Ideale Quantengase

Wir widmen uns der Behandlung quantenmechanischer, nicht-wechselwirkender Teilchen in der Thermodynamik.

Wichtig ist die Unterscheidung in Bosonen (ganzzahliger Spin) und Fermionen (halbzahliger Spin).

Der Hamilton-Operator des Gesamtsystems setzt sich aus den einzelnen Hamilton-Operatoren der n Teilchen zusammen,

$$H = \sum_{i=1}^{n} h_i \ .$$

Es gibt nun zwei Möglichkeiten, eine Basis des gesamten Hilbertraums zu wählen:

1. „Quantenzahl-Darstellung"
   Kann jedes der Teilchen nur diskrete Zustände annehmen, dann sind die Zustände des Systems durch die Angabe der n Quantenzahlen charakterisiert.

   $$|n_1 n_2 \ldots n_n\rangle_Q : \quad \begin{array}{l} \text{Teilchen } 1 \text{ im Zustand } |n_1\rangle, \\ \text{Teilchen } 2 \text{ im Zustand } |n_2\rangle, \\ \quad\vdots \\ \text{Teilchen } n \text{ im Zustand } |n_n\rangle \end{array}$$

   Dann ist $\{|n_1 n_2 \ldots n_n\rangle_Q\}$, also die Menge aller möglichen Kombinationen aus $n_1, n_2, \ldots, n_n$, ein Basissystem des Gesamtsystems.

   Die Definition der Operator-Spur sieht vor, über alle Basiselemente abzusummieren, also hier (sofern jedes Teilchen unendlich viele Zustände annehmen kann):

$$\mathrm{tr}(A) = \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \cdots \sum_{n_n=1}^{\infty} \langle n_1 n_2 \ldots n_n | A | n_1 n_2 \ldots n_n \rangle_Q .$$

2. „Teilchenzahl-Darstellung"
Wir numerieren die unendlich vielen Einteilchen-Zustände des Gesamtsystems mit 1, 2, ... durch und geben jeweils an, wie viele der Teilchen einen Zustand annehmen.

$|n_1 n_2 \ldots\rangle_T$: n_1 Teilchen im Zustand 1,
n_2 Teilchen im Zustand 2,
⋮

Auch $\{|n_1 n_2 \ldots\rangle_T\}$ ist ein Basissystem. Die Operator-Spur hat dann die Form

$$\mathrm{tr}(A) = \sum_{n_1=0}^{n} \sum_{n_2=0}^{n} \cdots \langle n_1 n_2 \ldots | A | n_1 n_2 \ldots \rangle_T , \qquad n_1 + n_2 + \ldots \stackrel{!}{=} n$$

<u>Bsp.</u> Zwei Teilchen, die jeweils 3 Zustände annehmen können:

Teilchen 1 im Zustand...	Teilchen 2 im Zustand...	$\lvert n_1 n_2\rangle_Q$	$\lvert n_1 n_2 n_3\rangle_T$
1	1	$\lvert 1 1\rangle$	$\lvert 2 0 0\rangle$
	2	$\lvert 1 2\rangle$	$\lvert 1 1 0\rangle$
	3	$\lvert 1 3\rangle$	$\lvert 1 0 1\rangle$
2	1	$\lvert 2 1\rangle$	$\lvert 1 1 0\rangle$
	2	$\lvert 2 2\rangle$	$\lvert 0 2 0\rangle$
	3	$\lvert 2 3\rangle$	$\lvert 0 1 1\rangle$
3	1	$\lvert 3 1\rangle$	$\lvert 1 0 1\rangle$
	2	$\lvert 3 2\rangle$	$\lvert 0 1 1\rangle$
	3	$\lvert 3 3\rangle$	$\lvert 0 0 2\rangle$

In diesem Beispiel ist gut zu sehen, dass die Teilchenzahl-Darstellung per Konstruktion die Ununterscheidbarkeit der Teilchen berücksichtigt.

Mikrokanonische Gesamtheit harmonischer Oszillatoren

Es soll die mikrokanonische Zustandssumme n gleicher, ungekoppelter Oszillatoren berechnet werden.

