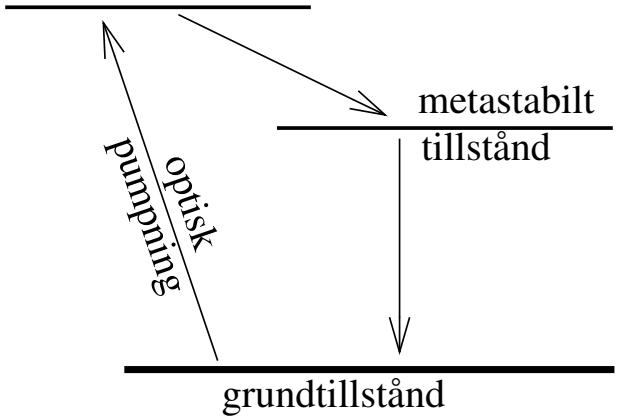
$$N_2 > N_1 \tag{24}$$

$N_2 > N_1$ är omöjligt i jämvikt då

$$\frac{N_2}{N_1} \sim e^{-(E_2 - E_1)/k_B T} \tag{25}$$

Men ifrån jämvikt kan $N_2 > N_1$ och då uppstår en laser eller maser. För att uppnå $N_2 > N_1$ måste man "pumpa" in fotoner till det högre tillståndet. Lasrar kräver alltså **populationsinversion**!

Detta kan göras t.ex. med ett tre-nivå-energischema, som i ett möjligast enkelt system skulle fungera på följande sätt:



30. Fasta ämnens specifika värme

[Alonso-Finn III s. 536-, Mandl ch 6]

För det mesta behandlar vi under denna kurs gaser. Men det visar sig att man även kan beräkna fasta ämnens värmekapacitet utgående från gasekvationer!

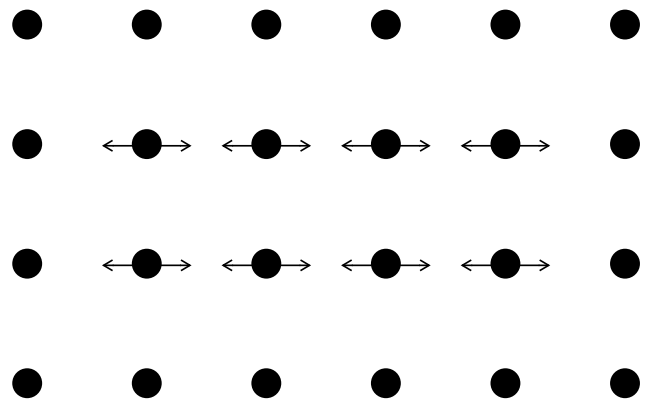
Empiriskt gäller att C_V för fasta ämnen vid höga temperaturer är $3Nk_B = 3R$ (Dulong-Petit) medan vid låga temperaturer

$$C_V = \alpha T^3 + \gamma T \longrightarrow 0 \text{ då } T \to 0 \tag{26}$$

Den huvudsakliga rörelsen i fasta ämnen vid höga temperaturer utgörs av vibrationer omkring atomernas jämviktslägen. Om antalet atomer är N kan denna rörelse beskrivas som rörelser hos $3N$ harmoniska oskillatorer.

Om atomerna vibrerar i fas kan denna vibrationsrörelse iakttas som ljudvågor. Enligt ekvipartitionsprincipen blir då $C_V = 3Nk_B$.

Om oskillatorernas vibrationsfrekvenser är $\{\omega_k\}$ och vibrationsrörelsen beskrives kvantmekaniskt är den totala energin i vibrationsrörelsen



$$E = V_0 + \sum_{k=1}^{3N} \hbar\omega_k (n_k + \frac{1}{2}) \tag{27}$$

$$= \underbrace{V_0 + \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{3N} \hbar\omega_k}_{\text{konstant}\equiv\text{A}} + \sum_{k=1}^{3N} \hbar\omega_k n_k \tag{28}$$

Här är $A =$ grundtillståndets energi.

Dessa vibrationskvanta kallas **fononer**. De är analoga med fotoner i att deras antal inte bevaras, och kan i likhet med fotoner tänkas bilda en gas (dock växelverkar de med varandra betydligt mer än fononer).

Fononerna kan beskrivas med Bose-Einstein statistik så att de sannolika antalet vibrationskvanta med frekvensen ω_k är

$$< n_k >= \frac{1}{e^{\hbar\omega_k/k_BT} - 1} \quad (\mu = 0 \text{ då antalet kvanta är obestämt}). \tag{29}$$

Därmed fås för energin

$$\bar{E} = \underbrace{V_0 + \frac{1}{2}\sum_k \hbar\omega_k}_{\text{konstant}} + \sum_k \frac{\hbar\omega_k}{e^{\hbar\omega_k/k_BT} - 1} \tag{30}$$

30.0.1. Fonongasens specifika värme

Vi beräknar nu värmekapaciteten för fononsystemet:

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \sum_k \frac{\hbar\omega_k}{\left(e^{\hbar\omega_k/k_BT} - 1\right)^2}(-1)e^{\hbar\omega_B/k_BT}\left(-\frac{\hbar\omega_k}{k_BT^2}\right) \tag{31}$$

$$= k_B \sum_{n=1}^{3N} \left(\frac{\hbar\omega_k}{k_BT}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_k/k_BT}}{[e^{\hbar\omega_k/k_BT} - 1]^2} \tag{32}$$

Vid höga temperaturer $k_B T >> \hbar\omega_k$ gäller

$$e^{\hbar\omega_k/k_B T} \simeq 1 + \frac{\hbar\omega_k}{k_B T}; \tag{33}$$

och man får

$$C_V \approx k_B \sum_{n=1}^{3N} \left(\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}\right)^2 \frac{1 + \frac{\hbar\omega_k}{k_B T}}{[1 + \frac{\hbar\omega_k}{k_B T} - 1]^2} = k_B \sum_{n=1}^{3N} 1 + \frac{\hbar\omega_k}{k_B T} \tag{34}$$

och om man ännu approximerar bort den senare termen får man gränsvärdet för höga temperaturer:

$$C_V = k_B \sum_{k=1}^{3N} 1 = 3N k_B \tag{35}$$

Detta är Dulong-Petit lagen.

