

7 Quantenstatistik

All physikalischen Systeme unterliegen den Gesetzen der Quantenmechanik. Quantenmechanische Effekte haben daher auch einen Einfluss auf die statistische Physik; dies soll im folgenden erklärt werden.

7.1 Die Postulate der Quantenstatistik

Zu jeder Zeit t kann man die Wellenfunktion Ψ eines isolierten quantenmechanischen Systems als lineare Superposition seiner stationären Wellenfunktionen schreiben,

$$\Psi = \sum_n c_n \psi_n . \quad (7.1.1)$$

Hierbei bezeichnen wir mit ψ_n ein vollständiges Orthonormalsystem von Eigenfunktionen des Hamiltonoperators, und c_n sind (von der Zeit abhängige) komplexe Zahlen. Die Grösse $|c_n|^2$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass sich das System im Zustand ψ_n befindet.

In der statistischen Physik beschäftigt man sich immer mit Systemen, die mit ihrer Umgebung wechselwirken. Wir können daher nur das kombinierte System (bei dem wir die Umgebung mit in die Betrachtung einschliessen) als isoliert ansehen. Die Wellenfunktion des Gesamtsystems wird dann von den Koordinaten des betrachteten Systems, aber auch von den Koordinaten der Umgebung abhängen. Falls die ψ_n ein vollständiges Orthonormalbasis für unser System definieren, dann kann der Zustandsvektor Ψ des Gesamtsystems immer noch formal wie in (1.3.11) geschrieben werden; die Koeffizienten c_n sind dann aber keine komplexe Zahlen, sondern beschreiben (zeit-abhängige) Wellenfunktionen der Umgebungsvariablen.

Sei nun \mathcal{O} ein Operator, der einer Observablen unseres Systems entspricht. Dann ist der Erwartungswert von \mathcal{O} in dem Zustand Ψ durch

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{\langle \Psi | \mathcal{O} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\sum_{n,m} \langle c_n, c_m \rangle \langle \psi_n | \mathcal{O} | \psi_m \rangle}{\sum_n \langle c_n, c_n \rangle} \quad (7.1.2)$$

gegeben. Hierbei haben wir benützt, dass $\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{nm}$. Weiterhin beschreibt $\langle c_n, c_m \rangle$ das Skalarprodukt der n ten und m ten Wellenfunktion der Umgebung; diese Grösse ist in der Regel zeit-abhängig. Der Nenner ist hingegen zeit-unabhängig, da der Hamiltonoperator des Gesamtsystems selbst-adjungiert ist.

Eine typische Messung findet nicht instantan statt, sondern misst einen über die Zeit gemittelten Wert. Die tatsächlich messbare Grösse ist daher

$$\overline{\langle \mathcal{O} \rangle} = \frac{\overline{\langle \Psi | \mathcal{O} | \Psi \rangle}}{\overline{\langle \Psi | \Psi \rangle}} = \frac{\sum_{n,m} \overline{\langle c_n, c_m \rangle} \langle \psi_n | \mathcal{O} | \psi_m \rangle}{\sum_n \overline{\langle c_n, c_n \rangle}} , \quad (7.1.3)$$

wobei $\overline{\langle c_n, c_n \rangle}$ den Mittelwert von $\langle c_n, c_n \rangle$ über ein Zeitintervall beschreibt. Das Zeitintervall ist dabei so gewählt, dass es kurz relativ zu der Zeitskala ist, auf die sich der Wert

von \mathcal{O} merklich ändert; es ist hingegen deutlich länger als eine typische molekulare Zeit (zum Beispiel die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen der mikroskopischen Teilchen). Im Nenner ist diese Mittelung überflüssig, da (nach dem, was wir oben gesagt haben) $\sum_n \langle c_n, c_n \rangle$ zeitlich konstant ist.

Die Postulate der Quantenstatistik betreffen die Koeffizienten $\overline{\langle c_n, c_m \rangle}$ falls \mathcal{O} eine makroskopische Observable eines makroskopischen Systems im thermischen Gleichgewicht ist. Wir wollen weiterhin annehmen, dass dieses makroskopische System nur schwach mit seiner Umgebung wechselwirkt, so dass seine Energie ungefähr konstant ist. Das System bestehe aus N Teilchen, die sich in einem Volumen V befindet. Die Energie des Systems liege zwischen E und $E + \Delta$, wobei $\Delta \ll E$. Der Hamiltonoperator des Systems sei H , und das vollständige Orthonormalsystem hat Energieeigenwerte

$$H \psi_n = E_n \psi_n . \quad (7.1.4)$$

Dann sind die beiden Postulate der Quantenstatistik:

(1) **Gleichwahrscheinlichkeit:** Das gemittelte innere Produkt von c_n ist

$$\overline{\langle c_n | c_n \rangle} = \begin{cases} 1 & \text{falls } E < E_n < E + \Delta \\ 0 & \text{andernfalls.} \end{cases} \quad (7.1.5)$$

