6. Quantenstatistik

Die Natur der mikroskopischen Bausteine ist nicht klassisch-mechanisch sondern quantenmechanisch. Entsprechend muss auf fundamentalem Niveau auch die Statistische Physik quantenmechanisch formuliert werden. Für den Formalismus bedeutet dies, dass anstelle des Phasenraums Γ ein geeigneter Hilbert-Raum tritt, der quantenmechanische Vielteilchensysteme beschreiben kann. Ebenso muss anstelle des klassischen Phasenraummaßes $d\Gamma$ eine geeignete Operation treten, die es ermöglicht, über den quantenmechanischen Zustandsraum zu summieren.

Tatsächlich lässt sich der bisherige Formalismus trotz dieser wesentlichen Unterschiede vergleichsweise leicht auf die Quantenmechanik verallgemeinern. An verschiedenen Stellen haben wir dies zuvor auch schon getan (vgl. Mikrokanonische Zustandssumme des idealen Gases; Paramagnet). Der Einfachheit halber sei im Folgenden angenommen, dass die mikroskopischen quantenmechanischen Zustände diskret seien. Verallgemeinerungen auf kontinuierliche Spektren sind wie üblich direkt möglich.

6.1 Der Dichteoperator

Eine direkte Verallgemeinerung der klassischen auf die Quanten-Statistik gelingt vergleichsweise einfach, wenn wir an die Stelle der Wahrscheinlichkeitsdichte $\varrho(q,p)$, vgl. Seite 153, den quantenmechanischen Dichteoperator treten lassen.

Sei $\mathcal{H}$ der Hilbertraum der quantenmechanischen Zustände unseres Systems, und sei $\{|k\rangle\}$ eine orthonormierte Basis (z.B. Eigenbasis eines selbstadjungierten Operators).

Durch

$$\hat{P}_k = |k\rangle\langle k| \tag{6.1}$$

wird ein Projektor auf den Unterraum definiert, der von $|k\rangle$ als Basisvektor aufgespannt ist. Ein beliebiger Zustand $|\psi\rangle$ kann auf diese Weise auf den Unterraum projiziert werden:

$$\hat{P}_k |\psi\rangle = \langle k|\psi\rangle \, |k\rangle \quad , \tag{6.2}$$

wobei $\langle k|\psi\rangle$ der Wahrscheinlichkeitsamplitude, und $|\langle k|\psi\rangle|^2$ der Wahrscheinlichkeit entspricht, den Zustand $|\psi\rangle$ bei einer Messung im Basiszustand $|k\rangle$ zu finden.

Konzeptionell ist es wichtig, diese der Quantenmechanik inhärente Wahrscheinlichkeitsinterpretation zu unterscheiden von den bisher in dieser Vorlesung diskutierten Wahrscheinlichkeiten. Während die quantenmechanischen Wahrscheinlichkeiten in gewisser Weise zum Wesen der QM gehören und den

Eingriff der Messapparatur in den QM-Zustand parametrisieren, beschreiben die statistischen Wahrscheinlichkeiten lediglich unser Unwissen über die Details des Mikrozustands. Letzteres Unwissen könnten wir im Prinzip beseitigen, das Unwissen über den Ausgang einer QM-Messung jedoch i. A. nicht.

Mit Hilfe der Projektoren $\hat{P}_k$ können wir nun einen Operator konstruieren, der die Information enthält, mit welcher Wahrscheinlichkeit p_k der Zustand $|k\rangle$ besetzt ist:

$$\underline{\underline{\hat{\rho} = \sum_k p_k |k\rangle\langle k|}} \quad , \; p_k \geq 0 \, , \; \sum_k p_k = 1 \qquad (6.3)$$

Dies ist der Dichteoperator. Wie zuvor parametrisiert p_k unser Unwissen über die Details des Mikrozustands. Hätten wir den Mikrozustand im Detail vermessen, wäre ein $p_k = 1$ und alle anderen $p_k = 0$. In diesem Fall beschriebe $\hat{\rho}$ einen <u>reinen</u> Zustand. Im Allgemeinen jedoch sprechen wir von (6.3) als einem <u>gemischten</u> Zustand.