Å andra sidan vid låga temperaturer $\hbar\omega_k >> k_B T \rightarrow$ är

$$e^{\hbar\omega_k/k_B T} >> 1 \tag{36}$$

$$C_V \approx k_B \sum_k (\frac{\hbar\omega_k}{k_B T})^2 e^{-\hbar\omega_k/k_B T} \longrightarrow 0 \text{ då } \; T \to 0 \tag{37}$$

vilket visar att fonongasen uppfyller den III grundlagen!

En mer detaljerad beskrivning av C_V kräver information om fononernas dispersionsrelation, alltså vad som är $\omega = \omega(k)$.

(För jämförelses skull gäller för ljusvågor den enkla dispersionsrelationen $\omega = ck$)

Dulong-Petit-lagen $C_V = 3R$ gäller för de flesta ämnen vid rumstemperatur, men i slutet av 1800-talet upptäckte Weber att diamants specifika värme redan vid rumstemperatur är mycket mindre än $3R$, eller $c_V << 3k_B$.

30.1. Einstens modell för det specifika värmet

Einstein försökte förklara avvikelsen från Dulong-Petit-lagen med ansatsen att alla fononfrekvenser är lika

$$\omega_k = \omega_E \tag{38}$$

Detta leder till att summan över k i uttrycket för C_V ger en faktor $3N$:

$$C_V = k_B 3N \left(\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_k/k_B T}}{[e^{\hbar\omega_k/k_B T} - 1]^2} \tag{39}$$

som man kan skriva enklare som

$$C_V = 3Nk_B E(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}) \tag{40}$$

där vi definierat funktionen

$$E(x) = \frac{e^x x^2}{(e^x - 1)^2} \tag{41}$$

Denna funktion beteer sig på följande sätt:

$$x \to 0 : E(x) \to \frac{(1+x)x^2}{(1+x-1)^2} = 1 + x \to 1 \tag{42}$$

$$x \to \infty : E(x) \to x^2 e^{-x} \tag{43}$$

Alltså leder detta helt korrekt till Dulong-Petit-lagen vid höga T (låga x), medan för låga T (höga x) erhålls

$$C_V \sim 3Nk_B \frac{1}{T^2} e^{-\hbar\omega_E/k_B T} \tag{44}$$

vilket inte överensstämmer med data: $C_V = \alpha T^3 + \gamma T$.

Alltså hade Einstein fel i denna härledning!

30.2. Debye's modell

För att komma vidare måste vi veta (eller anta) något mera om fononernas egenskaper. I Debyes modell betraktar man inte kvantiserade fononer, utan antar att gittervibrationerna är klassiska vågor.

Temperatur i fasta ämnen representeras av atomernas vibrationer omkring sina jämviktslägen. Kollektiva atomära vibrationer uppträder som elastiska vågor: ljudvågor.

Ljudvågorna är täthetsvågor av formen

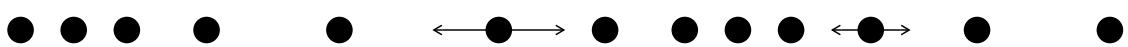
$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-i\omega t} \tag{45}$$

som satisfierar dispersionsrelatonen

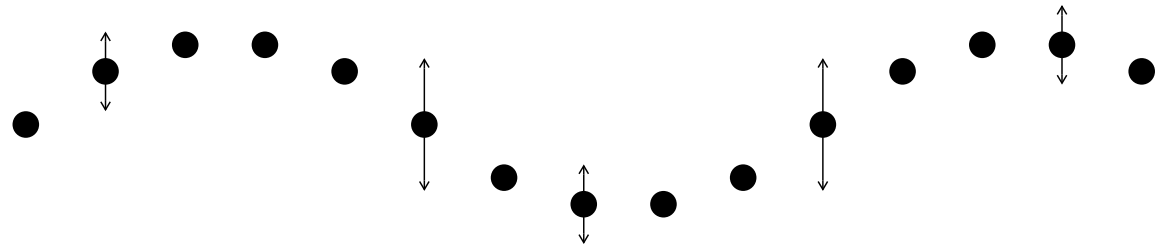
$$\omega = ck = c2\pi/\lambda \tag{46}$$

där $c =$ **ljudets** hastighet (i hårda fasta ämnen typiskt av storleksordningen 1000 m/s).

Det finns en longitudinell och två transversa vågor:

<u>longitudinell</u>: 

<u>transversell</u>:



Den longitudinella ljudhastigheten är c_L och den transversella c_t.

Antalet moder i ett vågvektorintervall d^3k är (av samma orsak som för fotoner):

$$\sum_{\mathbf{k}\epsilon d^3k} = \frac{d^3k}{(\frac{2\pi}{L})^3} = \frac{V d^3k}{(2\pi)^3} \tag{47}$$

Inom $(dk + k, k)$ finns alltså $\frac{V}{(2\pi)^3}k^2 dk 4\pi$ moder.

Då

$$\omega = ck \Rightarrow \frac{d\omega}{c} = dk \tag{48}$$

så vi kan skriva om tillståndstätheten som en funktion av ω som

$$\frac{V}{2\pi^2}\omega^2 d\omega \frac{1}{c^3} \tag{49}$$

Det totala antalet ljudvågsmoder är med beaktande av att två vågor är transversella och en longitudinell:

$$dN_\omega = \frac{V}{2\pi^2}\omega^2 d\omega[\frac{2}{C_T^3} + \frac{1}{C_L^3}] \tag{50}$$

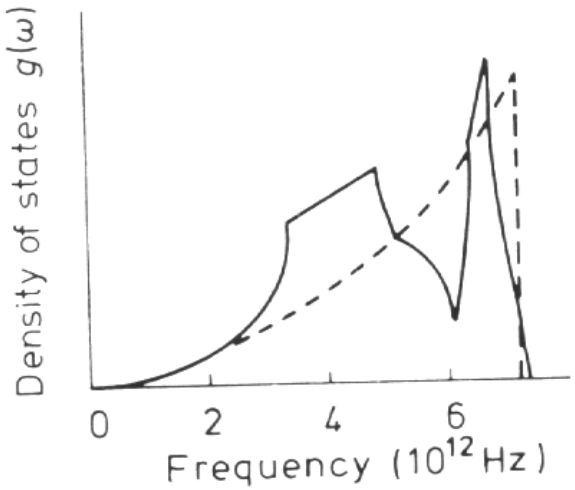
Det totala antalet vibrationsmoder i ett fast ämne är $3N$, ty man kan inte ha fler oberoende vibrationer en rörelsefrihetsgrader för atomerna i ämnet. Därigenom bör

$$3N = \int dN_\omega \tag{51}$$

Men uttrycket för $dN_\omega \propto \omega^2$. Detta innebär ju att om man integrarar detta över alla ω går svaret mot oändligt.