(2) **Zufallsphasen:** Falls $n \neq m$ dann gilt

$$\overline{\langle c_n | c_m \rangle} = 0 \quad (m \neq n) . \quad (7.1.6)$$

Diese Postulate implizieren, dass wir die Wellenfunktion des Systems *effektiv* als

$$\Psi = \sum_n b_n \psi_n \quad (7.1.7)$$

ansetzen können, wobei

$$|b_n|^2 = \begin{cases} 1 & \text{falls } E < E_n < E + \Delta \\ 0 & \text{andernfalls.} \end{cases} \quad (7.1.8)$$

und wobei die Phasen von b_n **Zufallszahlen** sind. Auf diese Weise wird der Einfluss der Umgebung in einer gemittelten Weise in Betracht gezogen. Der (zeit-gemittelte) Erwartungswert — im folgenden lassen wir für die makroskopischen Größen den Überstrich weg — ist dann

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{\sum_n |b_n|^2 \langle \psi_n | \mathcal{O} | \psi_n \rangle}{\sum_n |b_n|^2} . \quad (7.1.9)$$

Man sollte betonen, dass die Voraussetzung dafür, dass (7.1.7) und (7.1.8) gelten, ist, dass das System tatsächlich mit der Umgebung wechselwirkt. Falls dies nicht der Fall ist, ist das Postulat der Zufallsphasen nicht richtig. Dieses Postulat drückt nämlich aus, dass es keine Interferenzen zwischen den verschiedenen Zuständen ψ_n gibt.

Das Postulat impliziert daher, dass der Zustand des Systems im Gleichgewicht durch eine **inkohärente** Superposition von Eigenzuständen beschrieben werden kann. Man kann sich jeden möglich Zustand ψ_n (mit $E < E_n < E + \Delta$) als einen möglichen Repräsentanten des Systems vorstellen. Da diese Repräsentanten nicht miteinander interferieren, kann man diese verschiedenen Zustände separat betrachten. Dies ist die quantenmechanische Verallgemeinerung des Gibb'schen Ensembles. Im obigen haben wir speziell das *mikrokanonische Ensemble* betrachtet.

Wie wir im folgenden sehen werden, beschreiben diese Postulate erfolgreich quantenmechanische Systeme, die in Wechselwirkung mit ihrer Umgebung stehen. Im Prinzip sollte es jedoch möglich sein, sie aus einer mikroskopischen quantenmechanischen Beschreibung abzuleiten; das ist bislang noch nicht befriedigend gelungen.

7.2 Dichtematrix

Wie wir gerade gesehen haben wird ein Ensemble durch eine inkohärente Superposition von Zuständen beschrieben. Für die physikalisch messbaren Größen (siehe z.B. (7.1.9)) sind dabei aber nur die $|b_n|^2$ relevant; es sollte daher möglich sein, das Ensemble so zu beschreiben, dass die Zufallsphasen niemals auftauchen. Das ist das, was die sogenannte 'Dichtematrix' leistet.

Jeder Operator ist eindeutig durch seine Matrixelemente bezüglich irgendeines vollständigen Satzes von orthonormierten Zuständen beschrieben. Zum Beispiel können die Matrixelemente bezüglich irgendeines anderen Satzes von Zuständen dann durch die üblichen Transformationsregeln bestimmt werden. Wir definieren die Dichtematrix durch ihre Matrixelemente bezüglich ψ_n als

$$\rho_{mn} \equiv \langle \psi_n | \rho | \psi_m \rangle = \delta_{mn} |b_n|^2 . \quad (7.2.1)$$

Bezüglich dieser Basis ist also ρ eine diagonale Matrix, aber natürlich hängt diese Eigenschaft von der gewählten Basis ab. Wie wir gerade erklärt haben, definieren diese Gleichungen daher einen Operator, den wir den Dichteoperator ρ nennen. Ausgedrückt durch die Dichtematrix können wir nun (7.1.9) als

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{\sum_n \langle \psi_n | \mathcal{O} \rho | \psi_n \rangle}{\sum_n \langle \psi_n | \rho | \psi_n \rangle} = \frac{\text{Sp} (\mathcal{O} \rho)}{\text{Sp} (\rho)} \quad (7.2.2)$$

schreiben. Hierbei bezeichnet $\text{Sp} A$ die Spur des Operators A , also die Summe aller diagonalen Matrixelemente von A bezüglich einer Orthonormalbasis. Eine wichtige (und elementare) Eigenschaft der Spur, die aus der Linearen Algebra bekannt ist, ist

$$\text{Sp} (AB) = \text{Sp} (BA) . \quad (7.2.3)$$

Insbesondere folgt daraus, dass die Spur nicht von der Wahl der Basis (bezüglich derer die Matrixelemente berechnet wurden) abhängt: sei $\text{Sp} A$ die Spur in einer Basis, und bezeichne mit S die invertierbare Abbildung, die den Übergang zu einer anderen Basis beschreibt. In der neuen Basis ist dann die Spur

$$\text{Sp} (S A S^{-1}) = \text{Sp} (A S^{-1} S) = \text{Sp} (A) . \quad (7.2.4)$$

Es folgt also, dass die Spur nicht von der gewählten Basis abhängt.

