Kapitel 6

Statistische Mechanik von Quantengasen

6.1 Quantengase mit Spin. Besetzungszahl-Darstellung

Wir kehren jetzt zurück zur Berechnung der Zustandssumme eines Vielteilchensystems. Im Kapitel 2 hatten wir bereits eine quantenmechanische Rechnung für ein ideales Gas durchgeführt. Dabei hatten wir schwache Entartung vorausgesetzt, $\chi \ll 1$. Dies hatte allerdings nur den Grund, dass die Rechnung keine Spinstatistik berücksichtigt, was bei geringem Überlapp der Wellenfunktionen der einzelnen Teilchen gerechtfertigt ist. Diese Einschränkung lassen wir jetzt fallen, damit wir Vielteilchensysteme von Fermionen und Bosonen beschreiben können.

6.1.1 Einführung. Beispiele

Fermionen:
- Vielteilchensysteme aus Elektronen, insbesondere in Festkörpern, in dichten Plasmen
- Elektronen in Mehrelektronen-Atomen
- Protonen, Neutronen in Kernen
- Quarks im Quark-Gluon-Plasma
- Antimaterie (z.B. am CERN erzeugte: Positronen, Antiprotonen)

Bosonen:
- Helium 4-Atome: Suprafluidität (Kapitza, Landau, Bogolyubov u.a.)
- Kalte Gase aus Bose-Atomen (Nobelpreis 2001 für Ketterle, Cornell und Wiemann)
- "Composite bosons": Cooperpaare (Elektronenpaare), Exzitonen in Festkörpern

6.1.2 Symmetrische und Antisymmetrische Vielteilchen-Zustände. Spinstatistik-Theorem

Wir betrachten ein ideales Quantengas aus N identischen Teilchen (identische Massen und Spins, $m_i = m, s_i = s$), die einen additiven Hamiltonian besitzen,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \hat{h}_i \,, \qquad \hat{h}_i = \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + U(\hat{r}_i) \,, \tag{6.1}$$

mit einem beliebigen Einteilchenpotential U.

Einteilchenproblem: Alle Einteilchen-Hamiltonians besitzen dieselben Eigenzustände[1],

$$\hat{h}|\phi_l\rangle = \epsilon_l|\phi_l\rangle\,, \quad l = 1, 2, \dots\,, \quad \epsilon_1 \le \epsilon_2 \le \dots\,, \quad |\phi_l\rangle \in \mathcal{H}_1\,, \tag{6.2}$$

die einen Einteilchen-Hilbertraum aufspannen und nach ihren Energie-Eigenwerten geordnet sind. Die Quantenzahl $l = (p_l, \sigma_l)$ enthält Impuls und Spinprojektion.

N-Teilchenproblem: N Teilchen, die durch den Hamiltonian (6.1) beschrieben werden, verteilen sich auf die Orbitale $|\phi_l\rangle$, Glg. (6.2). Das N-Teilchen-System ist damit durch den Satz von Quantenzahlen $j = \{j_1, j_2 \dots j_N\}$ charakterisiert, mit der N-Teilchen-Wellenfunktion

$$|\Psi_j\rangle \equiv |\Psi_{j_1 \dots j_N}\rangle \;\in \mathcal{H}_\mathcal{N} = \mathbf{H}_1 \otimes \mathbf{H}_1 \cdots \otimes \mathbf{H}_1\,,$$
$$\hat{H}|\Psi_j\rangle = E_j|\Psi_j\rangle\,, \quad E_j = \sum_{j_i=1}^{N} \epsilon_{j_1}\,.$$

Symmetrie von Wahrscheinlichkeitsdichte und Wellenfunktion. Auf den ersten Blick hat es den Anschein, als könnte jedes Teilchen sein Orbital mit der Quantenzahl j_i unabhängig von allen anderen einnehmen (das System ist als nicht-wechselwirkend angenommen). Es zeigt sich aber, dass das nicht der Fall ist und hier wichtige Unterschiede für Fermionen und Bosonen existieren. Dazu betrachten wir zunächst die Permutationssymmetrie.

Beispiel: Permutation zweier Teilchen. Wir betrachten zur Illustration das Beispiel, dass im N-Teilchen-Zustand $|\Psi_j\rangle$ das Teilchen mit der Nummer k das Orbital j_k einnimmt und Teilchen Nummer l das Orbital j_l. Jetzt betrachten wir einen anderen Zustand, $|\Psi'_j\rangle$, der sich von $|\Psi_j\rangle$ nur dadurch unterscheidet, dass Teilchen l (Teilchen k) jetzt das Orbital k (l) einnimmt. Wegen der Ununterscheidbarkeit der Teilchen sollte das keine messbaren Konsequenzen haben, insbesondere sollten beide Wahrscheinlichkeitsdichten identisch sein, d.h.

