

Ideale Quantengase

Wir haben in unseren Betrachtungen zum idealen Gas an verschiedenen Stellen schon bemerkt, daß wir Quanteneffekte nur teilweise (etwa bei der Einführung des $1/N!$ Vorfaktors) oder unzureichend (etwa bei großen thermischen Wellenlängen $\lambda^3 \sim V$) in unseren Rechnungen berücksichtigt haben. Dies wollen wir an dieser Stelle korrigieren und ideale (= nicht - wechselwirkende) Quantengase von Bosonen und Fermionen vollumfassend beschreiben.

Bosonen und Fermionen

Symmetrie der Wellenfunktion unter Permutationen

In der Quantenmechanik hat die Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen physikalische Konsequenzen, die weit über den Korrekturfaktor $1/N!$ in der klassischen Zustandssumme hinausgehen.

Ein quantenmechanisches N-Teilchen-System wird beschrieben durch die Wellenfunktion

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t)$$

Vertauschung zweier Teilchen durch den Permutationsoperator

$$P_{mn} \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_m, \dots, \vec{r}_n, \dots, \vec{r}_N, t) = \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \dots, \vec{r}_m, \dots, \vec{r}_N, t)$$

Wegen Ununterscheidbarkeit: $|P_{mn} \psi|^2 = |\psi|^2$

$$\rightarrow P_{mn} \psi = e^{i\alpha} \psi$$

Phase

$$\left. \begin{array}{l} \alpha = 0 \text{ oder } \pi \\ e^{i\alpha} = \pm 1 \end{array} \right\}$$

Außerdem gilt: $(P_{mn})^2 = \mathbb{1}$ (Einheitsoperator)

$\alpha = 0$: Wellenfunktion ist symmetrisch } S.N. Bose 1924
Teilchen sind Bosonen } P.A.M. Dirac 1926

$\alpha = \pi$: Wellenfunktion ist antisymmetrisch } E. Fermi 1926
Teilchen sind Fermionen

allgemeines α : "Anyonen" existieren als Anregungen in 2D Elektronengas } R.B. Laughlin
 $\rightarrow$ fraktioneller Quanten-Hall-Effekt } 1983

Wir betrachten nun speziell ein System von nicht-wechselwirkenden, identischen Teilchen ("ideales Gas" im allgemeinen Sinne) mit Hamilton-Operator

$$H = \sum_{v=1}^N h_v$$

└ Einteilchen-Operator

Die Eigenfunktionen des Einteilchen-Operators h seien

$$h \varphi_{\mu}(\vec{r}) = \varepsilon_{\mu} \varphi_{\mu}(\vec{r})$$

└ Einteilchen-Energie

Dann ist jede Linearkombination von Produktzuständen ein Eigenzustand des N -Teilchen-Hamiltonians H

$$\psi = \varphi_{\mu_1}(\vec{r}_1) \underbrace{\varphi_{\mu_2}(\vec{r}_2) \dots \varphi_{\mu_N}(\vec{r}_N)}_{\text{Teilchen \#2 in Zustand } \mu_2 \text{ etc.}}$$

$$\rightarrow H\psi = \sum_{v=1}^N h_v \prod_{v=1}^N \varphi_{\mu_v}(\vec{r}_v) = \sum_{v=1}^N \varepsilon_{\mu_v} \cdot \psi$$

└ h_v wirkt nur auf Teilchen v bei $\vec{r}_v$

Eine allgemeine Linearkombination von Produktzuständen ist aber weder symmetrisch noch antisymmetrisch.

symmetrisierter Produktzustand

Sei $\pi(1), \pi(2), \dots, \pi(N)$ eine Permutation der Zahlen $1, \dots, N$. Es gibt $N!$ derartige Permutationen.

Dann ist der symmetrisierte Produktzustand aus Einteilchenzuständen $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N$ gegeben durch

$$\psi_s(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\pi} \varphi_{\mu_{\pi(1)}}(\vec{r}_1) \dots \varphi_{\mu_{\pi(N)}}(\vec{r}_N)$$

└ Normierungsfaktor └ Summe über alle Permutationen

Falls alle μ_i verschieden sind, ist $\mathcal{N} = \sqrt{N!}$.

ψ_s ist ein möglicher Zustand für N Bosonen.