Wegen der Orthonormalität der Basis gilt für die Projektoren

$$\hat{P}_j \hat{P}_k = \delta_{jk} \hat{P}_k \quad , \quad \sum_k \hat{P}_k = \mathbb{1} \, . \qquad (6.4)$$

Den Mittelwert einer Observable A in der klassischen Statistik haben wir mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsdichte ϱ schreiben können als, vgl. (4.62)

$$\langle A \rangle = \int_\Gamma A(q,p)\, \varrho(q,p)\, d\Gamma \, . \tag{6.5}$$

Für diskrete Zustände reduziert sich auch die klassische Statistik auf

$$\langle A \rangle = \sum_i A_i \, p_i \tag{6.6}$$

mit den Wahrscheinlichkeiten p_i dafür, den Messwert A_i zu finden. Gleichung (6.6) können wir quantenmechanisch auch mit Hilfe des Dichteoperators schreiben:

$$\begin{aligned}
\langle A \rangle &= \sum_i A_i \, p_i = \sum_i A_i \, p_i \langle i | i \rangle \\
&= \sum_i A_i p_i \langle i | \mathbb{1} | i \rangle \overset{(6.4)}{=} \sum_i A_i \, p_i \langle i | \Big(\sum_k |k\rangle\langle k| \Big) | i \rangle \\
&= \sum_i A_i \langle i | \Big(\sum_k p_k |k\rangle \langle k| \Big) | i \rangle \\
&= \sum_i A_i \langle i | \, \hat{\varrho} \, | i \rangle ,
\end{aligned} \tag{6.7}$$

wobei wir $p_i \langle i | k \rangle = p_i \delta_{ik} = p_k \delta_{ik} = p_k \langle i | k \rangle$ verwendet haben. Da die Wahl der Basis beliebig war, können wir auch z.B. die Eigenbasis verwenden, die den einer physikalischen Observable A zugehörigen Operator $\hat{A}$ mit Eigenwerten A_i diagonalisiert. Gl. (6.7) wird dann zu

$$\underline{\langle \hat{A} \rangle} = \sum_i A_i \langle i | \hat{\varrho} | i \rangle = \sum_i \langle i | \hat{A} \hat{\varrho} | i \rangle$$

$$= \underline{\mathrm{Tr}\left(\hat{A} \hat{\varrho}\right)} \qquad (6.8)$$

D.h. das Ensemblemittel einer Observable A lässt sich in der Quantenstatistik mit Hilfe des Dichte-Operators und der Spurbildung bestimmen. Gleichung (6.8) tritt somit an die Stelle von (6.5) der klassischen Statistik.

Damit lassen sich bereits die Zustandssummen der Quantenstatistik für das mikrokanonische und das kanonische Ensemble bestimmen.

Für das mikrokanonische Ensemble verwenden wir das Grundpostulat der statistischen Physik, dass allen zugänglichen Mikrozuständen die gleiche Wahrscheinlichkeit zuspricht. Bei vorgegebener inneren Energie U müssen wir im mikrokanonischen Dichte-operator nur diejenigen Zustände k berücksichtigen, deren Energie der inneren Energie entspricht, bzw. die in einer Energie-schale δU um U herum liegen:

$$\hat{\varrho}_{mc} \sim \sum_{\{k | E_k \in [U, U+\delta U]\}} \hat{P}_k \qquad (6.9)$$

$$=: \hat{\delta}_{\delta U} (\hat{H} - U),$$

wobei wir in Analogie zur klassischen Statistik einen $\hat{\delta}_{\delta U}$ Operator eingeführt haben, der auf die Energieschale projeziert.

Die Mikrokanonische Zustandssumme erhalten wir nun durch Spurbildung:

$$\underline{\underline{\Omega(U)}} = \mathrm{Tr}\left[\hat{\delta}_{\delta U}(\hat{H}-U)\right] \qquad (6.10)$$

$$= \sum_j \langle j| \left(\sum_{\{k | E_k \in [U, U+\delta U]\}} \hat{P}_k \right) |j\rangle$$

$$= \sum_{\{k | E_k \in [U, U+\delta U]\}} \dim \hat{P}_k \, , \qquad (6.11)$$

wobei $\dim \hat{P}_k$ die Dimension des Unterraums mit Energieeigenwert E_k beschreibt. Im Falle von Entartung können mehrere unterschiedliche Zustände den Energieeigenwert E_k haben. $\dim \hat{P}_k$ zählt dann den Entartungsgrad des Eigenwerts E_k.