$$|\langle\Psi_j|\Psi_j\rangle|^2 \equiv |\langle\Psi'_j|\Psi'_j\rangle|^2\,, \tag{6.3}$$
$$|\Psi'_j\rangle = \hat{P}_{kl}|\Psi_j\rangle = \pm|\Psi_j\rangle\,, \tag{6.4}$$

wobei der Permutationsoperator $\hat{P}_{kl}$ in Glg. (6.4) die Wirkung hat, den Platz von Teilchen k und l im N-Teilchen-Zustand auszutauschen. Dadurch bleibt natürlich die Norm, Glg. (6.3) invariant. Dass bedeutet, dass sich die Zustände $|\Psi_j\rangle$ und $|\Psi'_j\rangle$ nur durch ein Vorzeichen unterscheiden können[2], s. zweite Glg. (6.4). Diese Permutationseigenschaften lassen sich direkt of N-Teilchen ausdehnen[3].

Spinstatistik-Theorem: Das positive Vorzeichen in Glg. (6.4) wird realisiert für Bosonen (Teilchen mit ganzzahligem Spin, $s = 0, 1, 2, \dots$) und das negative für Fermionen (halbzahliger Spin, $s = 1/2, 3/2, \dots$). Dieses Theorem wurde von Pauli und Fiertz bewiesen[4].

Dieser kleine Unterschied im Vorzeichen in Glg. (6.4) führt zu dramatischen Unterschieden in den Eigenschaften von Fermionen und Bosonen, wie wir in den Abschnitten 6.2 und 6.3 sehen

[1] Als Beispiel betrachte man N Teilchen im Oszillator-Potential

[2] Man kann zeigen, dass $\hat{P}_{kl}$ hermitesch ist und daher reelle Eigenwerte besitzt. Dadurch ist in Glg. (6.4), die ein Eigenwertproblem von $\hat{P}_{kl}$ darstellt (natürlich kommutiert $\hat{P}$ mit $\hat{H}$ und besitzt daher dieselben Eigenfunktionen), nur der reelle Koeffizient (Eigenwert) ± 1 möglich.

[3] Details werden in der Wahlfach-Vorlesung "Theoretische Physik" bzw. in der Vorlesung "Quantenstatistik" behandelt

[4] Der Beweis erfordert Methoden der relativistischen Quantentheorie.

werden.

Besetzungszahl-Darstellung. Die Unterschiede in den beiden Zuständen $|\Psi_j\rangle$ und $|\Psi'_j\rangle$ sind offensichtlich irrelevant für messbare Größen. Was beide gemeinsam haben, ist die Zahl der Teilchen in den Orbitalen mit den Quantenzahlen j_l und j_k. Dies legt eine neue Darstellung der N-Teilchen-Zustände nahe, bei der von der (irrelevanten) "Identität" der Teilchen abstrahiert und stattdessen nur die Zahl n_i aller Teilchen, die sich in Orbital j_i befinden, gezählt wird. Diese Zahlen $n_i = 0, 1, 2, \dots N$ nennt man die *Besetzungszahlen* (der 1-Teilchen-Orbitale $|\phi_i\rangle$). Die Besetzungszahl-Darstellung erweist sich als physikalisch korrekt und gleichzeitig effizient für die statistische Mechanik und Thermodynamik von Bosonen und Fermionen. Dafür kommen wir ohne detaillierte Kenntnis der Zustände aus. Wir benötigen lediglich die Teilchenzahl und N-Teilchen-Energie, die sich durch die Gesamtheit der Besetzungszahlen, $\{n_p\} = \{n_1, n_2, \dots\}$ ausdrücken lassen:

$$N = \sum_{p=1}^{\infty} n_p \,, \tag{6.5}$$

$$E_j = E_{j_1, j_2, \dots j_N} = \sum_{p=1}^{\infty} \epsilon_p \, n_p \,. \tag{6.6}$$

Man beachte, dass es i.a. unendlich viele Einteilchenorbitale gibt, über die zu summieren ist, obwohl wir nur N Teilchen im System haben, die nur N Orbitale besetzen (die restlichen n_p sind gleich Null).

