VII. Quantenstatistik

VII.1. Symmetrien

Betrachte System aus N quantenmechan. 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

Genauere Form (im Hilbertraum)

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

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

φ: Einteilchenzustände

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

(i): Teilchenindex

Wichtige Eigenschaft des quantenmechanischen Systems:
Die Teilchen sind ununterscheidbar

Das ist eine Folge der Unschärferelation:

„Bahnen" der Teilchen können nicht verfolgt werden

<u>Folgerung aus der Ununterscheidbarkeit</u>

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

$$\boxed{|\varphi_N\rangle = |\varphi^{(1)}_{k_1} \dots \varphi^{(N)}_{k_N}\rangle}$$

<u>Konsequenze im Detail</u>

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

$$\circledast \overset{!}{=} \psi(1,\dots,j,\dots,i,\dots,N)\,\psi^*(1,\dots,j,\dots,i,\dots,N)$$

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

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

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

Aus $\circledast$ folgt dann

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

Formalere Schreibweise für die Vertauschung

Führe den sogenannten <u>Austauschoperator</u>

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

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

es gilt

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

2-malige Anwende führt zurück zum Ausgangszustand

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

Aufenthaltswahrscheinlichkeit muß erhalten bleiben

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

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

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

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

$$\Leftrightarrow \underbrace{\hat{P}_{ij}^{+} = \hat{P}_{ij}^{-1}}_{\hat{P}_{ij} \text{ ist unitär}} \overset{(1)}{=} \hat{P}_{ij}$$

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

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

$\Rightarrow$ reelle Eigenwerte

nämlich ± 1

$$\hat{P}_{ij} | \varphi_{\alpha_1}^{(1)} \dots \varphi_{\alpha_i}^{(i)} \dots \varphi_{\alpha_j}^{(j)} \dots \varphi_{\alpha_N}^{(N)} \rangle$$

$$= \pm | \varphi_{\alpha_1}^{(1)} \dots \varphi_{\alpha_i}^{(j)} \dots \varphi_{\alpha_j}^{(i)} \dots \varphi_{\alpha_N}^{(N)} \rangle$$

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

$$\underbrace{\hat{P}_{ij} | \varphi_N \rangle}_{| \varphi_N \rangle^{\text{vertauscht}}} = \lambda | \varphi_N \rangle$$

Der Symmetriecharakter des N-Teilchen-Zustands ist eine feste Eigenschaft des zugehörigen Vielteilchensystems

$\Rightarrow$ Symmetriecharakter ist Erhaltungsgröße

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

Spin-Statistik-Theorem (Pauli)

- Teilchen mit halbzahligen Spin ($s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \ldots$) werden durch antisymmetrischen Zustand $|\Psi_N\rangle$ beschrieben: „Fermionen"

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

- Teilchen mit ganzzahligen Spin ($s=0,1,\ldots$) werden durch symmetrische Zustände beschrieben

Photonen, π-Mesonen, ^4He

„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 Einteilchenzustände φ_α charakterisiert werden ("Besetzungszahldarstellung")

Beispiel: Teilchen im Kasten

Einteilchenenergien

$$E_\alpha = \frac{2\pi}{L} \left(n_x^\alpha, n_y^\alpha, n_z^\alpha\right)$$

n : ganze Zahlen

Spezialisieren im Folgenden auf wechselwirkungsfreie Systeme

Noch mehr Notation:

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

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

Energien der Einteilchenzustände

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

$$Z_K \overset{= \mathrm{Tr}\, e^{-\beta \hat{H}}}{=} \sum_j e^{-\beta E_j}$$

Summe über alle
möglichen Energieeigenzustände
des Gesamtsystems

hier $E_j = \sum_\alpha n_\alpha \varepsilon_\alpha$

$$\Rightarrow Z_K = \sum_{\{n_\alpha\}}^{*} e^{-\beta \sum_\alpha n_\alpha \varepsilon_\alpha}$$

Summe über alle möglichen Sätze $\{n_\alpha\}$
so, dass immer die Bedingung
$\sum_\alpha n_\alpha = N$ erfüllt ist!

unhandliche Nebenbedingung!

Übergang zum großkanonischen
Ensemble: (N nicht fest)

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

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

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

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

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

Produkt

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

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

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

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

Bosonen: $n_1^{max} = n_2^{max} = \ldots = \infty$

Beachte noch:
Summation und Produkt in Z_{GK} können vertauscht werden.

Zeige das am Beispiel von
Fermionen mit 2 Quantenzuständen
$\alpha = 1, 2$

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

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

$$x_1^1 = x_1 \, , \; x_2^1 = x_2$$

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

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

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

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

Zustandssumme eines idealen (wechselwirkungsfrei) Fermigases

Bosonen:

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

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

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

$\Leftrightarrow \mu < \varepsilon^{\text{Grundzustand}}$

Grundzustandenergie

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

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

für $x < 1$

$$\rightarrow \boxed{Z_{GK}^{\text{Bose}} = \prod_\alpha \left(1 - e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)}\right)^{-1}}$$

Großkanonisches Potential

$$J = -k_B T \ln Z_{GK} = \pm k_B T \sum_\alpha \ln\left(1 \mp e^{-\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)}\right)$$

Oberes (unteres) Vorzeichen: Bosonen (Fermionen)