Der mikrokanonische Dichteoperator lautet dann

$$\underline{\underline{\hat{\rho}_{mc}}} = \frac{1}{\Omega(U)} \sum_{\{k | E_k \in [U, \delta U]\}} \hat{P}_k = \frac{1}{\Omega} \hat{\delta}_{\delta U}(\hat{H}-U) \qquad (6.12)$$

Entsprechend folgt unmittelbar für den kanonischen Dichteoperator und die kanonische Zustandssumme

$$\underline{\underline{\hat{\rho}_c = \frac{1}{Z_c} e^{-\beta \hat{H}}}} \, , \quad \underline{\underline{Z_c = \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta \hat{H}}\right]}} \, . \qquad (6.13)$$

Hier tritt der Hamilton-Operator $\hat{H}$ an die Stelle der Hamilton-Funktion in der Boltzmann-Verteilung.

6.2 Besetzungszahldarstellung

Für das quantenstatistische großkanonische Ensemble benötigen wir noch ein weiteres Werkzeug. An die Stelle der Teilchenzahl N als klassische Observable muss ein Teilchenzahl-Operator $\hat{N}$ treten.

Allerdings können Zustände mit unterschiedlicher Teilchenzahl nicht zum selben Hilbertraum gehören (offensichtlich gehören 1-Teilchen Wellenfunktionen $\psi(x)$ nicht zum gleichen Funktionenraum, wie 2-Teilchen Wellenfunktionen $\psi(x_1, x_2)$).

Sei also $\mathcal{H}_N$ zunächst der Hilbertraum eines N-Teilchen-Systems. Als Zustandsraum für ein großkanonisches Ensemble definieren wir den Fock-Raum als direkte Summe aller möglichen N-Teilchen-Hilberträume

$$\mathcal{F} = \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{H}_N . \tag{6.14}$$

Sei $|\psi_n\rangle$ nun ein beliebiger Zustand aus dem n-Teilchen-Hilbert-Raum, so definieren wir den Teilchenzahl-Operator $\hat{N}$ durch die Eigenschaft, dass er durch jeden beliebigen Zustand $|\psi_n\rangle$ diagonalisiert wird, mit Eigenwert n,

$$\hat{N}\, |\psi_n\rangle = n\, |\psi_n\rangle . \tag{6.15}$$

D.h. $\hat{N}$ ist in jedem n-Teilchen-Unterraum des Fockraums proportional zur Identität mit Proportio-

malitätsfaktor n. Per Konstruktion ist der Teilchenoperator also nach unten durch den Eigenwert $n=0$ beschränkt und hat ansonsten nur ganzzahlige Eigenwerte. Er besitzt daher die gleichen Eigenschaften wie der Besetzungszahloperator des quantenmechanischen harmonischen Oszillators.
Wir können daher vermuten, dass sich der Teilchenzahl-operator mit Hilfe von Leiteroperatoren $\hat{a}$ und a^+ realisieren lässt mit den Eigenschaften

$$\hat{N} = \hat{a}^+ \hat{a} \quad , \qquad [\hat{a}, \hat{a}^+] = 1 \tag{6.16a}$$

$$\Rightarrow \quad [\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a} \quad , \quad [\hat{N}, \hat{a}^+] = \hat{a}^+ \tag{6.16b}$$

Analog zu den Überlegungen zum quantenmechanischen harmonischen Oszillator folgt aus dieser Algebra, dass es einen Zustand geben muss, der von $\hat{a}$ annihiliert wird

$$\hat{a}\,|0\rangle = 0 \tag{6.17}$$

Dies ist wegen $\hat{N}|0\rangle = 0 = 0|0\rangle$ offensichtlich der "Null"-Teilchen-Zustand, also das Vakuum. Ebenso folgt aus (6.16b), dass $\hat{a}^+|0\rangle$ ein Eigenzustand des Teilchenzahloperators mit Teilchenzahl $n=1$ sein muss. Zur Erinnerung:

$$\hat{N}\left(\hat{a}^+|0\rangle\right) = \hat{a}^+ \underbrace{\hat{a}\,\hat{a}^+}_{=\hat{a}^+\hat{a}+1} |0\rangle = \hat{a}^+\hat{a}^+ \underbrace{\hat{a}|0\rangle}_{=0} + \hat{a}^+|0\rangle = 1\cdot\left(\hat{a}^+|0\rangle\right) \tag{6.18}$$