6.1.3 Statistische Mechanik in der Besetzungszahl-Darstellung. Großkanonischer Dichteoperator und Zustandssumme

Mit der Besetzungszahl-Darstellung finden wir sofort die kanonische Zustandssumme:

$$Z^K(T, V, N) = \sum_j e^{-\beta E_j} = \sum_{\{n_p\}} e^{-\beta \sum\limits_{p=1}^{\infty} \epsilon_p \, n_p} \,, \quad \text{mit} \quad \sum_p n_p = N \,, \tag{6.7}$$

wobei wir im zweiten Teil das Resultat (6.6) verwendet haben und die Summe über alle Besetzungszahl-Kombinationen läuft, die die Nebenbedingung (6.5) erfüllen. Diese Nebenbedingung bauen wir jetzt explizit in die Zustandssumme (6.7) ein:

$$Z^K(T, V, N) = \sum_{\{n_p\}} \Delta\left(N - \sum_p n_p\right) \, e^{-\beta \sum\limits_{p=1}^{\infty} \epsilon_p \, n_p} \,, \tag{6.8}$$

mit dem Kronecker-Symbol $\Delta(x) = 1$, für $x = 0$ und $\Delta(x) = 0$ sonst.
Die Form (6.8) erweist sich als sehr vorteilhaft für die Berechnung der großkanonischen Zustandssumme, zu der wir jetzt übergehen.

Großkanonische Zustandssumme. Wir verwenden das Resultat aus Abschnitt 3.6.2, in das wir den Ausdruck (6.8) einsetzen:

$$\begin{aligned} Z^G(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z^K(T, V, N) = \\ &= \sum_{\{n_p\}} \sum_{N=0}^{\infty} \Delta\left(N - \sum_p n_p\right) \, e^{\beta\mu N} \, e^{-\beta \sum\limits_{p=1}^{\infty} \epsilon_p \, n_p} \,. \end{aligned}$$

Hier wird über alle möglichen Kombinationen von Besetzungszahlen $\{n_p\}$ summiert, wobei alle möglichen Gesamtteilchen-Zahlen N auftreten. Die innere Summe ist dabei nur für ein einziges N von Null verschieden, für das $N = \sum_p n_p$ erfüllt ist. Damit kann diese Summe ausgeführt werden, und wir erhalten

$$\begin{aligned} Z^G(T,V,\mu) &= \sum_{\{n_p\}} e^{\beta \sum\limits_{p=1}^{\infty} (\mu - \epsilon_p)\, n_p} = \\ &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \ldots e^{\beta(\mu-\epsilon_1) n_1} \cdot e^{\beta(\mu-\epsilon_2) n_2} \cdot \ldots\,, \end{aligned}$$

wobei wir berücksichtigt haben, dass die Summe über $\{n_p\}$ eine unabhängig Summation über alle einzelnen Besetzungszahlen bedeutet und wir die Summe im Exponenten als ein Produkt von Exponenten umschreiben können. Jeder dieser Exponenten wird dabei nur von einer einzelnen Summe erfasst, so dass der Ausdruck als ein Produkt geschrieben werden kann;

$$Z^G(T,V,\mu) = \prod_p \zeta_p(T,V,\mu)\,, \qquad \text{mit} \quad \zeta_p(T,V,\mu) \equiv \sum_{n_p} e^{\beta(\mu-\epsilon_p) n_p}\,. \tag{6.9}$$

Damit haben wir die großkanonische Zustandssumme identischer Quantenteilchen mit Spin gefunden. Sie ist in Glg. (6.9) dargestellt als ein Produkt von Beiträgen ζ_p aller Einteilchen-Orbitale $|\phi_p\rangle$ mit der Energie ϵ_p, wobei über alle möglichen Besetzungszahlen n_p des Orbitals summiert wird.

Großkanonisches Potential. Das großkanonische Potential folgt wie bisher aus der Zustandssumme (6.9):

$$\Omega(T,V,\mu) = -k_B T \ln Z^G(T,V,\mu) = -k_B T \sum_p \ln \zeta_p(T,V,\mu)\,, \tag{6.10}$$

und ergibt sich hier als Summe aller einzelnen Orbitalbeiträge.

Großkanonischer Dichteoperator. Unser bisheriges Resultat für den Großkanonischen Dichteoperator, bleibt in Operatorform unverändert,

$$\hat{\rho}^G(T,V,\mu) = \frac{e^{\beta(\mu \hat{N} - \hat{H})}}{Z^G(T,V,\mu)}\,,$$

allerdings änderst sich die Matrixform. Bisher hatten wir dafür N-Teilchenzustände mit den Quantenzahlen $j = (j_1, j_2, \ldots j_N)$ sowie ein vorgegebenes N verwendet, für die sich eine Diagonalmatrix ergab, mit den Diagonaleinträgen $\rho^G_{j,N}(T,V,\mu) = (Z^G)^{-1} \exp\{\beta(\mu N - E^j_N)\}$. In der Besetzungszahl-Darstellung geht die Dichtematrix direkt über in (sie bleibt diagonal)

$$\rho^G_{\{n_p\}}(T,V,\mu) = \frac{e^{\beta \sum\limits_{\bar{p}} (\mu - \epsilon_{\bar{p}}) n_{\bar{p}}}}{\prod\limits_{\bar{p}} \zeta_{\bar{p}}(T,V,\mu)}\,, \tag{6.11}$$

wo der Mikrozustand durch die Gesamtheit der Besetzungszahlen, $\{n_p\}$ bestimmt ist.
Thermodynamische Erwartungswerte lassen sich mit den Resultaten für die großkanonische Dichtematrix (6.11) und die Zustandssumme (6.9) leicht berechnen. Die Observablen müssen dabei aber durch die Besetzungszahlen ausgedrückt werden. Als Beispiel betrachten wir die mittleren Besetzungszahlen und die mittlere Teilchenzahl.