Hamilton-Operator:

$$H = \sum_{i=1}^{n} \hbar\omega \left(a_i^\dagger a_i + \frac{1}{2} \right) \quad , \qquad a_i^\dagger a_i = N_i$$

in Quantenzahl-Darstellung: $\quad N_i \, |n_1 \dots n_i \dots n_n\rangle = n_i \, |n_1 \dots n_i \dots n_n\rangle$

$\longrightarrow$ Der Anzahloperator N_i gibt die Anzahl Quanten „im" i-ten Oszillator.

Zustandssumme:

$$\Omega = \mathrm{tr}\left[\delta(H-E) \right]$$

$$= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_n=0}^{\infty} \langle n_1 n_2 \dots n_n | \delta(H-E) | n_1 n_2 \dots n_n \rangle$$

Die δ-Distribution lässt sich als Fourier-Integral schreiben (siehe bspw. Elektrodynamik),

$$\delta(x-x_0) = \int \frac{dk}{2\pi} \, e^{ik(x-x_0)} \, .$$

$$= \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_n=0}^{\infty} \langle n_1 \ldots n_n | \int \frac{dk}{2\pi} \exp\left\{ ik\left[\sum_{i=1}^{n} \hbar\omega\left(N_i + \frac{1}{2}\right) - E \right]\right\} | n_1 \ldots n_n \rangle$$

$$N_i \, | n_1 \ldots n_n \rangle = n_i \, | n_1 \ldots n_n \rangle \, , \qquad \langle n_1 \ldots n_n | n_1 \ldots n_n \rangle = 1$$

$$= \int \frac{dk}{2\pi} e^{-ikE} \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_n=0}^{\infty} \underbrace{\exp\left[ik \sum_{i=1}^{n} \hbar\omega\left(n_i + \frac{1}{2}\right)\right]}_{\prod_{i=1}^{n} e^{ik\hbar\omega\left(n_i + \frac{1}{2}\right)}}$$

Abkürzung: $\quad f(n_i) = e^{ik\hbar\omega\left(n_i + \frac{1}{2}\right)}$

$$= \int \frac{dk}{2\pi} e^{-ikE} \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_n=0}^{\infty} f(n_1) f(n_2) f(n_3) \ldots f(n_n)$$

$$= \int \frac{dk}{2\pi} e^{-ikE} \sum_{n_2=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_n=0}^{\infty} \big(f(0) + f(1) + \ldots\big) f(n_2) f(n_3) \ldots f(n_n)$$

$$= \int \frac{dk}{2\pi} e^{-ikE} \underbrace{\sum_{n_3=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_n=0}^{\infty} \big(f(0) + f(1) + \ldots\big)\big(f(0) + f(1) + \ldots\big) f(n_3) \ldots f(n_n)}_{\big(f(0) + f(1) + \ldots\big)^n = \left(\sum_{m=0}^{\infty} f(m)\right)^n}$$

$$= \int \frac{dk}{2\pi} e^{-ikE} \left[\sum_{m=0}^{\infty} e^{ik\hbar\omega\left(m + \frac{1}{2}\right)} \right]^n$$

$$\sum_{m=0}^{\infty} e^{ik\hbar\omega\left(m + \frac{1}{2}\right)} = e^{\frac{ik\hbar\omega}{2}} \sum_{m=0}^{\infty} \left(e^{ik\hbar\omega}\right)^m \underset{\uparrow}{=} \frac{e^{\frac{ik\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{ik\hbar\omega}}$$

geometrische Reihe: $\displaystyle \sum_{k=0}^{\infty} q^k = \frac{1}{1-q} \, , \quad |q| < 1$

$$= \frac{1}{e^{-\frac{ik\hbar\omega}{2}} - e^{\frac{ik\hbar\omega}{2}}} = -\frac{1}{2i}\frac{1}{\sin\left(\frac{\hbar\omega k}{2}\right)}$$

$$= \int \frac{dk}{2\pi}\, e^{-ikE}\left[-\frac{1}{2i}\frac{1}{\sin\left(\frac{\hbar\omega k}{2}\right)}\right]^n$$

$$= \int \frac{dk}{2\pi}\, e^{-ikE}\, \exp\left[\ln\left(-2i\sin\frac{\hbar\omega k}{2}\right)^{-n}\right]$$

$$= \int \frac{dk}{2\pi}\, \exp\left[-ikE - n\ln\left(-2i\sin\frac{\hbar\omega k}{2}\right)\right]$$

Dieses Integral kann für $n \gg 1$ näherungsweise mit der Sattelpunkt-Methode bestimmt werden; darauf sei hier verzichtet.