Die Einführung der Dichtematrix ist zunächst nur eine bequeme Notation; sie hat keine direkte physikalische Bedeutung. Der Vorteil der Beschreibung durch die Dichtematrix liegt hauptsächlich darin, dass man mit ihrer Hilfe die Messgrößen (7.2.2) in einer Weise schreiben kann, die manifesterweise nicht von der Basiswahl abhängt. Die Dichtematrix enthält alle Information über das Ensemble. Sie ist zeit-unabhängig, falls sie mit dem Hamiltonoperator vertauscht, da (wie man leicht nachrechnet)

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho] . \quad (7.2.5)$$

Formal können wir den Dichteoperator ρ durch Projektoren definieren, nämlich als

$$\rho = \sum_n |\psi_n\rangle |b_n|^2 \langle \psi_n| . \quad (7.2.6)$$

In der Tat rechnet man leicht nach, dass dieser Operator die richtigen Matrixelemente besitzt,

$$\rho_{mn} = \langle \psi_n | \rho | \psi_m \rangle = \sum_l \langle \psi_n | \psi_l \rangle |b_l|^2 \langle \psi_l | \psi_m \rangle = \sum_l \delta_{ln} |b_l|^2 \delta_{lm} = \delta_{mn} |b_n|^2 . \quad (7.2.7)$$

Wir können auch den Mittelungsprozess (der den Effekt der Umgebung beschrieben hat) direkt in der Sprache der Dichtematrix formulieren. Dazu beobachten wir, dass der Erwartungswert eines Operators \mathcal{O} bezüglich irgendeiner Wellenfunktion Ψ immer als

$$\frac{\langle \Psi | \mathcal{O} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\sum_{nm} R_{nm} \mathcal{O}_{mn}}{\sum_n R_{nn}} = \frac{\text{Sp} (R \mathcal{O})}{\text{Sp} (R)} \quad (7.2.8)$$

geschrieben werden kann, wobei Ψ von der Form (7.1.1) ist, und

$$R_{nm} = \langle c_n | c_m \rangle = \langle \psi_m | R | \psi_n \rangle , \quad (7.2.9)$$

wobei die letzte Gleichung den Operator R (wie oben) definiert. [Hierbei bezeichnet $\mathcal{O}_{mn} = \langle \psi_n | \mathcal{O} | \psi_m \rangle$ das Matrixelement von \mathcal{O} .] Im allgemeinen hängt R von der Zeit ab, aber $\text{Sp} (R)$ ist immer zeit-unabhängig, da

$$\frac{d}{dt} \text{Sp} (R) = -\frac{i}{\hbar} \text{Sp} ([H, R]) = -\frac{i}{\hbar} (\text{Sp} (H R) - \text{Sp} (R H)) = 0 , \quad (7.2.10)$$

wobei wir wiederum die Bewegungsgleichung im Heisenbergbild benutzt haben. Der Dichteoperator ist dann einfach das Zeitmittel von R ,

$$\rho = \bar{R} . \quad (7.2.11)$$

7.3 Die Ensembles der Quantenstatistik

Bisher haben wir das **mikrokanonische Ensemble** behandelt. Bezüglich einer Eigenbasis des Hamiltonoperators hat dann die Dichtematrix diagonale Form

$$\rho_{mn} = \delta_{mn} |b_n|^2, \quad (7.3.1)$$

wobei

$$|b_n|^2 = \begin{cases} 1 & \text{falls } E < E_n < E + \Delta \\ 0 & \text{andernfalls.} \end{cases} \quad (7.3.2)$$

Hierbei sind die E_n die Eigenwerte des Hamiltonoperators in der Eigenbasis ψ_n . Der Dichtepoperator ist daher einfach

$$\rho = \sum_{E < E_n < E + \Delta} |\psi_n\rangle \langle \psi_n|. \quad (7.3.3)$$

Die Spur von ρ ist dann einfach gleich

$$\text{Sp } \rho = \sum_n \rho_{nn} = \Gamma(E), \quad (7.3.4)$$

wobei $\Gamma(E)$ die Anzahl der Zustände ist, deren Energie zwischen E und $E + \Delta$ liegt.

Für makroskopische Systeme ist das Spektrum $\{E_n\}$ fast ein Kontinuum. Falls $\Delta \ll E$ können wir daher

$$\Gamma(E) = \omega(E) \Delta \quad (7.3.5)$$

schreiben, wobei $\omega(E)$ die Dichte der Zustände bei Energie E beschreibt. Der Zusammenhang zur Thermodynamik wird wie in der klassischen statistischen Physik durch

$$S(E, V) = k \log \Gamma(E) \quad (7.3.6)$$

hergestellt, wobei k die Boltzmann Konstante ist.

7.3.1 Das kanonische Ensemble

Falls das Ensemble im thermischen Gleichgewicht mit einem grösseren System steht, ist es angemessen, statt dem mikrokanonischen Ensemble, das **kanonische Ensemble** zu betrachten. Dieses kann, wie in der klassischen statistischen Physik, aus dem mikrokanonischen Ensemble des kombinierten Systems berechnet werden. Man zeigt leicht, dass die Dichtematrix im kanonischen System gerade durch

$$\rho_{mn} = \delta_{mn} e^{-\beta E_n} \quad (7.3.7)$$

gegeben ist, wobei

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad (7.3.8)$$

mit T der Temperatur. Dieses Resultat besagt einfach: bei Temperatur T ist die relative Wahrscheinlichkeit, dass das System in einem Zustand mit Energie E_n ist, gerade $e^{-\beta E_n}$ — der **Boltzmann-Faktor**. Die Zustandssumme ist

$$Q_N(V, T) = \text{Sp } \rho = \sum_n e^{-\beta E_n} . \quad (7.3.9)$$

Hierbei läuft die Summe auf der rechten Seite über alle Zustände, d.h. Multiplizitäten im Energiespektrum werden berücksichtigt. Der Zusammenhang dieser Zustandssumme mit den Grössen der Thermodynamik ist wie in der klassischen statistischen Physik; insbesondere ist also

$$\log Q_N(V, T) = -\beta A(V, T) , \quad (7.3.10)$$

wobei $A(V, T)$ die Helmholtz freie Energie ist.