För att lösa detta dilemma gjorde Debye ett enkelt antagande: att det finns en maximumfrekvens ω_D (Debyefrekvensen) för vibrationer i kristallen. Detta antagande kan kvalitativt motiveras med att vid låga temperaturer (som nu alltså intresserar oss) är det osannalikt att moder med hög energi (och därmed hög frekvens) är aktiverade.

Den viktigare motivationen kommer dock från att experimentella mätningar ofta visar att beteende där antalet vibrationsmoder sjunker kraftigt vid någon frekvens:



Den streckade linjen är Debye-modellens approximation.

Trots att överenstämmelsen uppenbart inte är perfekt, kan Debye-modellenas integral upp till en lämpligt vald Debye-frekvens ändå anses ge ett någorlunda bra medeltal av den verkliga integralen över ett mer komplicerat beteende. Därför används Debye-modellen fortfarande brett inom många olika branscher av fysiken.

Med Debyes antagande får vi alltså

$$3N = \int_0^{\omega_D} dN_\omega = \frac{V}{2\pi^2}[\frac{2}{C_T^3} + \frac{1}{C_L^3}] \underbrace{\int_0^{\omega_D} d\omega\omega^2}_{\omega_D^3/3} \tag{52}$$

Denna ekvation bestämmer Debye frekvensen ω_D:

$$\omega_D^3 = \frac{18N\pi^2}{V(\frac{1}{C_T^3} + \frac{1}{2C_L^3})} \tag{53}$$

Vi kan också skriva

$$dN_\omega = g(\omega)d\omega \tag{54}$$

där vi introducerat funktionen

$$g(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2}[\underbrace{\frac{2}{C_T^3} + \frac{1}{C_L^3}}_{\frac{18N\pi^2}{V\omega_D^3}}]\theta(\omega_D - \omega) \tag{55}$$

$$g(\omega) = 9N\frac{\omega^2}{\omega_D^3}\theta(\omega_D - \omega) \tag{56}$$

där $\theta(x)$ är stegfunktionen:

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{då } x > 0 \\ 0 & \text{då } x \leq 0 \end{cases} \tag{57}$$

$g(\omega)$ ger alltså vibrationernas spektralfördelning.

30.2.1. Debyemodellens värmekapacitet

Vi beräknar först modellens energi

$$E = \int_0^{\omega_D} d\omega g(\omega)\frac{1}{2}\hbar\omega[n(\omega) + \frac{1}{2}] \tag{58}$$

$$= \text{ konstant med avseende på } T \; + \; \underbrace{\int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\hbar\omega g(\omega)}{e^{\hbar\omega/k_BT} - 1}}_{\frac{9N}{\omega_D^3}\int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\hbar\omega\omega^2}{e^{\hbar\omega/k_BT} - 1}} \tag{59}$$

och därur värmakapaciteten

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\hbar\omega\omega^2}{(e^{\hbar\omega/k_BT} - 1)^2}(-1)e^{\hbar\omega/k_BT}(-)\frac{\hbar\omega}{k_BT^2} \tag{60}$$

$$= \frac{9\hbar^2 N}{(kT_B)^2}\frac{k_B}{\omega_D^3}\int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^4 e^{\hbar\omega/k_BT}}{(e^{\hbar\omega/k_BT} - 1)^2} \tag{61}$$

Vi definierar nu vidare

$$\frac{\hbar\omega}{k_BT} = x \Leftrightarrow \omega = \frac{k_BT}{\hbar}x \quad \text{samt } \frac{\hbar\omega}{k_B} \equiv \theta_D \tag{62}$$

där θ_D är den s.k. **Debye-temperaturen.**

Med detta variabelbyte får man

$$C_V = \frac{9\hbar^2 N}{(k_BT)^2}\frac{k_B}{\omega_D^3}\frac{(k_BT)^5}{\hbar^5}\int_0^{\theta_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \tag{63}$$

$$C_V = 9Nk_B(\frac{T}{\theta_D})^3 \int_0^{\theta_D/T} dx \underbrace{\frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2}}_{x^4 \frac{d}{dx}\frac{-1}{e^x-1}} \tag{64}$$

$$= \Big/_0^{\theta_D/T} \frac{-x^4}{e^x-1} + 4\int_0^{\theta_D/T} dx \frac{x^3}{e^x-1} \tag{65}$$

$$C_V = 9Nk(\frac{T}{\theta_D})^3 \left\{ -\frac{(\theta_D/T)^4}{e^{\theta_D/T}-1} + 4\int_0^{\theta_D/T} dx \frac{x^3}{e^x-1} \right\} \tag{66}$$

Längre än däthär kommer vi tyvärr inte i analytisk form, men vi kan igen se på hög- och lågtemperatursgränsvärden:

Vid höga temperaturer är

$$\frac{\theta_D}{T} << 1 \quad \text{och} \tag{67}$$

$$e^x - 1 \simeq x \tag{68}$$

så man får

$$\int_0^{\theta_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \approx \int_0^{\theta_D/T} dx x^2 = \frac{1}{3}\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3 \tag{69}$$

så man får

$$C_V \longrightarrow 9N(\frac{T}{\theta_D})^3 k_B[\frac{1}{3}(\frac{\theta_D}{T})^3] = 3Nk_B \text{ då } T >> \theta_D \tag{70}$$

vilket ju igen är Dulong-Petits lag. Så vi får rätt gränsvärde vid höga T.

För låga T, $T << \theta_D$:

$$\int_0^{\theta_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \approx \underbrace{\int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1}}_{=\frac{\pi^4}{15}} \tag{71}$$

och man får

$$C_V \rightarrow 9N(\frac{T}{\theta_D})^3 k_B \left[-(\frac{\theta_D}{T})^4 e^{-\theta_D/T} + \frac{4\pi^4}{15}\right] \tag{72}$$

Den första termen inom klammern går mot 0 då $T \to 0$, så kvar blir

$$C_V \approx \frac{9N\pi^4 4}{15} Nk(\frac{T}{\theta_D})^3 = \frac{12\pi^4 N k_B}{5}(\frac{T}{\theta_D})^3 \tag{73}$$

Så kontentan av detta är att för låga temperaturer förutspår Debyemodellen att $C_V \propto T^3$

Detta förklarar det experimentellt observerade T^3-beteendet!