Also muss $\hat{a}^+|0\rangle$ ein Element des Ein-Teilchen-Hilbertraums $\mathcal{H}_1$ sein. Dieser allerdings ist i.A. ein hochdimensionaler Vektorraum, der durch eine Basis $\{|k\rangle\}$ aufgespannt wird. Entsprechend genügt es nicht, lediglich einen Satz von Leiteroperatoren $\hat{a}$ und $\hat{a}^+$ einzuführen, sondern jeweils einen Satz für jeden möglichen 1-Teilchen-Zustand: $\hat{a}_k$, $\hat{a}_k^+$

mit $[\hat{a}_k, \hat{a}_k^+] = 1$ aber $[\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}^+] = 0$ für $k \neq k'$

also $$[\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}^+] = \delta_{kk'} \qquad (6.19)$$

Entsprechend zählt der Operator $\hat{N}_k = \hat{a}_k^+ \hat{a}_k$, wieviele Teilchen jeweils den 1-Teilchen-Zustand $|k\rangle$ angenommen haben.

Der Gesamtteilchenzahloperator ist dann

$$\hat{N} = \sum_k \hat{N}_k \qquad (6.20)$$

Eine mehrfache Anwendung des Operators $\hat{a}_k^+$ oder verschiedener $\hat{a}_k^+, \hat{a}_{k'}^+$ auf das Vakuum $|0\rangle$ erzeugt offensichtlich Mehr-Teilchen-Zustände, wie sich leicht analog zu (6.18) nachrechnen lässt. Diese Zustände sind entsprechend Vektoren im N-Teilchen-Hilbertraum $\mathcal{H}_N$. Eine natürliche Basis für $\mathcal{H}_N$ ist durch das Tensorprodukt der 1-Teilchen-Basen $\{|k\rangle\}$ gegeben

$$\{|k\rangle \otimes |k'\rangle \otimes \ldots |k^{(N)}\rangle\} \qquad (6.21)$$

(CAVE: im diesem Abschnitt bezeichnet $\{|k\rangle\}$ explizit eine 1-Teilchen-Basis; im vorhergehenden Abschnitt zum Dichteoperator $\hat{\rho} = \sum_k p_k |k\rangle\langle k|$ war mit $\{|k\rangle\}$ allerdings eine Basis des N-Teilchen-Raums gemeint!)

Es empfiehlt sich, eine Besetzungszahldarstellung einzuführen, bei der wir die Zustände lediglich durch die Zahl der Teilchen im Zustand $k=1,2,3,\dots$ benennen:

$$|n_1, n_2, \dots\rangle := \underbrace{|1\rangle \otimes |1\rangle \otimes \dots \otimes |1\rangle}_{n_1} \otimes \underbrace{|2\rangle \otimes \dots \otimes |2\rangle}_{n_2} \otimes \dots \qquad (6.22)$$

Es gilt offensichtlich

$$\hat{N}\, |n_1, n_2, \dots\rangle = (n_1 + n_2 + \dots)\, |n_1, n_2, \dots\rangle . \qquad (6.23)$$

(NB: Es ist wichtig, sich – trotz aller Analogie zum harmonischen Oszillator – den Unterschied in der Bedeutung der Leiteroperatoralgebra deutlich zu machen: beim QM harmonischen Oszillator erzeugt a^+ eine höhere Anregung eines 1-Teilchen-Systems im harmonischen Potential. Der Zustand $|n\rangle \sim (a^+)^n |0\rangle$ ist immer noch ein Zustand nur eines Teilchens mit einer bestimmten Energie $E_n = \hbar\omega(n+\frac{1}{2})$. Hier in der Quantenstatistik erzeugt a^+_k jedoch nicht eine Anregung sondern ein Teilchen und $(a^+_k)^n |0\rangle$ entspricht einem n-Teilchen-Zustand. Über die Details der Energien, in denen diese Teilchen erzeugt werden, haben wir noch nicht näher gesprochen. Diese zählen wir implizit mit dem Index k durch. Für ein N-Teilchen-Ensemble von vielen harmonischen Oszillatoren würde k also z.B. die Energie-Niveaus der einzelnen Oszillatoren bezeichnen.)