Wie zuvor können wir den Dichteoperator auch durch Projektoren ausdrücken

$$\rho = \sum_n |\psi_n\rangle e^{-\beta E_n} \langle\psi_n| = e^{-\beta H} \sum_n |\psi_n\rangle \langle\psi_n| , \quad (7.3.11)$$

wobei H der Hamiltonoperator ist. Da die Summe $\sum_n |\psi_n\rangle \langle\psi_n| = \mathbf{1}$ gerade der Identitätsoperator ist, folgt daher

$$\rho = e^{-\beta H} . \quad (7.3.12)$$

Die Zustandssumme kann daher als

$$Q_N(V, T) = \text{Sp } e^{-\beta H} \quad (7.3.13)$$

geschrieben werden, wobei die Spur nun über alle N -Teilchen Zustände genommen wird. Der mittlere Wert einer Observablen \mathcal{O} im kanonischen Ensemble ist schliesslich

$$\langle\mathcal{O}\rangle = \frac{\text{Sp } (\mathcal{O} e^{-\beta H})}{Q_N(V, T)} . \quad (7.3.14)$$

7.3.2 Das grosskanonische Ensemble

Im grosskanonischen Ensemble ist die Teilchenzahl nicht mehr vorgegeben, dafür das chemische Potential. Der Dichteoperator ist dann einfach

$$\rho = e^{-\beta(H-\mu N)} , \quad (7.3.15)$$

wobei H der Hamiltonoperator in der zweiten Quantisierung bezeichnet, und N der Zahloperator ist. Die grosskanonische Zustandssumme ist dann einfach

$$\mathcal{L}(z, V, T) = \text{Sp } \rho = \text{Sp } e^{-\beta(H-\mu N)} . \quad (7.3.16)$$

Der Zusammenhang dieser Zustandssumme mit den Grössen der Thermodynamik ist wie in der klassischen statistischen Physik.

7.4 Ideale Gase: das mikrokanonische Ensemble

Das einfachste System, das wir betrachten können, besteht aus N nicht-wechselwirkenden identischen Teilchen. In diesem Fall ist der Hamiltonoperator einfach

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}, \quad (7.4.1)$$

wobei \mathbf{p}_i der Impuls des i ten Teilchens ist. Weiterhin wollen wir annehmen, dass der Hamiltonoperator von der Position und dem Spin der Teilchen unabhängig ist. Im folgenden wollen wir den Fall betrachten, bei dem es sich bei den Teilchen um *Bosonen* oder um *Fermionen* handelt; wie wir oben erklärt haben, sind die Zustände identischer Bosonen immer total symmetrisch, während jene identischer Fermionen immer total anti-symmetrisch sind. Es ist ausserdem mathematisch interessant, den Fall des sogenannten **Boltzmann Systems** zu behandeln; bei dem Boltzmann System werden keine Symmetrie- bzw. Anti-symmetriebedingungen an die Zustände des N -Teilchensystems gestellt. Das Boltzmann System ist ein mathematisches Konstrukt, und es gibt bis anhin kein physikalisches System, das Boltzmann Statistik zeigt.

Wir wollen im folgenden das mikrokanonische Ensemble in den drei Fällen analysieren. Um alle unnötigen Komplikationen zu vermeiden, wollen wir annehmen, dass die Teilchen keinen Spin haben. Da die Teilchen nicht wechselwirken, sind die Energieeigenwerte des N -Teilchensystems einfach Summen der Einteilchenenergien

$$E_{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}. \quad (7.4.2)$$

Wir wollen annehmen, dass das System in einem Kasten der Kantenlänge L eingeschlossen ist, und dass wir periodische Randbedingungen haben; dann sind die möglichen Impulse quantisiert

$$\mathbf{p} = \frac{2\pi\hbar}{L} \mathbf{m}, \quad \mathbf{m} = (m_1, m_2, m_3), \quad m_i \in \mathbb{Z}. \quad (7.4.3)$$

Das Volumen des Kastens ist $V = L^3$. Im Limes, in dem $V \rightarrow \infty$ nehmen dann die möglichen Werte von \mathbf{p} ein Kontinuum an. Die Summe über \mathbf{p} kann dann durch das Integral

$$\sum_{\mathbf{p}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\mathbf{p} \quad (7.4.4)$$

ersetzt werden.

Ein beliebiger Vielteilchenzustand kann durch seine Besetzungszahlen $\{n_{\mathbf{p}}\}$ charakterisiert werden, wobei $n_{\mathbf{p}}$ die Anzahl der Teilchen beschreibt, deren Impuls gerade \mathbf{p} ist. Die gesamte Energie und Teilchenzahl ist dann einfach

$$E = \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}} E_{\mathbf{p}}, \quad N = \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}}. \quad (7.4.5)$$

Für spinlose Bosonen bestimmen diese Zahlen den Zustand eindeutig; dabei kann $n_{\mathbf{p}} = 0, 1$ für Fermionen, wohingegen für Bosonen $n_{\mathbf{p}} = 0, 1, 2, \dots$. Für ein Boltzmann Gas kann $n_{\mathbf{p}}$ auch jede nicht-negative ganze Zahl sein; in diesem Fall spezifiziert aber die Angabe von $n_{\mathbf{p}}$ den Zustand noch nicht eindeutig, da die Wellenfunktion nicht völlig symmetrisiert oder antisymmetrisiert ist.