(Vi får senare på kursen en förklaring till den sista experimentella termen, T^1-beroendet).

Alternativt till att räkna de nedre och övre gränserna av

$$\int_0^{\theta_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \tag{74}$$

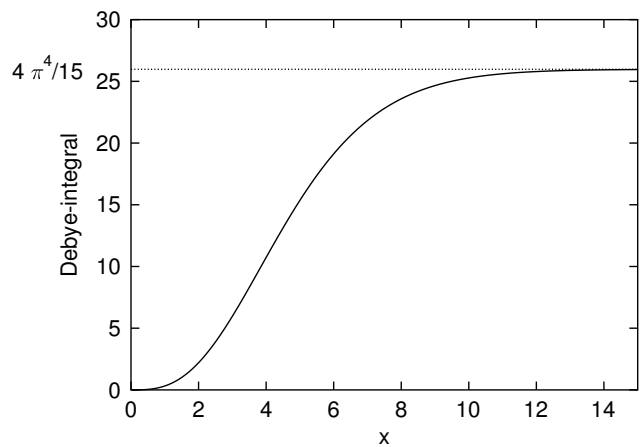
approximativt för små och stora x kunde man givetvis ha gjort integralen numeriskt. Detta kan man göra snabbt med en brute-force numerisk integrering där elegans ersätts med tätt integreringsintervall:

{\tt

```
awk 'BEGIN { dy=0.02; for(y=dy;y<500;y+=(dy>1?dy:(dy>40?dy*5:dy*20))) { \
```

(awk är ett kommando i Unix/Linux-system som har en enkel variant av C-språket inbyggt).

Detta ger gränsvärdet 25.975... som överensttämmer med det exakta resultatet $4\pi^4/15 = 25.975\ldots$ och har formen:

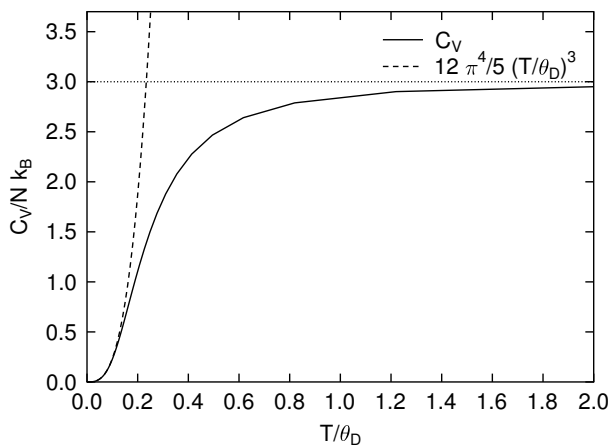


För att få C_V som funktion av T/θ_D ur detta bör man invertera x-axeln (för att integralen är till θ_D/T

```
{\tt

cat out.debyeint | awk '{ print 1/$1,$2 }' > out.debyeint.inv
}
```

Varefter C_V/Nk_B fås med att multiplicera datat med $(T/\theta_D)^3$, vilket blir:



31. Boseidealgasen

Vi betraktar ett idealgassystem av partiklar med massan m som beskrivs av Bose-Einstein-fördelningen.

$$n_k = \frac{g_k}{e^{(\epsilon_k - \mu)/k_B T} - 1} \tag{75}$$

$$N = \sum_k n_k = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \tag{76}$$

$$\Omega = k_B T \sum_k \ln[1 - e^{(\mu - \epsilon_k)/k_B T}] \tag{77}$$

För fria partiklar gäller $\epsilon = \mathbf{p}^2/2m$

För att utföra summan över kvantiserade energitillstånd

$$\sum_{\mathbf{k}} \tag{78}$$

är det fördelaktikt att ersätta summan med en integral över klassiska positions och impulsvariabler:

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \int \frac{d^3r d^3p}{h^3} = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3r \tag{79}$$

Då energin för en idealgaspartikel är $\epsilon = \mathbf{p}^2/2m$ och inte beror av $\mathbf{r}$ kan volymintegralen omedelbart utföras:

$$\int d^3r = V \tag{80}$$

så kvar av summan över $\mathbf{k}$ blir

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \tag{81}$$

Alltså blir

$$\Omega = k_B T \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \underbrace{\int d^3p}_{4\pi \int dp p^2} \ln[1 - e^{(\mu - \epsilon_{\mathbf{p}})/k_B T}] \tag{82}$$

Vi gör variabelbytet

$$\frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \epsilon \Rightarrow \frac{pdp}{m} = d\epsilon \tag{83}$$

så man får

$$p^2 dp = m d\epsilon \sqrt{2m\epsilon} \tag{84}$$

I steget $\sum_k \rightarrow \int \frac{d^3p d^3r}{h^3}$ görs ett fel i att bidraget från grundtillståndet $\epsilon_k = 0$ automatiskt kommer att bortlämnas: integralen får inget bidrag från $= 0$ då integranden är 0 där.

Grundtillståndets bidrag till Ω är

$$k_B T \ \ln[1 - e^{\mu/k_B T}] \tag{85}$$

Storheten $e^{\mu/k_B T} = z$ kallas systemets fugacitet".

$$\Omega = kT \ \ln(1-z) + \frac{V m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}(kT)\int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{1/2} \ln[1 - z e^{-\epsilon/k_B T}] \tag{86}$$

I.o.m. att

$$\epsilon^{1/2} = \frac{2}{3}\frac{d}{d\epsilon}\epsilon^{3/2} \tag{87}$$

kan vi använda kedjeregeln för integrering ($Duv = vu' + uv' \Rightarrow \int u'v = /uv - \int uv'$) och får

för integralen

$$\Big/_{0}^{\infty} \frac{2}{3}\epsilon^{3/2}\ln[1-ze^{-\epsilon/k_BT}] - \frac{2}{3}\int_0^\infty d\epsilon\epsilon^{3/2} \underbrace{\frac{d}{d\epsilon}\ln[1-ze^{-\epsilon/k_BT}]}_{\frac{1}{1-ze^{-\epsilon/k_BT}}(-z)e^{-\epsilon/kT}(\frac{1}{k_BT})} \tag{88}$$

Den första termen blir 0 och kvar blir

$$= -\frac{2}{3kT}\int d\epsilon\epsilon^{3/2}\frac{ze^{-\epsilon/k_BT}}{1-ze^{-\epsilon/k_BT}} \tag{89}$$