Erwartungswerte der Besetzungszahlen. Die mittlere Besetzungszahl von Orbital $|\phi_p\rangle$ im großkanonischen Ensemble folgt aus

$$\begin{aligned}\langle n_p\rangle_G(T,V,\mu) &= \sum_{\{\bar{n}_p\}} n_p\, \rho^G_{\{\bar{n}_p\}}(T,V,\mu) = \\ &= \frac{\sum\limits_{n_p} n_p\, e^{\beta n_p(\mu-\epsilon_p)} \cdot \prod\limits_{\bar{p}\neq p} \zeta_{\bar{p}}}{\sum\limits_{n_p} e^{\beta n_p(\mu-\epsilon_p)} \cdot \prod\limits_{\bar{p}\neq p} \zeta_{\bar{p}}} = \\ &= k_B T \frac{\partial \ln \zeta_p(T,V,\mu)}{\partial \mu}\Big|_{T,V}\,, \end{aligned} \tag{6.12}$$

wobei wir im Zähler und Nenner den Faktor mit $\bar{p} = p$ separat aufgeschrieben haben. Die Beiträge aller Faktoren $\zeta_{\bar{p}}$ mit $\bar{p} \neq p$ in der zweiten Zeile kürzen sich, und es verbleibt nur der Beitrag der reduzierten Zustandssumme desselben Orbitals, ζ_p, Glg. (6.12).
Analog berechnen wir die mittlere Teilchenzahl im System unter Verwendung von Glg. (6.10) gemäß den Standardausdrücken für das großkanonische Ensemble

$$\begin{aligned}\langle \hat{N}\rangle_G(T,V,\mu) &= -\frac{\partial \Omega(T,V,\mu)}{\partial \mu}\Big|_{T,V} = k_B T \sum_p \frac{\partial \ln \zeta_p(T,V,\mu)}{\partial \mu}\Big|_{T,V} = \\ &= \sum_p \langle n_p\rangle_G(T,V,\mu) = N\,. \end{aligned}$$

Die mittlere Teilchenzahl stimmt, wie zu erwarten war, mit dem Eigenwert N von $\hat{N}$ überein. In gleicher Weise lassen sich die Erwartungswerte und Fluktuationen anderer thermodynamischer Größen berechnen.

Alle bisherigen Resultate gelten gleichermaßen für Fermionen und Bosonen. Wir werden in Kürze sehen, dass der einzige wesentliche Unterschied zwischen beiden in den möglichen Werten der Besetzungszahlen liegt. Für die Fermionen gilt dabei das Pauliprinzip, während für Bosonen besondere Vielteilcheneffekte, wie Bose-Einstein-Kondensation und Suprafluidität auftreten.

6.2 Fermistatistik

Wir beginnen die Untersuchung der Thermodynamischen Eigenschaften von Teilchen mit Spin mit dem Fall halbzahligen Spins. Dieser führt – wie wir am Beispiel zweier Teilchen gesehen hatten – auf einen Vorzeichenwechsel der Wellenfunktion unter Teilchenaustausch, s. (6.4), woraus sofort das Pauliprinzip folgt.

6.2.1 Pauliprinzip

Wenn wir in Gleichung (6.4) jetzt den Spezialfall $j_l = j_k$ betrachten, ist der Zustand $|\Psi'_j\rangle$ physikalisch identisch zu $|\Psi_j\rangle$, gleichzeitig gilt aber $|\Psi'_j\rangle = -|\Psi_j\rangle \equiv |\Psi_j\rangle$. Dies ist nur möglich für $|\Psi_j\rangle \equiv 0$. Das heißt, der Vielteilchenzustand mit $j_l = j_k$ existiert nicht. Übersetzt in Besetzungszahlen bedeutet das: $n_l = 2$ ist nicht möglich. Wegen der Allgemeingültigkeit unserer Betrachtungen (sie gelten für beliebige Orbitale und beliebig viele Teilchen im System) schlussfolgern wir: Für Fermionen kann ein beliebiges 1-Teilchenorbital $|\phi_i\rangle$ nur einfach besetzt (oder unbesetzt) sein. Das heißt, die zulässigen Werte der Besetzungszahlen für Fermionen sind gegeben durch

$$n_p = \{0,1\}\,,\ \forall p\,, \qquad \textbf{Pauliprinzip}$$