Im mikrokanonischen Ensemble tragen zu $\Gamma(E)$ jene Zustände bei, deren Gesamtenergie zwischen E und $E + \Delta$ liegt. Im Limes $V \rightarrow \infty$ bilden die möglichen Einteilchenenergien ein Kontinuum. Wir teilen das Spektrum von (7.4.2) in Gruppen von Eigenwerten, die g_1, g_2, \dots Eigenwerte enthalten. Jede solche Gruppe bildet eine ‘Zelle’ und hat eine mittlere Energie E_i . Die Besetzungszahl der i ten Zelle nennen wir n_i ; n_i ist gleich der Summe der Besetzungszahlen $n_{\mathbf{p}}$, wobei wir nur jene \mathbf{p} berücksichtigen, die in der i ten Gruppe liegen. Für hinreichend grosses V ist jedes g_i sehr gross, aber der genaue Wert ist für das Weitere unwichtig. Nun definieren wir

$$W\{n_i\} = \text{Anzahl der Zustände mit Besetzungszahlen } \{n_i\}. \quad (7.4.6)$$

Dann gilt

$$\Gamma(E) = \sum_{\{n_i\}} W\{n_i\}, \quad (7.4.7)$$

wobei die Summe sich über jene Besetzungszahlen erstreckt, für die

$$E = \sum_i n_i E_i, \quad N = \sum_i n_i. \quad (7.4.8)$$

Um $W\{n_i\}$ für Fermionen und Bosonen zu bestimmen, genügt es die Anzahl w_i zu bestimmen, mit der n_i Teilchen auf die i te Zelle (die g_i Energieeigenwerte hat) verteilt werden können; da das vertauschen von Teilchen aus verschiedenen Zellen nicht zu neuen Zuständen führt gilt also in diesem Fall

$$W\{n_i\} = \prod_i w_i \quad \text{Bosonen oder Fermionen.} \quad (7.4.9)$$

Für ein Boltzmann Gas gilt das jedoch nicht, und wir müssen direkt alle N Teilchen gemeinsam betrachten.

Bose Statistik: Für Bosonen kann jeder Einteilchenzustand mit beliebig vielen Teilchen besetzt werden. Falls die i te Zelle g_i Zustände besitzt, dann gibt es

$$w_i = \binom{n_i + g_i - 1}{n_i} = \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} \quad (7.4.10)$$

mögliche Arten, die Teilchen zu verteilen. Um dies zu sehen, beobachten wir, dass diese Anzahl gerade

$$w = \text{Koeffizient von } x^n \text{ in } \frac{1}{(1-x)^g} \quad (7.4.11)$$

ist. In der Tat gilt ja

$$\frac{1}{1-x} = \sum_{l=0}^{\infty} x^l; \quad (7.4.12)$$

der Term mit x^l beschreibt die Konfiguration, wo l Teilchen in dem entsprechenden Zustand sind. Wenn wir das Produkt über g solche Terme nehmen, bekommen wir insgesamt die Erzeugendefunktion des obigen Problems. Der uns interessierende Term ist dann der Koeffizient von x^n . Um dies nun tatsächlich auszurechnen beobachten wir

$$\frac{1}{(1-x)^g} = \frac{1}{(g-1)!} \frac{d^{g-1}}{dx^{g-1}} \frac{1}{1-x} = \frac{1}{(g-1)!} \frac{d^{g-1}}{dx^{g-1}} \sum_{l=0}^{\infty} x^l. \quad (7.4.13)$$

Der Koeffizient von x^n kommt also von

$$\frac{1}{(g-1)!} \frac{d^{g-1}}{dx^{g-1}} x^{n+g-1} = \binom{n+g-1}{n} x^n. \quad (7.4.14)$$

Daher gilt

$$W\{n_i\} = \prod_i w_i = \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!} \quad (\text{Bose}). \quad (7.4.15)$$

Fermi Statistik: Für Fermionen ist die Anzahl der Teilchen in jedem der g_i Zustände entweder 0 oder 1. Daher ist w_i gleich der Anzahl, mit der man aus g_i Körben n_i herausucht, also gleich

$$w_i = \binom{g_i}{n_i} = \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}. \quad (7.4.16)$$

Entsprechend haben wir also

$$W\{n_i\} = \prod_i w_i = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (\text{Fermi}). \quad (7.4.17)$$

Boltzmann Statistik: Die N Teilchen werden zunächst in Zellen eingeteilt, wobei die i te Zelle n_i Teilchen hat; es gibt

$$\frac{N!}{\prod_i n_i!}$$

verschiedene Arten, das zu tun. Innerhalb der i ten Zelle gibt es g_i verschiedene Zustände; es gibt also $g_i^{n_i}$ verschiedene Zustände, und insgesamt daher

$$N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}. \quad (7.4.18)$$

Da wir die N Teilchen nicht unterscheiden können, müssen wir schliesslich noch durch $N!$ dividieren, und erhalten damit

$$W\{n_i\} = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}. \quad (7.4.19)$$

Diese Formel legt einfach fest, was man genau unter ‘Boltzmann Statistik’ versteht; es gibt jedoch kein physikalisches System, das diese Statistik aufweist und diese Definition ist nur von mathematischer Bedeutung.