Nu ser man att den senare delen av integranden är ju summan av den geometriska serien:

$$\sum_{n=1}^{\infty}(ze^{-\epsilon/k_BT})^n = \sum_{n=1}^{\infty} z^n e^{-n\epsilon/k_BT} \tag{90}$$

så man får

$$\Omega = kT\ \ln(1-z) - V\frac{2}{3\sqrt{2}}\frac{m^{3/2}}{\pi^2\hbar^2}\sum_{n=1}^{\infty} z^n \int d\epsilon\epsilon^{3/2}e^{-n\epsilon/k_BT} \tag{91}$$

Kvar är att räkna integralen

$$I = \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{3/2} e^{n\epsilon/k_B T} \tag{92}$$

Vi gör variabelbytet

$$\epsilon = x^2 \Rightarrow d\epsilon = 2xdx = 2\epsilon^{1/2} dx \tag{93}$$

och får

$$I = \int_0^\infty 2x^4 dx e^{-nx^2/k_B T} \tag{94}$$

För att beräkna denna integral av formen

$$\int_0^\infty dx x^4 e^{-\alpha x^2} \tag{95}$$

noterar vi att detta

$$= \frac{d^2}{d\alpha^2} \int_0^\infty dx e^{-\alpha x^2} \tag{96}$$

och den senare delen är ju bara en Gaussisk integral $= \frac{1}{2}\sqrt{\pi}\alpha^{-1/2}$ så man får

$$= \frac{d^2}{d\alpha^2}\frac{1}{2}\sqrt{\pi}\alpha^{-1/2} = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}(-\frac{3}{2})(-\frac{1}{2})\frac{1}{\alpha^{5/2}} \tag{97}$$

och med att sätta in $\alpha = n/k_BT$ fås med detta

$$I = 2\int_0^\infty x^4 dx e^{-nx^2/k_BT} = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}(\frac{k_BT}{n})^{5/2} \tag{98}$$

Därmed är

$$\Omega = kT\ \ln(1-z) - \underbrace{V\frac{2}{3\sqrt{2}}\frac{m^{3/2}}{\pi^2\hbar^2}\frac{3\sqrt{\pi}}{4}(k_BT)^{5/2}}_{V(k_BT)(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2})^{3/2}}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{z^n}{n^{5/2}} \tag{99}$$

Här är alltså

$$z = e^{\mu/k_BT} \tag{100}$$

och vi definierar $n_c \equiv (\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2})^{3/2}$ och får slutresultatet

$$\boxed{\Omega = kT\ \ln(1-z) - VkTn_c \sum_{n=1}^{\infty}(\frac{z^n}{n^{5/2}})} \tag{101}$$

Partikelantalet är $N = -\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}$ och

$$z^n = e^{n\mu/k_BT} \tag{102}$$

så

$$\frac{\partial}{\partial\mu}z^n = \frac{n}{k_BT}z^n \text{ och specifikt för } n=1\text{:} \quad \frac{\partial}{\partial\mu}z = \frac{1}{k_BT}z \tag{103}$$

Med hjälp av detta får vi

$$N = -kT\frac{1}{1-z}(-)\frac{z}{k_BT} + Vk_BTn_c\sum_{n=1}^{\infty}\frac{n}{k_BT}\frac{z^n}{n^{5/2}} \tag{104}$$

så sammanfattningsvis

$$\begin{cases} N = \dfrac{z}{1-z} + V n_c \displaystyle\sum_{n=1} \frac{z^n}{n^{3/2}} \\ \Omega = k_B T \, \ln(1-z) - V k_B T n_c \displaystyle\sum_{n=1} \frac{z^n}{n^{5/2}} \end{cases} \tag{105}$$

Detta är en implicit form för Bose-systemets tillståndsekvation

$$\Omega = -PV; \tag{106}$$

31.0.2. Den inre energin

För energin gäller

$$E = \sum_k n_k \epsilon_k = \sum_k \frac{\epsilon_k}{e^{(\epsilon_k - \mu)/k_B T} - 1} \tag{107}$$

Då $\epsilon_0 = 0$ faller grundtillståndets term bort ur uttrycken för energin.

Nu ersätter vi igen

$$\sum_k \rightarrow \frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\int \underbrace{d^3p}_{4\pi \underbrace{p^2dp}_{m\sqrt{2m\epsilon}d\epsilon}} \tag{108}$$

$$= \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\int \sqrt{\epsilon}d\epsilon; \tag{109}$$

Alltså är

$$E = \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \underbrace{\int \frac{\sqrt{\epsilon}\epsilon d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/k_BT}-1}}_{\frac{2\sqrt{\pi}}{4}(k_BT)^{5/2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{z^n}{n^{5/2}}} \tag{110}$$

Orsaken att vi kunde skriva ner svaret direkt är att detta är samma integral som uppträder i utrycket för Ω, integralen i ekvation 89!

$$\boxed{E = \frac{3}{2}V(k_BT)n_c\sum_{n=1}\frac{z^n}{n^{5/2}}} \tag{111}$$

Alltså om man bortser från noll-energitermen visar jämförelse av resultaten för E och Ω att

$$E = -\frac{3}{2}\Omega = \frac{3}{2}PV \tag{112}$$

31.0.3. Tillståndsekvationen vid höga temperaturer:

Vi ser på fallet där fugaciteten $z = e^{\mu/k_BT}$ är litet, d.v.s. μ negativt och T stort eller alternativt μ stort och negativt.

Då blir

$$N = \underbrace{\frac{z}{1-z}}_{\to 0} + Vn_c \sum_{n=1} \frac{z^n}{n^{3/2}} \approx Vn_c \left[z + \frac{z^2}{2\sqrt{2}} + \ldots \right] \tag{113}$$

och

$$\Omega = k_BT \underbrace{\ln(1-z)}_{\to 0} - Vk_BTn_c \sum_{n=1} \frac{z^n}{n^{5/2}} \approx -VkTn_c \left[z + \frac{z^2}{4\sqrt{2}} + \ldots \right] \tag{114}$$

där vi tagit med termerna $n = 1$ och $n = 2$ i summorna.

