

VII. Quantenstatistik

VII.1. Symmetrien

Betrachte System aus N Quantenteilchen.

Teilchen

(Mikro-)

→ Zustand des Systems wird beschrieben durch Wellenfunktion (N -Teilchen-Wellenfunktion)

$$\Psi(q_1, \dots, q_N) = \Psi(1, 2, \dots, N)$$

↑ Teilchenkoordinaten, z.B. Ort und/oder Spin

Genaue Fern (im Hilbertraum)

$$\Psi(1, 2, \dots, N)$$

$$\rightarrow | \varphi_{\alpha_1}^{(1)} \varphi_{\alpha_2}^{(2)} \dots \varphi_{\alpha_N}^{(N)} \rangle$$

φ : Einzelteilchenzustände

α_i : Die möglichen Zustände von Teilchen i $i = 1, \dots, N$

(i) : Teilchenindex

Wichtige Eigenschaft des quantenmechanischen Systems:
Die Teilchen sind ununterscheidbar

Dies ist eine Folge der
Austauschrelation:

"Behälter" der Teilchen können
nicht verfolgt werden

Folgerung aus der Ununterscheidbarkeit:

- Physikalische Größen wie die Gesamtenergie
und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit
müssen invariant gegenüber dem Austausch
zweier Teilchen sein!

Konsequenz im Detail

$$|\varphi_N\rangle = |\varphi_{k_1}^{(N)} \dots \varphi_{k_N}^{(N)}\rangle$$

$$\underbrace{\varphi(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N) \varphi^*(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N)}_{\langle \varphi_N | \varphi_N \rangle}$$

$$\textcircled{*} \quad \hat{=} \psi(1, \dots, j, \dots, i, \dots, N) \psi^*(1, \dots, j, \dots, i, \dots, N)$$

$$\text{mit } \psi(1, \dots, j, \dots, i, \dots, N)$$

$$\Rightarrow | \dots \varphi_{\alpha_i}^{(j)} \dots \varphi_{\alpha_j}^{(i)} \dots \rangle$$

nach Vertauschung: Teilchen j ist im Zustand α_i und Teilchen i ist im Zustand α_j

Aus $\textcircled{*}$ folgt dann

$$\psi(1, \dots, j, \dots, i, \dots, N) = \pm \psi(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N)$$

Formale Schreibweise für die Vertauschung
Führe den sogenannten Austauschoperator

$$\hat{P}_{ij} | \dots \varphi_{\alpha_i}^{(i)} \dots \varphi_{\alpha_j}^{(j)} \dots \rangle$$

$$= | \dots \varphi_{\alpha_i}^{(j)} \dots \varphi_{\alpha_j}^{(i)} \dots \rangle$$

es gilt

$$\hat{P}_{ij} \hat{P}_{ij} = \hat{1}$$

2-malige Anwendung führt
zurück zum Ausgangszustand

$$\Rightarrow \hat{P}_{ij}^{-1} = \hat{P}_{ij} \quad \textcircled{1}$$

Aufenthaltswahrscheinlichkeit muss erhalten
bleiben

$$\Rightarrow \langle \varphi_N | \varphi_N \rangle$$

$$\stackrel{!}{=} \langle \hat{P}_{ij} \varphi_N | \hat{P}_{ij} \varphi_N \rangle$$

$$\stackrel{!}{=} \langle \varphi_N | \hat{P}_{ij}^+ \hat{P}_{ij} | \varphi_N \rangle$$

$$\Rightarrow \hat{P}_{ij}^+ \hat{P}_{ij} \stackrel{!}{=} \hat{1}$$

$$\Rightarrow \hat{P}_{ij}^+ = \hat{P}_{ij}^{-1} \stackrel{\textcircled{1}}{=} \hat{P}_{ij}$$

\hat{P}_{ij} ist unitär

$$\Rightarrow \hat{P}_{ij}^+ = \hat{P}_{ij}$$

\hat{P}_{ij} ist also hermitesch!