7.4.1 Entropie

Nach diesen Vorbemerkungen können wir nun die Entropie der idealen Gase berechnen. Die Entropie ist durch

$$S = k \log \Gamma(E) \quad (7.4.20)$$

definiert, wobei $\Gamma(E)$ wie oben erklärt (siehe (7.4.7) und (7.4.8)) definiert ist. Leider ist diese Rechnung relativ kompliziert. Wir machen daher den Ansatz, dass $\Gamma(E)$ sehr gut durch $W\{\bar{n}_i\}$ approximiert wird, wobei $\{\bar{n}_i\}$ der Satz der Besetzungszahlen ist, der $W\{n_i\}$ unter der Nebenbedingung (7.4.8) maximiert. In dieser Näherung ist die Entropie einfach

$$S = k \log W\{\bar{n}_i\} . \quad (7.4.21)$$

Um $\{\bar{n}_i\}$ zu finden, maximieren wir $W\{n_i\}$ unter der Nebenbedingung (7.4.8). Wir berechnen diese Grösse zunächst für den **Boltzmann Fall**.

Wir maximieren $\log W\{n_i\}$ unter der Nebenbedingungen (7.4.8) indem wir die Variationsrechnung für

$$H = \log W\{n_i\} - \beta \sum_i n_i E_i - \mu \sum_i n_i \quad (7.4.22)$$

durchführen, wobei β und μ Lagrange’sche Multiplikatoren sind. Unter Benützung der Stirling’sche Formel $\log n! \approx n \log n - n$ erhalten wir

$$\begin{aligned} H &= \sum_i n_i \log g_i - \sum_i \log n_i! - \beta \sum_i n_i E_i - \mu \sum_i n_i \\ &\approx \sum_i n_i \log g_i - \sum_i n_i (\log n_i - 1) - \beta \sum_i n_i E_i - \mu \sum_i n_i . \end{aligned} \quad (7.4.23)$$

Wir können nun die n_i als unabhängige Variablen auffassen, und finden damit

$$\log g_i - \log \bar{n}_i - \beta E_i - \mu = 0 , \quad (7.4.24)$$

also

$$\bar{n}_i = g_i z e^{-\beta E_i} \quad (\mathbf{Boltzmann}), \quad (7.4.25)$$

wobei z und β durch die Nebenbedingungen (7.4.8) festgelegt sind.

Im **Bose Fall** ist die Rechnung fast identisch: nun gilt statt (7.4.23)

$$\begin{aligned} H &= \sum_i \left(\log(n_i + g_i - 1)! - \log n_i! - \log(g_i - 1)! \right) - \beta \sum_i n_i E_i - \mu \sum_i n_i \\ &\approx \sum_i (n_i + g_i - 1) \log(n_i + g_i - 1) - \sum_i n_i \log n_i - \sum_i (g_i - 1) \log(g_i - 1) \\ &\quad - \beta \sum_i n_i E_i - \mu \sum_i n_i . \end{aligned}$$

Damit finden wir nach Ableiten nach n_i die Verteilung

$$\bar{n}_i = (\bar{n}_i + g_i - 1) z e^{-\beta E_i} \quad \Longrightarrow \quad \bar{n}_i = \frac{g_i}{z^{-1} e^{\beta E_i} - 1} \quad \text{(Bose)}. \quad (7.4.26)$$

Schliesslich gilt im **Fermion Fall**

$$\begin{aligned} H &= \sum_i \left(\log g_i! - \log n_i! - \log(g_i - n_i)! \right) - \beta \sum_i n_i E_i - \mu \sum_i n_i \\ &\approx \sum_i g_i \log g_i - \sum_i n_i \log n_i - \sum_i (g_i - n_i) \log(g_i - n_i) \\ &\quad - \beta \sum_i n_i E_i - \mu \sum_i n_i . \end{aligned}$$

Damit finden wir nach Ableiten nach n_i die Verteilung

$$\bar{n}_i = (g_i - \bar{n}_i) z e^{-\beta E_i} \quad \Longrightarrow \quad \bar{n}_i = \frac{g_i - 1}{z^{-1} e^{\beta E_i} + 1} \quad \text{(Fermion)}. \quad (7.4.27)$$

Für die wahrscheinlichste Verteilung der ursprünglichen Zustände finden wir also

$$\bar{n}_{\mathbf{p}} = \begin{cases} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta E_{\mathbf{p}}} \mp 1} & \text{(Bose bzw. Fermion)} \\ z e^{-\beta E_{\mathbf{p}}} & \text{(Boltzmann)}. \end{cases} \quad (7.4.28)$$

wobei die Parameter z und β durch die Nebenbedingungen

$$\sum_{\mathbf{p}} \bar{n}_{\mathbf{p}} E_{\mathbf{p}} = E, \quad \sum_{\mathbf{p}} \bar{n}_{\mathbf{p}} = N \quad (7.4.29)$$

fixiert sind. Die erste Gleichung führt auf $\beta = \frac{1}{kT}$, und die zweite identifiziert μ mit der Fugizität.

