

II. Ideale Quantengase

In der statistischen Mechanik wollen wir uns zunächst nicht wechselwirkende Systeme ansehen. Das klassische ideale Gas haben wir bereits kennen gelernt. Jetzt wollen wir ideale Quantengase diskutieren, die für viele Systeme der kondensierten Materie wichtig sind.

II.1 Großkanonische Zustandssumme und großkanonisches Potential

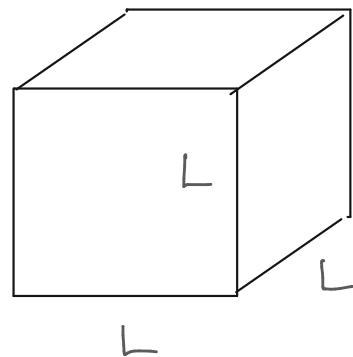
Die Behandlung von Quantengasen ist in der großkanonischen Gesamtheit am einfachsten!

- N identische Teilchen im Volumen $V = L^3$

$$(249) \quad \hat{H} = \sum_{j=1}^N \frac{\hat{\vec{p}}_j^2}{2m}$$

$$[\hat{\vec{p}}, \hat{H}] = 0$$

$\Rightarrow$ Eigenfunktionen von $\hat{H} \approx$ Eigenfunktionen von $\hat{\vec{p}}$



(250) 1 Teilchen $\varphi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{p} \cdot \vec{r} / \hbar}$

Impuls eigenwerte

(251) $\vec{p} = \frac{2\pi\hbar}{L} (v_1, v_2, v_3) \quad v_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Energie eigenwerte

(252) $\varepsilon_{\vec{p}} = \frac{\vec{p}^2}{2m}$

Zustandssumme ist Summe aller Zustände
nicht aller Energien $\Rightarrow$ Entartungen berücksichtigen!

z.B. Spin $s \rightarrow (2s+1)$ Zustände m_s

vereinfachte Notation

(253) $p \equiv (\vec{p}, m_s)$

N-Teilchen Eigenfunktionen

Symmetrisch antisymmetrisch

Bosonen

(254) $\varphi_{p_1 p_2 \dots p_N}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) =$
 $= \mathcal{N} \sum_{\underline{P}} \varphi_{p_1}(\vec{r}_1) \varphi_{p_2}(\vec{r}_2) \dots \varphi_{p_N}(\vec{r}_N)$

$\underline{P}$: alle Permutationen der Impulsindizes

Fermionen

$$\begin{aligned} \psi_{p_1 p_2 \dots p_N}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \\ (255) \quad = \mathcal{N} \sum_{\underline{P}} \text{sgn}(\underline{P}) \varphi_{p_1}(\vec{r}_1) \varphi_{p_2}(\vec{r}_2) \dots \varphi_{p_N}(\vec{r}_N) \end{aligned}$$

$\text{sgn}(\underline{P})$: Signum der Permutation

$$= (-1)^{\#}$$

$\#$: Anzahl der paarweisen Vertauschungen die notwendig sind um aus der Anfangskonfiguration der $p_1 \dots p_N$ die jeweilige aktuelle zu erzeugen

Aufgrund der (vollständigen) Symmetrisierung bzw. Antisymmetrisierung ist der Vielteilchenzustand vollständig durch Besetzungszahlen bestimmt.

n_p : Anzahl der Teilchen im Impulszustand
 $p = (\vec{p}, m_s)$

Bosonen:

$$n_p = 0, 1, 2, 3, \dots$$

(256)

Fermionen:

$$n_p = 0, 1$$

Normierungsfaktor ($\varphi_p(\vec{r})$ seien normiert)

(257) Fermionen

$$\mathcal{N} = \frac{1}{\sqrt{N!}}$$

(258) Bosonen

$$\mathcal{N} = \frac{1}{\sqrt{N! n_{p_1}! n_{p_2}! \dots n_{p_N}!}}$$

(A) Warum großkanonische anstatt kanonische Zustandssumme?

(259) kanonisch

$$Z = \sum_{\{n_p\}} e^{-\beta E(\{n_p\})}$$

$$\text{mit } \sum_p n_p = N$$

Die Nebenbedingung $\sum_p n_p = N$ ist technisch schwierig zu berücksichtigen. Dagegen

großkanonisch

$$(260) \quad Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_p\} \\ \sum n_p = N}} e^{-\beta (E(\{n_p\}) - \mu \sum_p n_p)}$$

$$= \sum_{\{n_p\}} e^{-\beta (E(\{n_p\}) - \mu \sum_p n_p)}$$

$\{n_p\}$  Summe ohne Einschränkungen!