\Rightarrow reelle Eigenwerte
nämlich ± 1

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ij} | \varphi^{(1)}_{\alpha_1} \dots \varphi^{(i)}_{\alpha_i} \dots \varphi^{(j)}_{\alpha_j} \dots \varphi^{(N)}_{\alpha_N} \rangle \\ = \pm | \varphi^{(1)}_{\alpha_1} \dots \varphi^{(j)}_{\alpha_j} \dots \varphi^{(i)}_{\alpha_i} \dots \varphi^{(N)}_{\alpha_N} \rangle \end{aligned}$$

Der N -Teilchen-Zustand verhält
sich also entweder "symmetrisch"
($\lambda = +1$) oder "antisymmetrisch"
($\lambda = -1$) unter Vertauschung von Teilchen

$$\hat{P}_{ij} | \varphi_N \rangle = \lambda | \varphi_N \rangle$$

$\underbrace{\quad}_{| \varphi_N \rangle \text{ vertauscht}}$

Die Symmetrieeigenschaft des N -Teilchen Zustands
ist eine feste Eigenschaft des zugehörigen
Vielteilchen Systems

→ Symmetrieeigenschaft ist
Erhaltungsgröße

$$[\hat{P}_{ij}, \hat{H}] = 0$$

Spin - Statistik - Theorem (Pauli)

• Teilchen mit halbzahligen Spin
($s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$) werden

$s = \frac{1}{2}$
z.B. Elektron,
Proton,
 ^3He ($s = \frac{1}{2}$)

durch antisymmetrischen Zustand $|\Psi\rangle$
beschreiben: „Fermionen“

• Teilchen mit ganzzahligen Spin
($s = 0, 1, \dots$) werden durch symmetrische
Zustände beschrieben
[Photon, H-Atom, He]

"Bosonen"

VII . 2. Symmetrien und "Besetzung" von Quantenzuständen

Der Zustand eines (Fermionen- oder Bosonen-) Systems aus N Teilchen kann auch durch die Angabe der Besetzungszahlen n_{α} der Einpartikelnzustände φ_{α} charakterisiert werden ("Besetzungszahl darstellen")

Beispiel: Teilchen im Kasten

Einpartikelnenergien:

$$\varepsilon_{\alpha} = \frac{2\pi^2}{L} (m_x^{\alpha}, m_y^{\alpha}, m_z^{\alpha})$$

m : ganze Zahlen

Spezialisierung m Teilchen auf wechselwirkendes
Systeme

Noch mehr Notation:

$$\sum_{\alpha} n_{\alpha} = N \quad \text{Gesamtteilchenzahl}$$

$$\sum_{\alpha} n_{\alpha} E_{\alpha} = E \quad \text{Gesamtenergie}$$

Energien der Einzelzustände

Der Unterschied zwischen Fermionen und
Bosonen liegt in den möglichen
Werten der Besetzungszahlen n_{α} !

- Bosonen (symmetrische Zustände)

Jeder Quantenzustand α kann beliebig oft besetzt werden!

$$n_{\alpha} = [0, N] \quad \forall \alpha$$

• Fermionen (antisymmetrischer Zustand)

Jeder Zustand kann höchstens einmal besetzt werden!

$$n_{\alpha} = [0, 1] \quad \forall \alpha$$

„Pauli-Prinzip“

(alternativ kann man das Pauli-Prinzip durch die „Slater-Determinante“ ausdrücken)

VII. 3. Großkanonische Zustandssumme

Zunächst: Kanonische Zustandssumme

$$Z_N = \sum_j e^{-\beta E_j}$$

Summe über alle
möglichen Energieeigenzustände
des Gesamtsystems

$$\text{hier } E_j = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \epsilon_{\alpha}$$

$$\Rightarrow Z_N = \sum_{\{n_{\alpha}\}} e^{-\beta \sum_{\alpha} n_{\alpha} \epsilon_{\alpha}}$$

\Rightarrow

Summe über alle möglichen Sätze $\{n_{\alpha}\}$
so, dass immer die Bedingung

$$\sum_{\alpha} n_{\alpha} = N \text{ erfüllt ist!}$$

Unhandliche Nebenbedingung?