Schliesslich berechnen wir die Entropie, indem wir die wahrscheinlichste Verteilung in (7.4.21) einsetzen. Unter Benützung von Stirling's Formel erhalten wir dann

$$\frac{S}{k} = \log W \{ \bar{n}_i \} = \begin{cases} \sum_i \left[\bar{n}_i \log \left(1 + \frac{g_i}{\bar{n}_i} \right) + g_i \log \left(1 + \frac{\bar{n}_i}{g_i} \right) \right] & \text{(Bose)} \\ \sum_i \left[\bar{n}_i \log \left(\frac{g_i}{\bar{n}_i} - 1 \right) - g_i \log \left(1 - \frac{\bar{n}_i}{g_i} \right) \right] & \text{(Fermi)} \\ \sum_i \bar{n}_i \log \left(\frac{g_i}{\bar{n}_i} \right) & \text{(Boltzmann),} \end{cases} \quad (7.4.30)$$

wobei wir konstante Terme relativ zu g_i vernachlässigt haben (da alle g_i gross sind). Explizites Einsetzen von \bar{n}_i führt dann zu

$$\frac{S}{k} = \begin{cases} \sum_i g_i \left[\frac{\beta E_i - \log z}{z^{-1} e^{\beta E_i - 1}} - \log(1 - z e^{-\beta E_i}) \right] & \text{(Bose)} \\ \sum_i g_i \left[\frac{\beta E_i - \log z}{z^{-1} e^{\beta E_i + 1}} + \log(1 + z e^{-\beta E_i}) \right] & \text{(Fermi)} \\ z \sum_i g_i e^{-\beta E_i} (\beta E_i - \log z) & \text{(Boltzmann)}. \end{cases} \quad (7.4.31)$$

7.5 Ideale Gase: das kanonische und grosskanonische Ensemble

Die Zustandssumme für ideale Gase ist

$$\mathcal{Q}_N(V, T) = \sum_{\{n_{\mathbf{p}}\}} e^{-\beta E\{n_{\mathbf{p}}\}}, \quad (7.5.1)$$

wobei

$$E\{n_{\mathbf{p}}\} = \sum_{\mathbf{p}} E_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}}, \quad (7.5.2)$$

und die Besetzungszahlen durch die Nebenbedingung

$$\sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}} = N \quad (7.5.3)$$

eingeschränkt sind. Für ein Bose oder Boltzmann Gas sind die Besetzungszahlen $n_{\mathbf{p}} = 0, 1, 2, \dots$, wohingegen wir für ein Fermigas lediglich $n_{\mathbf{p}} = 0, 1$ haben. Die Anzahl der Zustände, die zu einer vorgegebenen Besetzungszahl gehören sind (wie schon zuvor diskutiert)

$$g\{n_{\mathbf{p}}\} = \begin{cases} 1 & \text{(Bose oder Fermi)} \\ \prod_{\mathbf{p}} \frac{1}{n_{\mathbf{p}}!} & \text{(Boltzmann)}. \end{cases} \quad (7.5.4)$$

Für das Boltzmann Gas kann man die Zustandssumme $\mathcal{Q}_N(V, T)$ direkt berechnen und man findet

$$\frac{1}{N} \log \mathcal{Q}_N = \log \left[\frac{V}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right]. \quad (7.5.5)$$

Im Bose und Fermi Fall kann man die Zustandssumme nicht so einfach berechnen; stattdessen ist die grosskanonische Zustandssumme

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(z, V, T) &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N \mathcal{Q}_N(V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\sum n_{\mathbf{p}} = N} z^N e^{-\beta \sum E_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}}} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\sum n_{\mathbf{p}} = N} \prod_{\mathbf{p}} (z e^{-\beta E_{\mathbf{p}}})^{n_{\mathbf{p}}}, \end{aligned} \quad (7.5.6)$$

wobei z die Fugizität bezeichnet. Nun beobachtet man, dass diese Doppelsumme gerade dazu äquivalent ist, jedes $n_{\mathbf{p}}$ individuell aufzusummieren. Daher erhält man also

$$\mathcal{L}(z, V, T) = \prod_{\mathbf{p}} \left[\sum_n (ze^{-\beta E_{\mathbf{p}}})^n \right]. \quad (7.5.7)$$

Im Bose-Fall erhält man einfach eine geometrische Reihe, wohingegen für Fermionen nur $n = 0$ und $n = 1$ beitragen; damit findet man leicht

$$\mathcal{L}(z, V, T) = \begin{cases} \prod_{\mathbf{p}} \frac{1}{1 - ze^{-\beta E_{\mathbf{p}}}} & \text{(Bose)} \\ \prod_{\mathbf{p}} (1 + ze^{-\beta E_{\mathbf{p}}}) & \text{(Fermi)} \end{cases} \quad (7.5.8)$$