Antisymmetrisierter Produktzustand

Jede Permutation π lässt sich aus elementaren Vertauschungen zusammensetzen. Das Vorzeichen einer Permutation ist

$$\text{sgn}(\pi) = \begin{cases} +1 & \text{Permutation aus gerader Zahl von Vertauschungen} \\ -1 & \text{---||--- ungerader ---||---} \end{cases}$$

Der antisymmetrisierte Produktzustand ist dann

$$\begin{aligned} \parallel \psi_A(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= \frac{1}{N!} \sum_{\pi} \text{sgn}(\pi) \varphi_{\mu_{\pi(1)}}(\vec{r}_1) \dots \varphi_{\mu_{\pi(N)}}(\vec{r}_N) \\ &= \frac{1}{N!} \det \begin{pmatrix} \varphi_{\mu_1}(\vec{r}_1) & \dots & \varphi_{\mu_N}(\vec{r}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_{\mu_1}(\vec{r}_N) & \dots & \varphi_{\mu_N}(\vec{r}_N) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Slater - Determinante
 $N! = \sqrt{N!}$

Daraus folgt unmittelbar das Pauli-Prinzip

$$\left. \begin{array}{l} \vec{r}_i = \vec{r}_j \\ \text{oder } \mu_i = \mu_j \end{array} \right\} \text{ für } i \neq j \rightarrow \psi_A = 0$$

Zwei Fermionen können nicht den gleichen Zustand besetzen.

Beispiel: $N = 2$

$$\psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \left(\varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) + \varphi_1(\vec{r}_2) \varphi_2(\vec{r}_1) \right)$$

$$\psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \left(\varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) - \varphi_1(\vec{r}_2) \varphi_2(\vec{r}_1) \right)$$

Insbesondere gilt für die Wahrscheinlichkeit, beide Teilchen am selben Ort anzutreffen

$$|\psi_A(\vec{r}, \vec{r})|^2 = 0 \quad \text{statistische Abstoßung}$$

$$|\psi_S(\vec{r}, \vec{r})|^2 = 2 \cdot \underbrace{|\varphi_1(\vec{r})|^2 |\varphi_2(\vec{r})|^2}_{\text{Wahrscheinlichkeit für unterscheidbare Teilchen}}$$

statistische Anziehung!

Spin - Statistik - Theorem (Lüders + Zumino 1958)

- || Teilchen mit ganzzahligem Spin sind Bosonen.
 || Teilchen mit halbzahligem Spin sind Fermionen.

Plausibilitätsargument (Feynman)

(i) Eigenfunktion der z-Komponente des Drehimpulses

$$Y_{\ell m} \sim e^{im\varphi} \quad m = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell$$

└ Kugelflächenfunktion

Drehung um 2π : $\varphi \rightarrow \varphi + 2\pi$

$$e^{im\varphi} \rightarrow e^{im(\varphi+2\pi)} = e^{im\varphi}$$

falls m, ℓ ganzzahlig

Benutzt man dieselben Eigenfunktionen für halbzahligen Drehimpuls (= Spin)
 so gilt $e^{im(\varphi+2\pi)} = -e^{im\varphi}$

→ Wellenfunktion ändert bei Drehung um 2π ihr Vorzeichen

(ii) Vertauschung zweier Teilchen entspricht einer Drehung von 2π .

Fermi-Dirac und Bose-Einstein-Verteilungen

Wir wollen nun ein Gas aus Fermionen mit Spin $\frac{1}{2}$ oder Bosonen mit ganzzahligem Spin betrachten. Unser erster Schritt in diese Richtung ist eine effektive Beschreibung eines Mikrozustands. Hierzu führen wir die sogenannte Besetzungszahldarstellung ein.

Besetzungszahldarstellung

Die Zustände ψ_S und ψ_A sind eindeutig festgelegt durch die Angabe, welche Einteilchen-Zustände μ mit wieviel Teilchen besetzt sind:

$$\psi_S, \psi_A \rightarrow |\{n_\mu\}\rangle = |n_1, n_2, \dots\rangle$$

n_μ = Anzahl der Teilchen im Zustand μ

$n_\mu = 0$ oder 1 für Fermionen (Pauli-Prinzip)

$n_\mu = 0, 1, 2, \dots, N$ für Bosonen

$$\sum_{\mu} n_{\mu} = N \quad (i)$$

Die Energie des Zustands ist dann $\mathcal{H} |n_1, n_2, \dots\rangle = \sum_{\mu} \epsilon_{\mu} n_{\mu} \quad (ii)$

Auf der Basis von (i) und (ii) kann die Thermodynamik großkanonisch entwickelt werden.