Übergang zum großkanonischen
Ensemble: (N nicht fest)

$$Z_{GK} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N(N)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \sum_{\{n_{\alpha}\}}^* e^{-\beta \left(\sum_{\alpha} n_{\alpha} \epsilon_{\alpha} \right)}$$

benutze $\sum_{\alpha} n_{\alpha} = N$

$$Z_{GH} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_{\alpha}\}}^* e^{-\beta \sum_{\alpha} (\epsilon_{\alpha} - \mu) n_{\alpha}}$$

$$Z_{GH} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_{\alpha}\}}^* \prod_{\alpha} e^{\beta (\epsilon_{\alpha} - \mu) n_{\alpha}}$$

↑
Produkt

Da in Z_{GH} über alle Teilchenzahlen N summiert wird, können die Summen über die Besetzungszahlen ohne die lästige Nebenbedingung $(\sum_{\alpha} n_{\alpha} = N)$ durchgeführt werden!

$$\rightarrow Z_{GH} = \sum_{\{n_\alpha\}} \prod_{\alpha} e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)n_\alpha}$$

$$= \sum_{n_1=0}^{n_1^{\max}} \sum_{n_2=0}^{n_2^{\max}} \dots \prod_{\alpha} e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)n_\alpha}$$

Fermionen: $n_1^{\max} = n_2^{\max} = \dots = 1$

Boschen: $n_1^{\max} = n_2^{\max} = \dots = \infty$

Beachte noch:

Summation und Produkt in Z_{GH} können vertauscht werden.

Zeige das an Beispiel von Fermionen mit 2 Quantenzuständen

$$\alpha = 1, 2$$

$$x_{\alpha}^{n_{\alpha}} = e^{-\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu)n_{\alpha}} \quad (n_{\alpha} = 0, 1)$$

$$x_1^0 = 1 = x_2^0$$

$$x_1^1 = x_1, \quad x_2^2 = x_2$$

$$\sum_{\alpha} \prod_{\alpha} x^{\alpha} = \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 x_1^{n_1} x_2^{n_2} = \underbrace{(1+x_1)(1+x_2)}_{\prod_{\alpha} \sum_{n_{\alpha}} x^{\alpha}} = 1 + x_1 + x_2 + x_1 x_2$$

$$\Rightarrow Z_{GK} = \prod_{\alpha} \sum_{n_{\alpha}} e^{-\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu)n_{\alpha}}$$

Auswertung von Fermionen. ($n_{\alpha} = 0, 1$)

$$\Rightarrow Z_{GK}^{\text{Fermion}} = \prod_{\alpha} (1 + e^{-\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu)})$$

Zustandssumme einer idealen
Fermionen

Wendel-
Wortley

Bosonen :

$$n_\alpha = 0, 1, \dots, \infty$$

$$\text{Annahme: } e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)} < 1$$

$$\Leftrightarrow \mu < \epsilon_\alpha \quad \forall \alpha$$

$$\Leftrightarrow \mu < \epsilon_{\uparrow}^{\text{Grundzustand}}$$

Grundzustandenergie

In diesem Fall ist die Summe
in Z_{GU} eine konvergente geometrische Reihe

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^m x^k = \frac{1}{1-x}$$

$$\text{für } x < 1$$

$$\rightarrow Z_{GU}^{\text{Bosch}} = \prod_{\alpha} \left(1 - e^{-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)} \right)^{-1}$$

Großkanonisches Potential

$$J = -k_B T \ln Z_{GN} = \pm k_B T \sum_d \ln(1 \mp e^{\beta \epsilon_d})$$

oben (unten) Vorzeichen: Bosonen (Fermionen)