Om vi nu använder oss av partikeltätheten

$$n \equiv \frac{N}{V} \tag{115}$$

kan man skriva ekvationen för N enkelt som

$$\frac{n}{n_c} = z + \frac{z^2}{2\sqrt{2}} + \ldots \tag{116}$$

Vi vill nu vända på denna serie och istället få en serie av z som funktion av n/n_c:

$$\Rightarrow z = \alpha_1(\frac{n}{n_c}) + \alpha_2(\frac{n}{n_c})^2 + \ldots \tag{117}$$

För att bestämma konstanterna α_1 sätter vi nu in denna serie för z i uttrycket för n/n_c, men behåller bara termerna av ordningen n/n_c samt $(n/n_c)^2$:

$$\frac{n}{n_c} = \alpha_1\frac{n}{n_c} + \alpha_2(\frac{n}{n_c})^2 + \frac{1}{2\sqrt{2}}\alpha_1^2(\frac{n}{n_c})^2 \tag{118}$$

För att detta skall stämma ser man genast att man bör ha

$$\alpha_1 = 1 \text{ samt } \alpha_2 = -\frac{1}{2\sqrt{2}} \tag{119}$$

Alltså är vår serieuteveckling för z:

$$z \simeq (\frac{n}{n_c}) - \frac{1}{2\sqrt{2}}(\frac{n}{n_c})^2 \tag{120}$$

Insättning av detta z i uttrycket för Ω, ekv. 114, ger

$$\Omega = -VkT_B n_c \left\{ \frac{n}{n_c} - \frac{1}{2\sqrt{2}}(\frac{n}{n_c})^2 + \frac{1}{4\sqrt{2}}(\frac{n}{n_c})^2 + \ldots \right\} \tag{121}$$

$$= -Vk_B T n_c \left\{ \frac{n}{n_c} - \frac{1}{4\sqrt{2}}(\frac{n}{n_c})^2 \ldots \right\} \tag{122}$$

Men det gäller fortfarande också att

$$\Omega = -PV \tag{123}$$

så man får

$$PV = Vk_BTn_c\frac{\overbrace{n}^{N/V}}{n_c}\{1 - \frac{1}{4\sqrt{2}}(\frac{n}{n_c}) - \dots\} \tag{124}$$

$$= Nk_BT[1 - \frac{1}{4\sqrt{2}}(\frac{n}{n_c}) - \dots] \tag{125}$$

Nu ser man att för $n << n_c$ övergår Bose-gasens tillståndsekvation i den klassiska idealgaslagen. Alltså är

$$n_c = (\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2})^{3/2} : \tag{126}$$

en kritisk täthetsparameter för giltighet av klassisk statistisk mekanik.

Vidare ser man ur

$$PV = Nk_BT[1 - \frac{1}{4\sqrt{2}}(\frac{n}{n_c}) - \dots] \tag{127}$$

att Bose-gasens tryck är mindre än den klassiska idealgasens tryck!

32. Bosegasen vid låga temperaturer

[Mandl 11.6]

Mest intressant är Bose-Einstein-gasen dock vid låga temperaturer.

Vi skriver

$$N = \frac{z}{1-z} + V n_c \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^{3/2}} \tag{128}$$

$$\equiv N_0 \quad + \quad N_e \tag{129}$$

där vi definierat

$$N_0 \quad = \quad \text{antalet partiklar i grundtillståndet} \tag{130}$$

$$N_e \quad = \quad \text{antalet partiklar i de exciterade tillståndena} \tag{131}$$

$$\tag{132}$$

Vi påminner oss om att μ alltid är < 0 för en Bose-Einstein-gas (jämför kapitel 26). Vi betraktar nu uttrycket ovan för exciterade tillstånd N_e, alltså

$$\frac{N}{V} = n_c \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^{3/2}} = (\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2})^{3/2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{\mu n/k_BT}}{n^{3/2}} = \tag{133}$$

Vi tänker oss nu att man skulle kyla ner en dylik gas vid konstant N_e, V (kom ihåg att om man bara använder integralen är $N_0 = 0$). Detta innebär att N_e/V måste vara konstant, och alltså också det högra ledet konstant. För att T sjunker, måste summan i ekvationen ovan öka. För att summan skulle öka, måste $e^{\mu n/k_BT}$ öka, och alltså μ/T öka. Alltså måste μ öka. Men μ måste ju hela tiden vara negativ. Alltså betyder detta att $\mu \longrightarrow 0$. [Paakkari 12.2, Mandl 11.6, Landau-Lifshitz s. 180 och ekv. 56.5]

Då $\mu \longrightarrow 0$ leder detta till att $z \longrightarrow 1$.

Alltså innebär detta att då $T \to 0$ gäller

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^{3/2}} \lesssim \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{3/2}} \equiv \zeta(\frac{3}{2}) \tag{134}$$

där vi känt igen att summan är definitionen på Riemanns zeta-funktion:

$$\zeta(z) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^z} \tag{135}$$

Från tabeller (eller ett simpelt dataprogram) får man lätt att

$$\zeta(\frac{3}{2}) \simeq 2.612 \tag{136}$$

Antalet partiklar i de exciterade tillstånden blir begränsat av

$$N_e < V n_c \zeta(\frac{3}{2}) \equiv N_{max} \tag{137}$$

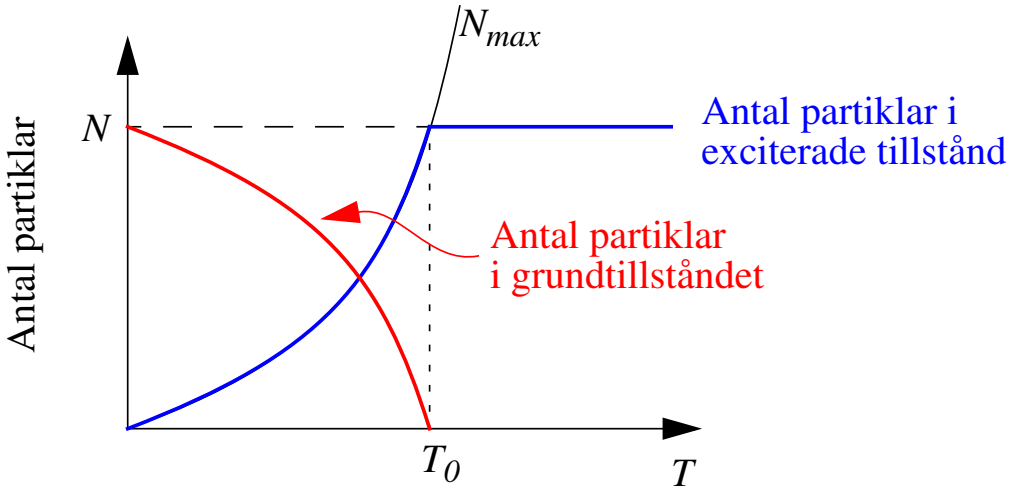
Tänk oss nu att vi skulle ha ignorerat N_0 hela vägen. Då skulle $N = N_e$ och villkoret ovan skulle vara $N < N_{max}$. Men N_{max} sjunker ju med temperaturen, så detta skulle säga att vid någon kritisk temperatur borde partiklar börja försvinna från systemet. Detta skulle vara en renodlad *paradox!*

Lösningen är givetvis den explicit utsatta termen N_0, som förklarar vad som sker: om partikeltalet i gasen N överstiger N_{max} måste $N - N_{max}$ partiklar vara i grundtillståndet!

