2.2 Quantengas [TF 29-30]

Motivation: Auf Seiten 2 und 5 hatten wir einen Faktor $\frac{1}{N!}$ hinzugefügt, um ununterscheidbare Teilchen zu beschreiben. Ist dies immer korrekt bzw. wie kann die Prozedur begründet werden?

Vielteilchenquantenmechanik:

Die quantenmechanische Beschreibung eines Vielteilchensystems basiert sich auf den Begriff der Besetzungszahl. Seien ε_i die Energien von Einteilchenzuständen (z.B. $\varepsilon_i = \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}$) und n_i die entsprechenden Besetzungszahlen.

Für Fermionen (Spin $= \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \ldots$) gilt das Pauli-Prinzip: $n_i \in \{0,1\}$.
Für Bosonen (Spin $= 0,1,2,\ldots$) gibt es keine Begrenzung: $n_i \in \{0,1,2,\ldots\}$.

In der bisherigen Behandlung haben wir die Gesamtenergie als

$$E = \sum_{k=1}^{N} \varepsilon_k$$

ausgedrückt, wobei N die Teilchenzahl bezeichnet. Die entscheidende Neuigkeit bei der quantenmechanischen Behandlung ist, dass E jetzt mittels der Besetzungszahlen angegeben wird:

$$E = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \varepsilon_i \,,$$

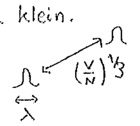
$$N = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \,.$$

Sonst bleibt die Zustandssumme unverändert, auch wenn die Summierungsindizes umbenannt werden:

$$Y = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta(E-\mu N)} \,.$$

Dabei ist wichtig, dass auch die Besetzungen der Spinzustände miteinbezogen werden.

Physikalisches Bild:
Aus Seite 2: $\lambda = \hbar\sqrt{\frac{2\pi}{mk_BT}} \propto \frac{1}{\sqrt{T}}$
Hohe T: λ klein.



⇒ klassische Beschreibung.
Niedrige T: λ gross.

Wellenpakete überlappen
⇒ quantenmechanische Beschreibung.

Der frühere Faktor $\frac{1}{N!}$ kann jetzt wie folgt verstanden werden. Wenn das System verdünnt ist (vgl. Kapitel 2.1), sind die meisten Besetzungszahlen gleich 0 oder 1. Dann gibt es keinen Unterschied zwischen Fermionen und Bosonen. Bei N Teilchen muss eine gegebene Konfiguration $\{n_i\}$ nur einmal gezählt werden, nicht $N!$-mal wie eine klassische Beschreibung mit unterscheidbaren Teilchen annehmen würde. (Auf Seite 12 wird die Bedingung für ein verdünntes System noch quantifiziert.)

— ∘ —

Bemerkung: Die Einteilchenenergien ε_i brauchen nicht nichtrelativistisch zu sein, auch relativistisch ist in Ordnung.

Fermionen:

Wir können die grosskanonische Zustandssumme explizit durchführen. Für ein Spin-$\frac{1}{2}$ Teilchen wie ein Elektron gibt es $2s+1=2$ Spinzustände. Wir bezeichnen die jeweiligen Besetzungszahlen mit $n_i^\uparrow, n_i^\downarrow$, wobei der Index i die Impulswerte numeriert. Folglich gilt *

$$E = \sum_i n_i^\uparrow \varepsilon_i + \sum_i n_i^\downarrow \varepsilon_i \,,$$

$$N = \sum_i n_i^\uparrow + \sum_i n_i^\downarrow \,,$$

$$Y = \sum_{\{n_i^\uparrow, n_i^\downarrow\}} e^{-\beta \sum_i \left[n_i^\uparrow(\varepsilon_i-\mu) + n_i^\downarrow(\varepsilon_i-\mu)\right]}$$

$$\stackrel{!}{=} \prod_i \left\{ \left[\sum_{n_i^\uparrow=0}^{1} e^{-\beta n_i^\uparrow(\varepsilon_i-\mu)} \right] \left[\sum_{n_i^\downarrow=0}^{1} e^{-\beta n_i^\downarrow(\varepsilon_i-\mu)} \right] \right\}$$

$$= \prod_i \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_i-\mu)} \right]^2 .$$

* Im Prizip kann auch ein Vakuumzustand (mit $\forall\, n_i^\uparrow, n_i^\downarrow = 0$) Energie, Druck, usw. tragen. Später werden solche Beiträge, bezeichnet mit E_0, p_0, usw, hinzugefügt.