Die großkanonische Zustandssumme

Wir summieren über Mikrozustände mit beliebiger Teilchenzahl N , d.h. über alle von der Teilchen-Statistik (Bosonen vs. Fermionen) erlaubten Kombinationen der Besetzungszahlen $\{n_j\}$

$$\begin{aligned} \gamma(\beta, \mu) &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \dots \underbrace{e^{-\beta(\sum_j n_j \epsilon_j - \mu \sum_j n_j)}}_{\prod_j \exp\{-\beta n_j (\epsilon_j - \mu)\}} \\ &= \prod_j \underbrace{\sum_{n_j} (e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)})^{n_j}}_{\text{Zustandssumme } \chi_j \text{ des Zustandes } j} = \prod_j \chi_j \end{aligned}$$

Mit dieser Zustandssumme γ_j für einen Zustand j

$$\gamma_j = \sum_{n_j} \left(e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)} \right)^{n_j}$$

können wir nun weiterarbeiten. Unabhängig von der Teilchen-Statistik können wir damit etwa die mittlere Besetzungszahl des Zustandes j berechnen

$$\langle n_j \rangle = k_B T \cdot \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \gamma_j \quad \rightarrow \text{Gesamtteilchenzahl } N = \sum_j \langle n_j \rangle$$

Abhängig von der Teilchen-Statistik können wir γ_j weiter auswerten:

(i) Fermionen $n_j = 0, 1$

$$\rightarrow \gamma_j = 1 + e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)}$$

$$\rightarrow \langle n_j \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left(1 + e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)} \right) = \frac{e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)}}$$

$$= \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} + \underline{1}}$$

Fermi-Dirac
Verteilung

(ii) Bosonen $n_j = 0, 1, 2, \dots$

$$\rightarrow \gamma_j = \sum_{n_j=0}^{\infty} \left(e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)} \right)^{n_j} \quad \text{geometrische Reihe}$$

$$= \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)}}$$

$$\rightarrow \langle n_j \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left(1 - e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)} \right) = \frac{e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)}}$$

$$= \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} - \underline{1}}$$

Bose-Einstein
Verteilung

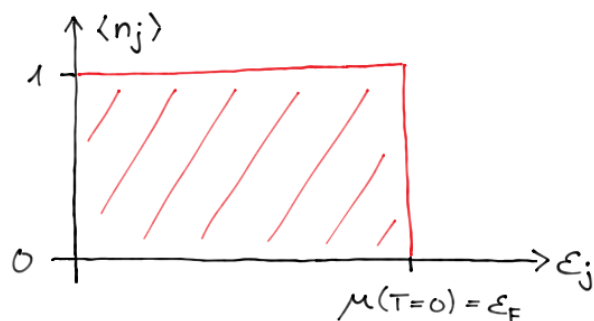
Das ideale Fermi-Gas

Wir wollen den speziellen Fall nicht-wechselwirkender Fermionen, das ideale Fermi-Gas, genauer betrachten.

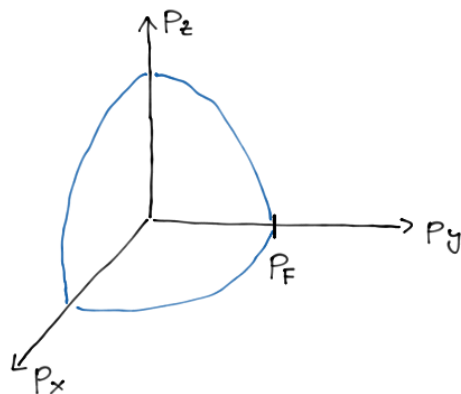
Grundzustand ($T=0$)

Für $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$) wird die mittlere Besetzungszahl zur Stufenfunktion

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_j - \mu)} + 1} \rightarrow \begin{cases} +1 & \epsilon_j < \mu \\ 0 & \epsilon_j > \mu \end{cases}$$



Alle Zustände bis zur Fermi-Energie ϵ_F ("Fermi-Kante") sind besetzt. Diese Zustände bilden die "Fermi-Kugel" im Impulsraum



$$\epsilon_F = \frac{1}{2m} p_F^2 \quad \text{Fermi-Energie}$$

$$p_F = \hbar \cdot k_F \quad \text{Fermi-Impuls}$$

Jedes Teilchen besetzt einen Zustand (Pauli-Prinzip)

$$\rightarrow N = \underbrace{(2S+1)}_{\text{Spin-Entartung}} \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_{|\vec{p}| \leq p_F} d^3\vec{p} = (2S+1) \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \underbrace{\frac{4\pi}{3} p_F^3}_{\text{Kugelvolumen}}$$

Damit ergibt sich für den Fermi-Impuls p_F

$$\rightarrow p_F = \left(\frac{6\pi^2}{2S+1} \right)^{1/3} \hbar \rho^{1/3} \quad \text{mit Teilchendichte } \rho = \frac{N}{V}$$

$$\rightarrow \boxed{\epsilon_F = \left(\frac{6\pi^2}{2S+1} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \rho^{2/3}}$$