Das Ergebnis hat die Form

$$\underline{\underline{\Omega \approx \exp\left[n\left(\xi^+\ln\xi^+ - \xi^-\ln\xi^-\right)\right]}}\,, \qquad \xi^\pm = \left(\frac{E}{n} \pm \frac{\hbar\omega}{2}\right)/\hbar\omega\,.$$

Damit folgt die Entropie,

$$S = k\ln(\Omega) = kn\left(\xi^+\ln\xi^+ - \xi^-\ln\xi^-\right),$$

und die kalorische Zustandsgleichung,

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = kn\left(\frac{\partial\xi^+}{\partial E}\ln\xi^+ + \frac{\partial\xi^+}{\partial E} - \frac{\partial\xi^-}{\partial E}\ln\xi^- - \frac{\partial\xi^-}{\partial E}\right) = \frac{k}{\hbar\omega}\ln\frac{\xi^+}{\xi^-}$$

$$\longrightarrow e^{\beta\hbar\omega} = \xi^+/\xi^- \longrightarrow \underline{\underline{E = n\frac{\hbar\omega}{2}\,\frac{1+e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}}}$$

Kanonische Gesamtheit harmonischer Oszillatoren

Wir betrachten erneut den Hamilton-Operator

$$H = \sum_{i=1}^{n} \hbar\omega\left(N_i + \frac{1}{2}\right) \quad , \quad N_i |n_1 \dots n_n\rangle = n_i |n_1 \dots n_n\rangle .$$

Zustandssumme:

$$Z_\beta = \mathrm{tr}\left(e^{-\beta H}\right) = \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_n=0}^{\infty} \langle n_1 \dots n_n | e^{-\beta H} | n_1 \dots n_n \rangle$$

$$= \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_n=0}^{\infty} \langle n_1 \dots n_n | \exp\left[-\beta \sum_{i=1}^{n} \hbar\omega\left(N_i + \frac{1}{2}\right)\right] | n_1 \dots n_n \rangle$$

$$= \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_n=0}^{\infty} e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2} n} \langle n_1 \dots n_n | \underbrace{\exp\left(-\beta \sum_{i=1}^{n} \hbar\omega\, n_i\right)}_{\prod_{i=1}^{n} e^{-\beta\hbar\omega n_i} = \prod_{i=1}^{n} \left(e^{-\beta\hbar\omega}\right)^{n_i}} | n_1 \dots n_n \rangle$$

$$= e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2} n} \left[\sum_{n_1=0}^{\infty} \left(e^{-\beta\hbar\omega}\right)^{n_1}\right] \cdots \left[\sum_{n_n=0}^{\infty} \left(e^{-\beta\hbar\omega}\right)^{n_n}\right]$$

geometrische Reihe: $\displaystyle\sum_{k=0}^{\infty} q^k = \frac{1}{1-q} \quad , \quad |q| < 1$

$$= e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2} n} \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}\right)^n = \left(\frac{1}{e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}} - e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}\right)^n = \frac{1}{\left(2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)^n}$$

Daraus folgt die freie Energie,

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln\left(Z_\beta\right) = \frac{n}{\beta} \ln\left(2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) ,$$

und die kalorische Zustandsgleichung,

$$E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right) \underset{\uparrow}{=} \frac{1}{k}\frac{\partial}{\partial \beta}(k\beta F)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial \beta}{\partial T}\frac{\partial}{\partial \beta} = -k\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta}$$

$$= n \frac{\partial}{\partial \beta} \ln\left(2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) = \underline{\underline{\frac{\hbar\omega}{2} n \frac{\cosh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}{\sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}}}$$

Das ist der selbe Ausdruck wie im mikrokanonischen Fall.

Für $T \to 0$ $(\beta \to \infty)$ befinden sich alle Oszillatoren im Grundzustand und wie erwartet gilt $E = \frac{\hbar\omega}{2} n$.

Für $T \to \infty$ $(\beta \to 0)$ divergiert die Energie mit führender Ordnung $E \sim nkT$.