Im Folgenden wird der Impulsindex i durch $p := |\vec{p}|$ ersetzt, so dass die physikalische Bedeutung klar wird. Das grosskanonische Potential lautet

$$J = -k_B T \ln Y$$

$$= -2 k_B T \sum_{\vec{p}} \ln\left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_p-\mu)} \right] .$$

Daraus kann die Teilchenzahl hergeleitet werden ($dJ = \ldots - N d\mu$):

$$N(T,V,\mu) = -\frac{\partial J(T,V,\mu)}{\partial \mu}$$

$$= 2 \cancel{k_B T} \sum_{\vec{p}} \frac{e^{-\beta(\varepsilon_p-\mu)}}{1+e^{-\beta(\varepsilon_p-\mu)}} \cdot \cancel{\beta}$$

$$= \underbrace{2}_{\boxed{\text{Zählt Spinzustände}}} \sum_{\vec{p}} \underbrace{\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p-\mu)}+1}}_{\boxed{\text{Fermi-Dirac-Verteilung} =: n_F(\varepsilon_p-\mu)}} .$$

Wichtig ist auch die Energie: $E = TS - pV + \mu N$, $J = -pV$, $S = -\frac{\partial J}{\partial T}$

$$\Rightarrow \quad E(T,V,\mu) = J - T\frac{\partial J}{\partial T} + \mu N = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{J}{T}\right) + \mu N$$

$$= 2 k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \sum_{\vec{p}} \ln\left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_p-\mu)}\right] + 2\mu \sum_{\vec{p}} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p-\mu)}+1}$$

$\boxed{\frac{\partial(-\beta)}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2}}$

$$= 2 \sum_{\vec{p}} \frac{\varepsilon_p - \cancel{\mu}}{e^{\beta(\varepsilon_p-\mu)}+1} + 2\cancel{\mu} \sum_{\vec{p}} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p-\mu)}+1}$$

$$= 2 \sum_{\vec{p}} \varepsilon_p\, n_F(\varepsilon_p-\mu) .$$

Um $E(T,V,N)$ zu erhalten, muss μ eliminiert werden.

Bosonen: Die Bestimmung der Zustandssumme kann für Bosonen wiederholt werden. Wir betrachten ein Spin-0 Teilchen, so dass es keine Spin-Entartung gibt. Dann gilt*

* Die Bemerkung bzgl. E_0, p_0 auf Seite 10 gilt auch hier.

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i ,$$

$$N = \sum_i n_i ,$$

$$\begin{aligned} Y &= \sum_{\{n_i\}} e^{-\sum_i \beta n_i (\varepsilon_i - \mu)} \\ &= \prod_i \left\{ \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta n_i (\varepsilon_i - \mu)} \right\} \\ &= \prod_i \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}} . \end{aligned}$$

Wenn wir wieder $i \to p$ bzw. $\vec{p}$ als Index ersetzen, folgt

$$\begin{aligned} J &= -k_B T \ln Y \\ &= k_B T \sum_{\vec{p}} \ln\left[1 - e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)}\right] . \end{aligned}$$

So ist die Teilchenzahl

$$\begin{aligned} N(T,V,\mu) &= -\frac{\partial J(T,V,\mu)}{\partial \mu} \\ &= \cancel{k_B T} \sum_{\vec{p}} \frac{e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)}} \cdot \cancel{\beta} \\ &= \sum_{\vec{p}} \underbrace{\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)} - 1}}_{\boxed{\text{Bose-Einstein-Verteilung} =: n_B(\varepsilon_p - \mu)}} , \end{aligned}$$

und für die Energie folgt, wie auf Seite 10,

$$\begin{aligned} E(T,V,\mu) &= -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{J}{T}\right) + \mu N \\ &= -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \sum_{\vec{p}} \ln\left[1 - e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)}\right] + \mu \sum_{\vec{p}} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)} - 1} \\ &\overset{\frac{\partial(-\beta)}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2}}{=} \sum_{\vec{p}} \frac{e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)}\,(\varepsilon_p - \cancel{\mu})}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)}} + \cancel{\mu} \sum_{\vec{p}} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)} - 1} \\ &= \sum_{\vec{p}} \varepsilon_p \, n_B(\varepsilon_p - \mu) . \end{aligned}$$

Wegen des Minus-Zeichens im Nenner ist $n_B(\varepsilon_p - \mu) > n_F(\varepsilon_p - \mu)$. Dies spiegelt die Tatsache wider, dass sich im jedem Impulszustand beliebig viele bosonische Quanten befinden können.