Beispiel: Leitungselektronen in Na

$$\rho \simeq 2,5 \cdot 10^{28} \frac{1}{m^3}$$

$$\rightarrow \text{Fermigeschwindigkeit } v_F = \frac{1}{m} p_F = 1,1 \cdot 10^6 \frac{m}{s} \quad (\text{nicht-relativistisch})$$

$$\text{Fermi-Temperatur } T_F = \epsilon_F / k_B \simeq 36000 \text{ K}$$

$$\epsilon_F = 3,1 \text{ eV}$$

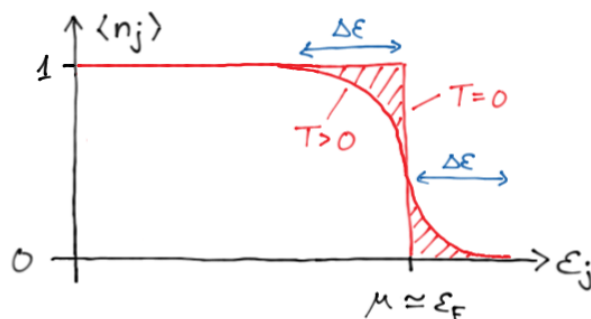
Gesamtenergie im Grundzustand

$$\begin{aligned} E &= \sum_{|\vec{p}| \leq p_F} \frac{\vec{p}^2}{2m} = (2S+1) \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_{|\vec{p}| \leq p_F} d^3\vec{p} \frac{\vec{p}^2}{2m} = (2S+1) \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \frac{1}{2m} \underbrace{\int_0^{p_F} dp p^4}_{\frac{p_F^5}{5}} \\ &= \frac{(2S+1)V}{20\pi^2 m \hbar^3} p_F^5 = \underline{\underline{\frac{3}{5} \epsilon_F \cdot N}} \end{aligned}$$

$$\rightarrow E(T=0, V, N) = \frac{3}{5} \left(\frac{6\pi^2}{2S+1} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{N^{5/3}}{V^{2/3}} \quad \text{kalorische Zustandsgleichung bei } T=0$$

Tiefe Temperaturen ($T > 0$)

Qualitatives Bild: „Fermi-Kante schmilzt ab.“



Thermische Anregungen bringen Teilchen aus dem Energiebereich $\varepsilon_F - \Delta\varepsilon \leq \varepsilon_j \leq \varepsilon_F$ in den Bereich $\varepsilon_F \leq \varepsilon_j \leq \varepsilon_F + \Delta\varepsilon \rightarrow \underline{\Delta\varepsilon = k_B T}$

Der Bruchteil der angeregten Teilchen ist

$$\frac{\Delta N}{N} \approx \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_F} \approx \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \rightarrow \Delta N \approx \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \cdot N$$

Die Energieerhöhung pro Teilchen $\Delta\varepsilon \approx k_B T$

$$\begin{aligned} \rightarrow \text{Erhöhung der Gesamtenergie } E(T) - E(T=0) &= E - \frac{3}{5} \varepsilon_F N \approx k_B T \cdot \Delta N \\ &\approx \frac{(k_B T)^2}{\varepsilon_F} \cdot N \end{aligned}$$

Fermi-Gase haben eine vergleichsweise niedrige Wärmekapazität - nur Teilchen nahe der Fermi-Kante können bei Erhöhung der Temperatur in ein höheres Energieniveau wechseln (weit unter der Fermi-Kante sind alle Energieniveaus besetzt, weit darüber gibt es keine besetzten Zustände).

Wärmekapazität $C_V = \frac{\partial E}{\partial T} \approx \frac{k_B^2 T}{\varepsilon_F} \cdot N \rightarrow$ verschwindet linear in T .

Zusammenfassung Verteilungen

Fermionen

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} + 1}$$

Fermi-Dirac

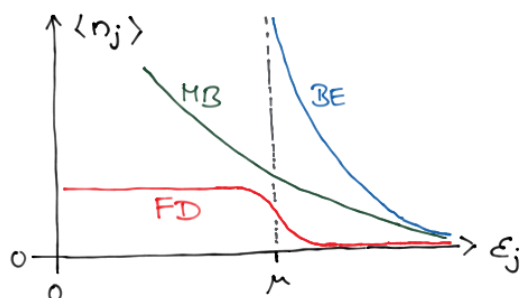
$$\langle n_j \rangle \approx \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)}}$$

Maxwell-Boltzmann

Bosonen

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} - 1}$$

Bose-Einstein



Für sehr kleine Teilchendichten $\langle n_j \rangle \ll 1$ "spüren" die Teilchen nicht, ob es sich um Bosonen oder Fermionen handelt, da meist kein, selten eins und sehr selten zwei Teilchen in einem Energieniveau sind.

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{\underbrace{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} \pm 1}_{\gg 1}} \approx e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}$$