Die Zustandsgleichungen sind daher

$$\frac{PV}{kT} = \log \mathcal{L}(z, V, T) = \begin{cases} - \sum_{\mathbf{p}} \log(1 - ze^{-\beta E_{\mathbf{p}}}) & \text{(Bose)} \\ \sum_{\mathbf{p}} \log(1 + ze^{-\beta E_{\mathbf{p}}}) & \text{(Fermi)}, \end{cases} \quad (7.5.9)$$

wobei man die Fugizität z durch die Gleichung

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{L}(z, V, T) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{p}} \frac{ze^{-\beta E_{\mathbf{p}}}}{1 - ze^{-\beta E_{\mathbf{p}}}} & \text{(Bose)} \\ \sum_{\mathbf{p}} \frac{ze^{-\beta E_{\mathbf{p}}}}{1 + ze^{-\beta E_{\mathbf{p}}}} & \text{(Fermi)} \end{cases} \quad (7.5.10)$$

bestimmt. Die durchschnittliche Besetzungszahl ist

$$\langle n_{\mathbf{p}} \rangle = \frac{1}{\mathcal{L}} \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{\sum n_{\mathbf{p}}=N} n_{\mathbf{p}} e^{-\beta \sum n_{\mathbf{p}} E_{\mathbf{p}}} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial E_{\mathbf{p}}} \log \mathcal{L} \quad (7.5.11)$$

$$= \frac{ze^{-\beta E_{\mathbf{p}}}}{1 \mp ze^{-\beta E_{\mathbf{p}}}} \quad \text{(Bose bzw. Fermi)}, \quad (7.5.12)$$

was natürlich mit (7.4.28) übereinstimmt. Ausserdem erkennen wir, dass (7.5.10) gerade

$$N = \sum_{\mathbf{p}} \langle n_{\mathbf{p}} \rangle \quad (7.5.13)$$

bedeutet. Diese Resultate stimmen natürlich mit jenen, die aus der Analyse des mikrokanonischen Ensembles gewonnen wurden, überein.

7.6 Das ideale Bose Gas und Bose-Einstein Kondensation

Wir betrachten jetzt den Limes $V \rightarrow \infty$, in dem wir die Summe über \mathbf{p} durch ein Integral ersetzen. Da N eine positive Zahl ist, muss die Fugizität z in (7.5.10) positiv sein. Weiterhin beobachten wir, dass alle Summanden in der Summe in (7.5.10) (und (7.5.9)) für $0 \leq z < 1$ endlich sind, dass aber für $z \rightarrow 1$ der Term mit $\mathbf{p} = 0$ in beiden Fällen divergiert. Der Beitrag, der von $\mathbf{p} = 0$ kommt, kann daher so gross sein wie die gesamte Summe; wir müssen diesen Term daher separat betrachten. Also erhalten wir

$$\frac{P}{kT} = -\frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp p^2 \log\left(1 - ze^{-\frac{\beta p^2}{2m}}\right) - \frac{1}{V} \log(1 - z) \quad (7.6.1)$$

und

$$\frac{N}{V} = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty dp p^2 \frac{1}{z^{-1}e^{\frac{\beta p^2}{2m}} - 1} + \frac{1}{V} \frac{z}{1 - z} \quad (7.6.2)$$

$$= \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{1}{V} \frac{z}{1 - z} . \quad (7.6.3)$$

Hierbei ist

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}} \quad (7.6.4)$$

die thermische Wellenlänge und die Funktion $g_n(z)$ ist durch die Potenzreihe

$$g_n(z) \equiv \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^n} \quad (7.6.5)$$

definiert. Die Funktion $g_{3/2}$ ist stetig, positiv, monoton anwachsend und beschränkt für $0 \leq z \leq 1$. Für kleine z hat sie die Potenzreihenentwicklung

$$g_{3/2}(z) = z + \frac{z^2}{2^{3/2}} + \frac{z^3}{3^{3/2}} + \dots . \quad (7.6.6)$$

Bei $z = 1$ divergiert die Ableitung von $g_{3/2}(z)$, aber

$$g_{3/2}(1) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^{3/2}} = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612.. , \quad (7.6.7)$$

wobei $\zeta(s)$ die Riemannsche Zetafunktion ist. Es folgt daher, dass für $0 \leq z \leq 1$

$$0 \leq g_{3/2}(z) \leq 2.612.. . \quad (7.6.8)$$

Da $\langle n_0 \rangle = \frac{z}{1-z}$ schreiben wir nun (7.6.2) als

$$\lambda^3 \frac{\langle n_0 \rangle}{V} = \frac{\lambda^3 N}{V} - g_{3/2}(z) . \quad (7.6.9)$$

Es folgt daher, dass

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{V} > 0 \quad \text{falls} \quad \frac{\lambda^3 N}{V} > g_{3/2}(1) . \quad (7.6.10)$$

Falls das der Fall ist, ist also die Besetzungszahldichte des Zustandes mit $\mathbf{p} = 0$ endlich, d.h. ein endlicher Teil aller Teilchen befinden sich in diesem Zustand. Dieses Phänomen wird Bose-Einstein Kondensation genannt. Die Bedingung (7.6.10) definiert eine Untermenge des thermodynamischen $P - V - T$ Raumes eines idealen Bose Gases; es beschreibt die Region, in der Bose-Einstein Kondensation stattgefunden hat. Für ein vorgegebenes Volumen definiert diese Ungleichung eine kritische Temperatur T_c durch

$$\lambda_c^3 = v g_{3/2}(1) , \quad (7.6.11)$$

also

$$kT_c = \frac{2\pi\hbar^2}{m(vg_{3/2}(1))^{2/3}} . \quad (7.6.12)$$

Bei dieser Temperatur ist die thermische Wellenlänge von derselben Größenordnung wie der durchschnittliche Teilchenabstand.

In den 90er Jahren des letzten Jahrhunderts ist es gelungen, Bose-Einstein Kondensation direkt experimentell nachzuweisen; dafür wurde der Nobelpreis 2001 an Cornell, Wieman (Boulder) und Ketterle (MIT) vergeben.