För att se vad detta betyder skriver vi ut n_c:

$$N_{max} = V\zeta(\frac{3}{2})(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2})^{3/2} \tag{138}$$

Man ser att N_{max} sjunker med $T^{3/2}$. Om man alltså kan kyla ner ett bosonsystem så att N bevaras, kommer förr eller senare partiklarna att tvingas i grundtillståndet. Denna effekt kallas **Bose-Einstein kondensation!**



Notera betydelsen av termen kondensation här: detta innebär att partiklarnas energi är 0, alltså att deras rörelsemängd "kondenseras" till 0. Detta är alltså inte samma sak som konventionell kondensering där gas övergår till vätska!

I.o.m. att alla eller de flesta atomer i ett BE-kondensat är i samma kvanttillstånd (grundtillståndet), kan de anses bilda ett enda kvantmekaniskt objekt, som kan anta makroskopiska dimensioner. Därmed har de många mycket exotiska egenskaper.

Kondensationstemperaturen T_0 fås ur

$$N = N_{max} = V\zeta(\frac{3}{2})(\frac{mk_BT_0}{2\pi\hbar^2})^{3/2} \tag{139}$$

$$\Longrightarrow T_0 = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B}\left(\frac{n}{\zeta(\frac{3}{2})}\right)^{2/3} \tag{140}$$

För $T > T_0$ är $N = N_e$

För $T < T_0$ är $N = N_0 + N_{max}(T)$

$$\begin{cases} N_{max} = V\zeta(\frac{3}{2})(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2})^{3/2} \\ \\ N = V\zeta(\frac{3}{2})(\frac{mk_BT_0}{2\pi\hbar^2})^{3/2} \end{cases} \tag{141}$$

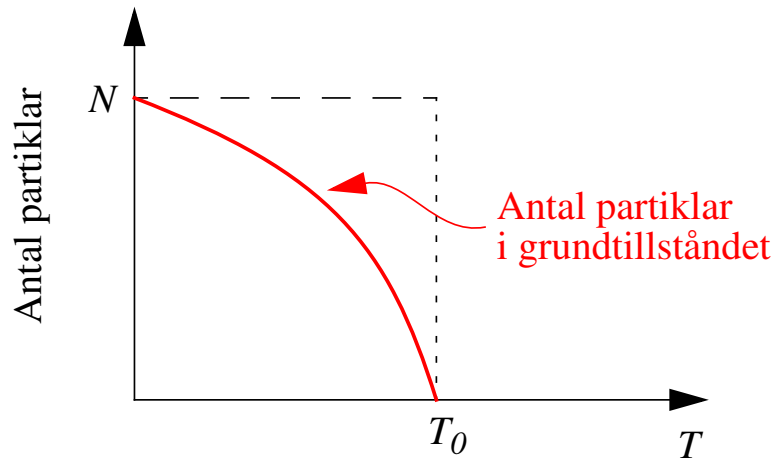
Alltså är

$$\frac{N_{max}}{N} = (\frac{T}{T_0})^{3/2} \tag{142}$$

och

$$N_0 = N - N_{max} = N[1 - (\frac{T}{T_0})^{3/2}] \tag{143}$$

Alltså ökar antalet partiklar i grundtillståndet snabbare än linjärt då $T \to 0$.



Tillståndsekvationen för $T < T_0$:

$$E = \frac{3}{2} V n_c (k_B T) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^{5/2}} \tag{144}$$

32.1. Bose-Einstein-gasens värmekapacitet

Nu räknar vi först värmekapaciteten för området

$$T < T_0 \text{ med approximationen } \quad : z \simeq 1 \tag{145}$$

Då är

$$E = \frac{3}{2} V n_c (k_B T) \qquad \underbrace{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^{5/2}}}_{= \zeta(\frac{5}{2}) \simeq 1.341} \tag{146}$$

$$E = \frac{3}{2} V (k_B T) \zeta(\frac{5}{2}) (\frac{m k_B T}{2\pi\hbar^2})^{3/2} = \frac{3}{2} V (k_B) \zeta(\frac{5}{2}) (\frac{m k_B}{2\pi\hbar^2})^{3/2} T^{5/2} \tag{147}$$

varur fås

$$C_V = \frac{dE}{dT} = \frac{3}{2} V (k_B) \zeta(\frac{5}{2}) (\frac{m k_B}{2\pi\hbar^2})^{3/2} \frac{5}{2} T^{3/2} = \frac{15}{4} V n_c k_B \zeta(\frac{5}{2}) \tag{148}$$

Alltså är

$$C_V \propto T^{3/2} \quad (T < T_0) \tag{149}$$

Ovanför T_0 är

$$U = \frac{3}{2}PV \simeq \frac{3}{2}k_B T N\{1 - \frac{n}{4\sqrt{2}n_c} + ...\} \tag{150}$$

$$C_V = \frac{3}{2}k_B N \frac{d}{dT}\{T - \frac{nT}{4\sqrt{2}n_c} + ...\} \tag{151}$$

För att göra derivatan måst vi komma ihåg att $n_c \propto T^{3/2}$:

Vi deriverar termen med T/n_c med kedjeregeln för en produkt $T \times 1/n_c$:

$$= \frac{3}{2}k_B N\{1 - \frac{n}{4\sqrt{2}n_c} - \frac{nT}{4\sqrt{2}}(-\frac{1}{n_c^2})\underbrace{\frac{dn_c}{dT}}_{\frac{3}{2}\frac{n_c}{T}} ...\} \tag{152}$$