Klassischer Limes: Wenn wir auch noch den Druck bestimmen, können wir quantenmechanische Korrekturen zur Zustandsgleichung identifizieren. Wie im Kapitel 2.1, wird dazu eine Entwicklung in der „Fugazität" $e^{\beta\mu} \ll 1$ gebraucht. Sei $\underbrace{z = \pm 1}_{(B),\,(F)}$.

$$\Rightarrow N = (2s+1)\sum_{\vec p}\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p-\mu)}-z} = (2s+1)\sum_{\vec p}\frac{e^{-\beta(\varepsilon_p-\mu)}}{1-\underbrace{z\,e^{-\beta(\varepsilon_p-\mu)}}_{\ll 1}}$$

$$= (2s+1)\sum_{\vec p}\left\{e^{-\beta\varepsilon_p}e^{\beta\mu} + z\,e^{-2\beta\varepsilon_p}e^{2\beta\mu} + \dots\right\}.$$

Mit $Z_1 := (2s+1)\sum_{\vec p} e^{-\beta\varepsilon_p}$, $Z_2 := (2s+1)z\sum_{\vec p} e^{-2\beta\varepsilon_p}$ gilt $N \approx Z_1 e^{\beta\mu} + Z_2 e^{2\beta\mu}$

$$\Rightarrow e^{\beta\mu} \approx \frac{-Z_1 \overset{+}{(-)} \sqrt{Z_1^2 + 4NZ_2}}{2Z_2} = \frac{N}{Z_1} - \frac{N^2 Z_2}{Z_1^3} + \dots$$

Dies muss im Ausdruck von $J = -pV$ eingesetzt werden:

$$pV = -J = (2s+1)\,k_BT\,(-z)\sum_{\vec p}\ln\left[1 - z e^{-\beta(\varepsilon_p-\mu)}\right]$$

$$\overset{\ln(1-x) = -x - \frac{x^2}{2}\dots}{=} (2s+1)\,k_BT\,(-z)\sum_{\vec p}\left[-z e^{-\beta\varepsilon_p}e^{\beta\mu} - \frac{1}{2}e^{-2\beta\varepsilon_p}e^{2\beta\mu} + \dots\right]$$

$$\overset{z^2 = 1}{=} k_BT\left[Z_1 e^{\beta\mu} + \frac{Z_2}{2}e^{2\beta\mu} + \dots\right]$$

$$\overset{\text{Einsatz von } e^{\beta\mu}}{=} k_BT\left[N - \frac{N^2 Z_2}{Z_1^2} + \frac{N^2 Z_2}{2Z_1^2} + \dots\right]$$

$$= k_BT\,N\underbrace{\left[1 - \frac{NZ_2}{2Z_1^2} + \dots\right]}_{=:\ 1 + nB_{qm}(T) + \dots \ (\text{vgl. Seite } 6)}.$$

So erhalten wir einen Virialkoeffizienten aus der Quantenmechanik (nicht aus Wechselwirkungen wie im Kapitel 2.1):

$$B_{qm}(T) = -\frac{V}{2}\cdot\frac{z}{2s+1}\cdot\frac{\sum_{\vec p} e^{-2\beta\varepsilon_p}}{\left[\sum_{\vec p} e^{-\beta\varepsilon_p}\right]^2}$$

$$\overset{\text{Seite 2: } \sum_{\vec p} \approx \frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\int d^3\vec p}{\approx} -\frac{z}{2(2s+1)}\cdot\frac{\overbrace{\int\frac{d^3\vec p}{(2\pi\hbar)^3}e^{-2\beta\varepsilon_p}}^{\frac{1}{2\sqrt{2}}\cdot\frac{1}{\lambda^3}}}{\Big[\underbrace{\int\frac{d^3\vec p}{(2\pi\hbar)^3}e^{-\beta\varepsilon_p}}_{\frac{1}{\lambda^3}\ (\text{vgl. Seite } 2)}\Big]^2}$$

$$= -\frac{z\lambda^3}{4\sqrt{2}\,(2s+1)}.$$

Das Vorzeichen ist positiv für Fermionen („Pauli – Repulsion"), negativ für Bosonen (Attraktion, wie der Anteil „a" von Wechselwirkungen auf Seite 7.) Im verdünnten Limes

$$\lambda^3 \ll \frac{V}{N}$$

sind die quantenmechanischen Korrekturen klein ($nB_{qm} \ll 1$).

— o —