Für ein ideales, d.h. nicht-wechselwirkendes Gas gilt

$$(261) \quad E = \sum_p \varepsilon_p n_p$$

d.h.

$$(262) \quad Z_G = \sum_{\{n_p\}} e^{-\beta \sum_p (\varepsilon_p - \mu) n_p}$$

$$= \prod_p \left[\sum_n e^{-\beta (\varepsilon_p - \mu) n} \right]$$

• Bosonen $n=0,1,2,3,\dots$

$$Z_G = \prod_p \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta (\varepsilon_p - \mu) n}}_{\text{geometrische Reihe}} = \prod_p \frac{1}{1 - e^{-\beta (\varepsilon_p - \mu)}}$$

(263)

(264) Konvergenzbedingung

$$\mu < \varepsilon_p \quad \forall p$$

freie Bosonen und $V \rightarrow \infty$ d.h. $\mu < 0$

• Fermionen $n=0,1$

$$(265) \quad Z_G = \prod_p (1 + e^{-\beta (\varepsilon_p - \mu)})$$

großkanonisches Potential

$$(266) \quad \Phi = -k_B T \ln Z_G = \pm k_B T \sum_p \ln (1 \mp e^{-\beta(\epsilon_p - \mu)})$$

obere (untere) Vorzeichen: Bosonen (Fermionen)

(B) Besetzungsverteilung in Energie (Impuls) Eigenzuständen (Bose-Einstein, Fermi-Dirac Verteilung)

Aus der Thermodynamik wissen wir

$$N = \sum_p n(\epsilon_p) = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_T$$

$\Rightarrow$

$$N = \sum_p \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} \mp 1}$$

$\Rightarrow$

$$(267) \quad n(\epsilon_p) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} \mp 1}$$

Bose-Einstein

Fermi-Dirac

Behauptung:

$n(\epsilon_p)$: mittlere Besetzungszahl im Zustand p
(nicht notwendig zur Energie ϵ_p ; es kann
Entartungen geben!)

$$\begin{aligned}
\text{Bew.: } \langle n_q \rangle &= \text{Tr} \{ S_G \hat{n}_q \} = \\
&= \frac{\sum_{\{n_p\}} e^{-\beta \sum_p (\epsilon_p - \mu) n_p} n_q}{\sum_{\{n_p\}} e^{-\beta \sum_p (\epsilon_p - \mu) n_p}} = \frac{\prod_p \sum_{n_p} e^{-\beta (\epsilon_p - \mu) n_p} n_q}{\prod_p \sum_{n_p} e^{-\beta (\epsilon_p - \mu) n_p}} \\
&= \frac{\sum_{n_q} e^{-\beta (\epsilon_q - \mu) n_q} n_q}{\sum_{n_q} e^{-\beta (\epsilon_q - \mu) n_q}} \cdot \frac{\prod_{p \neq q} \sum_{n_p} e^{-\beta (\epsilon_p - \mu) n_p}}{\prod_{p \neq q} \sum_{n_p} e^{-\beta (\epsilon_p - \mu) n_p}} \\
&= - \frac{\partial}{\partial x} \ln \sum_n e^{-x n} \Big|_{x = \beta (\epsilon_q - \mu)} = n(\epsilon_q) \quad \square
\end{aligned}$$

• innere Energie

$$(268) \quad U = \langle \hat{H} \rangle = \sum_p \epsilon_p n_p$$

II.2 Thermodynamische Eigenschaften

(A) Allgemeines

$$\epsilon_p = \epsilon_{\vec{p}} = \frac{\vec{p}^2}{2m} \quad p = (\vec{p}, m_s)$$

$$(269) \quad \Rightarrow \sum_{\vec{p}} (\dots) = (2s+1) \sum_{\vec{p}} (\dots)$$

(2s+1) ist Entartungsgrad

für $V = L^3$ $\vec{p} = \frac{2\pi\hbar}{L} (v_1, v_2, v_3)$

Im Grenzfall $L \rightarrow \infty$ gilt

$$\sum_{\vec{p}} (\dots) = \sum_{v_1, v_2, v_3} (\dots)$$

(270) $\longrightarrow \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 \int dp_x \int dp_y \int dp_z = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{p}$

Bem: Wir werden noch sehen, daß für Bosonen
 und $\mu \rightarrow 0$ dieser Übergang zum Integral
 nicht geht ($\Rightarrow$ später)