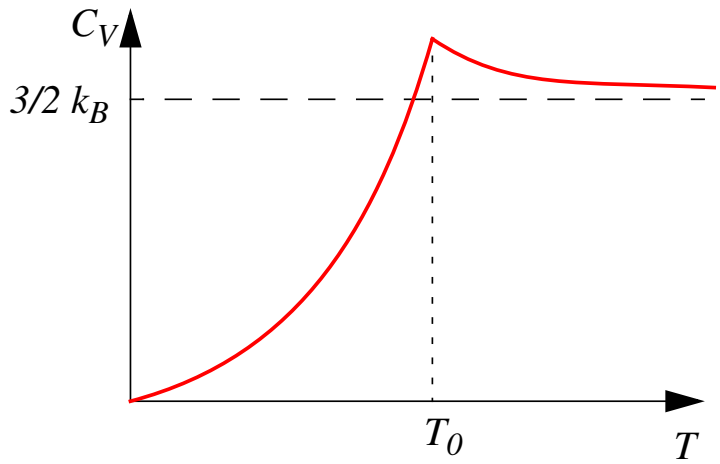
$$= \frac{3}{2}k_B N\{1 - \frac{n}{4\sqrt{2}n_c} + \frac{3}{8\sqrt{2}}\frac{n}{n_c} - ...\} \tag{153}$$

$$= \frac{3}{2}k_B N\{1 + \frac{1}{8\sqrt{2}}\frac{n}{n_c} + ...\} \tag{154}$$

Detta är uppenbart

$$> \frac{3}{2} k_B N \tag{155}$$

så vår beräkning förutspår en form kring T_0 på

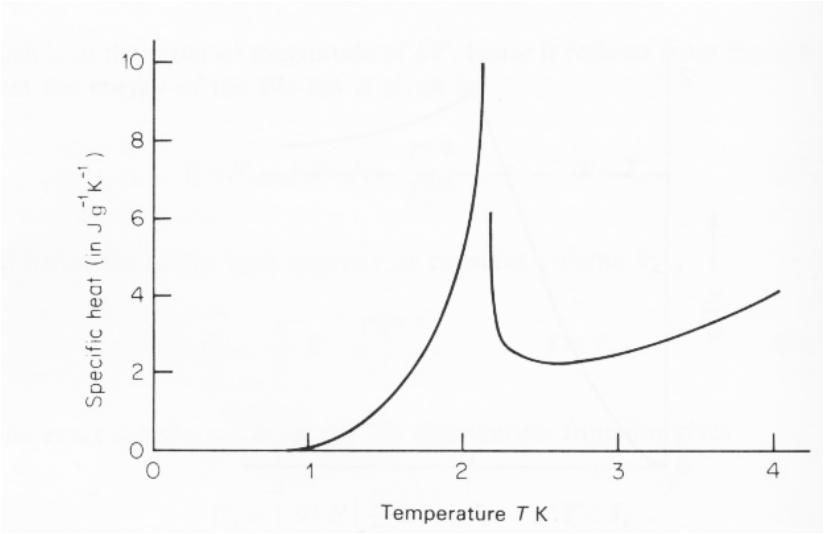


T.ex. Flytande He : $m =$ 6.65 10^{-24} g, $V =$ 27 cm^3/mol vid 1 atm.

Detta ger $T_0 = 3.18$ K.

Experimentellt har man observerat $T_{exp} = 2.19$ K vilket är tämligen nära vårt estimat om man tänker på att vi gjorde ganska grova approximationer längs med vägen.

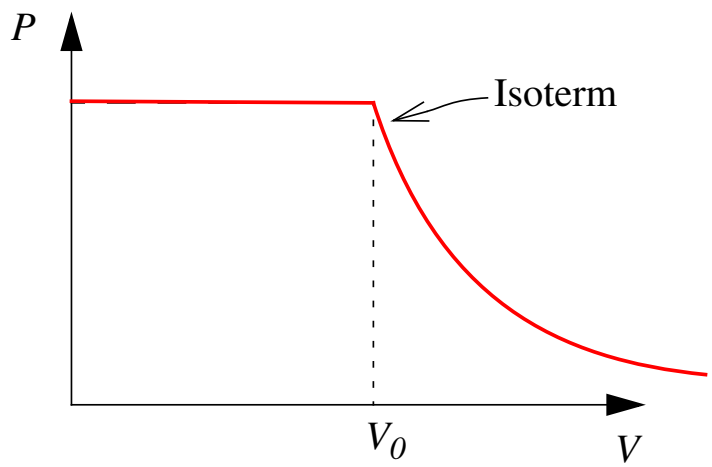
Experimentellt är också $C_V \sim \ln|T - T_\lambda|$ vilket är en liknande form som vad vi beräknade, men har en skarp singularitet vid T_λ.



Systemets $E = U = \frac{3}{2}PV$, så vi får för trycket:

$$P = \frac{2}{3V} \quad E = \begin{cases} k_B T n_c \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^{5/2}}, & T > T_0 \\ k_B T n_c \zeta(\frac{3}{2}), & T < T_0 \end{cases} \tag{156}$$

Notera att under T_0 är trycket oberoende av volymen! Detta är en drastisk avvikelse från klassiskt idealgas-beteende, och f.ö. också från beteendet i alla normala vätskor och fasta ämnen!



Här har den kritiska volymen V_0 bestämts genom att lösa definitionen på T_0 (ekvation 139) med avseende på V:

$$T_0 = \frac{2\pi\hbar^2}{m}\left(\frac{N/V}{\zeta(\frac{3}{2})}\right)^{3/2} \tag{157}$$

32.2. Typer av Bose-Einstein-kondensat

Som ovan antyddes har BE-kondensation uppnåtts i flytande He (ett av de mest framstående labben att forska i detta i världen är köldlabbet i Otnäs). Detta gjordes redan för tiotals år sedan.

Mera nyligen har BE-kondensation uppnåtts i verkliga gaser som kyls ner av lasrar. Sådana gaser måsta ha låg densitet, annars skulle de helt enkelt övergå i fast form. Om t.ex. avståndet mellan atomer skulle vara $\sim$ 1000 Å, skulle $n = 1/10^{12}$ Å^{-3}. Då kan man uppskatta att den kritiska temperaturen är

$$T_0 = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B}\left(\frac{n}{\zeta(\frac{3}{2})}\right)^{2/3} = 0.4\mu\text{K} \tag{158}$$

Detta är rätt storleksordning, och orsaken till att det är så svårt att erhålla Bose-Einstein-kondensation i gaser: att kyla ner något till nanoKelvin är inte lätt precis...

Elektrisk supraledning förklaras som att det orsakas av elektronpar-bosoner, som bildar ett Bose-Einstein-kondensat.