Damit gilt für die mittlere Teilchenzahl

(271)
$$N = \frac{(2s+1)V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{p} n_p = \frac{(2s+1)V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp p^2 n_p$$

$$\stackrel{\uparrow}{\varepsilon = \frac{p^2}{2m}} = \frac{(2s+1)V}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1}$$

Nun führen wir zwei Größen ein

(272)
$$\lambda \equiv \hbar \sqrt{\frac{2\pi\beta}{m}} = \hbar \sqrt{\frac{2\pi}{m k_B T}}$$
 thermische Kohärenzlänge

(273)
$$z \equiv e^{\beta\mu}$$
 Fugazität

Damit ergibt sich für die Teilchen dichte

$$(274) \quad \frac{N}{V} = \frac{(2s+1)}{\lambda^3} \begin{cases} g_{3/2}(z) & \text{Bosonen} \\ f_{3/2}(z) & \text{Fermionen} \end{cases}$$

wobei wir die verallgemeinerten Zeta Funktionen

$$(275) \quad \left. \begin{matrix} g_\nu(z) \\ f_\nu(z) \end{matrix} \right\} = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\nu-1}}{e^x z^{-1} \mp 1}$$

- Analog zu (271) kann man thermodynamische Potentiale der idealen Quantengase berechnen:

großkanonisches Potential

$$(276) \quad \Phi = - \frac{(2s+1) V k_B T}{\lambda^3} \begin{cases} g_{5/2}(z) \\ f_{5/2}(z) \end{cases}$$

innere Energie

$$U = \frac{(2s+1)V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{p} \, n_p \, \varepsilon_{\vec{p}}$$

$$(277) \quad U = \frac{3}{2} \frac{(2s+1)V}{\lambda^3} k_B T \begin{cases} g_{5/2}(z) \\ f_{5/2}(z) \end{cases}$$

innere Energie eines idealen Gases aus Bosonen (g) bzw. Fermionen (f)

- Mit Hilfe der Gibbs-Duhem Relation

$$G = \mu N = U - TS + pV$$

und $\Phi = U - TS - \mu N = G - \mu N - pV$

folgt allgemein für Gase (d.h. nur Volumenarbeit und Teilchenaustauscharbeit)

$$(278) \quad \Phi = -pV$$

Aus Vergleich von (278), (277) und (276) folgt

$$(279) \quad U = \frac{3}{2} pV$$

Dies ist identisch für ideale klassische und ideale Quantengase!

(B) klassischer Grenzfall der idealen Quantengase

Nun wollen wir überprüfen, daß die gefundenen Relationen für ein ideales Quantengas im klassischen Limes in die der klassischen idealen Gase übergehen und quantenmechanische Korrekturen der idealen Gasgleichung ableiten.

Wir hatten bei idealen Gasen mit $V \rightarrow \infty$ $\epsilon_p \geq 0$ und damit $\mu < 0$.

Bose-Einstein / Fermi-Dirac Statistik

$$n(\epsilon_p) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_p - \mu)} \mp 1} = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \epsilon_p} \mp 1}$$

$$\approx e^{-\beta(\epsilon_p - \mu)} \quad \text{klassische Boltzmannverteilung}$$

falls
(280)

$$z \ll 1$$

klassischer Grenzfall

aus

$$\left. \begin{aligned} g_r(z) \\ f_r(z) \end{aligned} \right\} = \frac{1}{\Gamma(r)} \int_0^\infty dx \frac{x^{r-1}}{e^x z^{-1} \mp 1} = \frac{1}{\Gamma(r)} \int_0^\infty dx x^{r-1} e^{-x} z \frac{1}{1 \mp z e^{-x}}$$

$$= \frac{1}{\Gamma(r)} \int_0^\infty dx x^{r-1} e^{-x} z \sum_{l=0}^{\infty} (\pm 1)^l e^{-x l} z^l$$

$$= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \sum_{\ell=0}^{\infty} \left[\int_0^{\infty} dx x^{\nu-1} e^{-x(1+\ell)} \right] (\pm 1)^{\ell} z^{\ell+1}$$

Nun ist $y = x(1+\ell)$

$$\int_0^{\infty} dx x^{\nu-1} e^{-x(1+\ell)} = \int_0^{\infty} dy y^{\nu-1} \frac{e^{-y}}{(1+\ell)^{\nu}} = \frac{\Gamma(\nu)}{(1+\ell)^{\nu}}$$

Somit folgt

$$(281) \quad \left. \begin{array}{l} g_{\nu}(z) \\ f_{\nu}(z) \end{array} \right\} = \sum_{\ell=0}^{\infty} (\pm 1)^{\ell} z^{\ell+1} \frac{1}{(1+\ell)^{\nu}} = \sum_{\ell=1}^{\infty} (\pm 1)^{\ell+1} \frac{z^{\ell}}{\ell^{\nu}}$$

Teilchendichte

$$(282) \quad \frac{N}{V} = \frac{2s+1}{\lambda^3} \left\{ \begin{array}{l} g_{3/2}(z) \\ f_{3/2}(z) \end{array} \right\} = \frac{2s+1}{\lambda^3} \left(z \pm \frac{z^2}{2^{3/2}} + \mathcal{O}(z^3) \right)$$

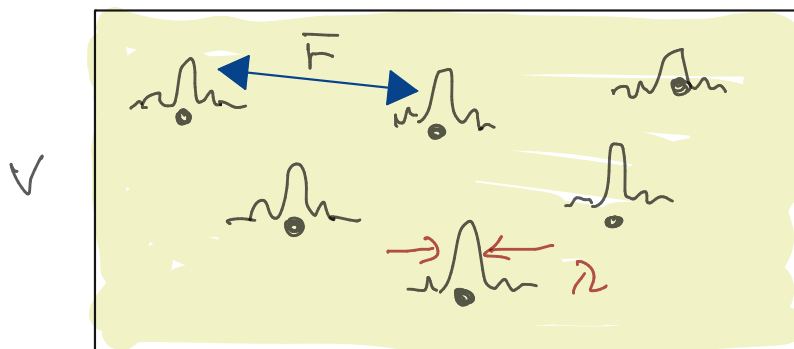
Da im klass. Grenzfall $z \ll 1$

$$\boxed{z^{(0)}} \quad \frac{N}{V} = \frac{2s+1}{\lambda^3} z^{(0)} \ll \frac{2s+1}{\lambda^3}$$

d.h. im klass. Grenzfall gilt

$$(283) \quad \boxed{\frac{N}{V} \ll (2s+1) \frac{1}{\lambda^3}}$$

Der mittlere Abstand der Teilchen ist viel größer als die thermische Kohärenzlänge!



$$\bar{r} \sim \sqrt[3]{\frac{V}{N}}$$

$$z^{(1)}$$

$$z = \frac{\lambda^3}{2s+1} \frac{N}{V} \mp \frac{z^2}{2^{3/2}}$$

$$(284) \quad z \approx \frac{\lambda^3}{2s+1} \frac{N}{V} \mp \left(\frac{\lambda^3}{2s+1} \frac{N}{V} \right)^2 \frac{1}{2^{3/2}}$$

$$z \text{ shg. } N/V \leftrightarrow z$$

• großkanonisches Potential

analog zu $\frac{N}{V}$

$$\bar{\Phi} = - \frac{(2s+1)}{\lambda^3} V k_B T \begin{cases} g_{5/2}(z) \\ f_{5/2}(z) \end{cases}$$

$$(285) \quad \bar{\Phi} = - \frac{(2s+1)}{\lambda^3} V k_B T \left(z \pm \frac{z^2}{2^{5/2}} + \mathcal{O}(z^3) \right)$$

Dies liefert mit (282) die thermische Zustandsgleichung eines idealen Quantengases im (fast) klassischen Limes!

$$(286) \quad pV = -\Phi = Nk_B T \left(1 \mp \frac{\lambda^3 N/V}{2^{5/2} (2s+1)} + \dots \right)$$

klassischer
Beitrag

Quantenkorrektur zum Druck

Bosonen: Verringerung

Fermionen: Erhöhung

Quantenkorrekturen:

- für Bosonen: effektive Anziehung
- für Fermionen: effektive Abstoßung (Pauli-Druck)

Aus Gl. (284) mit $z = e^{\beta\mu}$ können wir im klass. Grenzfall $z \ll 1$ eine Näherung für das chemische Potential ableiten:

$$(287) \quad \mu = k_B T \ln z = k_B T \left[\ln \left(\frac{\lambda^3 N}{(2s+1)V} \right) \mp \frac{1}{2^{3/2}} \frac{\lambda^3 N}{(2s+1)V} + \dots \right]$$

offensichtlich ist $\mu < 0 \rightarrow$ konsistent! $\left(\frac{\lambda^3 N}{(2s+1)V} \ll 1 \right)$

Desweiteren findet man für die freie Energie $F = \Phi + \mu N$

$$(288) \quad F = Nk_B T \left[\ln \left(\frac{\lambda^3 N}{(2s+1)V} \right) - 1 \mp \frac{\lambda^3 N}{(2s+1)V} + \dots \right]$$