An dieser Stelle nochmal ein Schritt zurück: wir haben im (6.16a) die Leiteroperatoren mit der Kommutatorrelation $[\hat{a}, \hat{a}^+] = 1$ eingeführt, weil wir in Analogie zum harmonischen Oszillator wussten, dass $\hat{N} = \hat{a}^+\hat{a}$ dann automatisch die richtigen Eigenschaften eines Teilchenzahloperators haben wird. Ist dies die einzige Möglichkeit?

An dieser Stelle greifen wir zunächst auf die Erfahrungstatsache zurück, dass in der Quantenphysik identische Teilchen nicht unterscheidbar sind.

Dies muss auch im Formalismus berücksichtigt werden. Betrachten wir dazu eine Ortsraumwellenfunktion eines N-Teilchen-Systems:

$$\Psi(x_1, x_2, \ldots, x_N)$$

Ununterscheidbarkeit bedeutet z.B., dass Erwartungswerte von physikalischen Observablen bezüglich der Wellenfunktionen

$$\Psi(x_1, x_2, \ldots, x_N) \quad \text{und} \quad \Psi(x_2, x_1, \ldots, x_N)$$

jeweils die gleichen Werte annehmen müssen (ebenso wie für alle anderen Vertauschungen). Führen wir dazu den Austauschoperator A_{jk} ein:

$$A_{jk}\Psi(x_1, x_2, \ldots x_j, \ldots, x_k, \ldots x_N) = \Psi(x_1, x_2, \ldots, x_k, \ldots, x_j, \ldots, x_N) \qquad (6.24)$$

Ein zweifacher Austausch führt offensichtlich zur gleichen Wellenfunktion zurück:

$$A_{jk}^2 \Psi(x_1, x_2, \ldots, x_j, \ldots x_k, \ldots x_N) = \Psi(x_1, x_2, \ldots, x_j, \ldots, x_k, \ldots x_N) \qquad (6.25)$$

Jede N-Teilchen-Wellenfunktion ist also Eigenfunktion zu A_{jk}^2 mit Eigenwert 1. Dies bedeutet, dass A_{jk} nur die

Eigenwerte $+1$ oder -1 haben kann. Identische quantenmechanische Teilchen zerfallen also in zwei Klassen: diejenigen, deren Wellenfunktionen symmetrisch unter Teilchenaustausch sind, z.B. $\psi(x_1, x_2) = \psi(x_2, x_1)$ heißen Bosonen, diejenigen, deren Wellenfunktionen antisymmetrisch unter Teilchenaustausch sind, z.B. $\psi(x_1, x_2) = -\psi(x_2, x_1)$ heißen Fermionen.

Die N-Teilchenzustände, die wir mit Operatoren $\hat{a}_k^\dagger$ erzeugen können, die die harmonische-Oszillator-Algebra erfüllen $[\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}^\dagger] = \delta_{kk'}$, vgl. (6.16a) oder (6.19), sind offensichtlich bosonisch, da zwei Erzeuger $\hat{a}_k^\dagger$, $\hat{a}_{k'}^\dagger$ jeweils miteinander vertauschen:

$$\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'}^\dagger |0\rangle = \hat{a}_{k'}^\dagger \hat{a}_k^\dagger |0\rangle . \quad \text{(bosonisch)} \qquad (6.26)$$

Fermionische Zustände lassen sich folglich nicht mit Hilfe der Algebra (6.19) darstellen. Mit Blick auf (6.26) ist jedoch klar welche Eigenschaften $\hat{a}_k^\dagger$ haben müsste, um fermionische Zustände zu erzeugen:

$$\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'}^\dagger |0\rangle = -\hat{a}_{k'}^\dagger \hat{a}_k^\dagger |0\rangle \quad \text{(fermionisch)} \qquad (6.27)$$

Wir benötigen also anti-kommutierende Leiteroperatoren.
Es zeigt sich, dass alle wichtigen Eigenschaften im Verbindung mit dem Teilchenzahloperator bestehen bleiben,

wenn wir gemäß (6.27) für fermionische Leiteroperatoren postulieren:

$$\{\hat{a}_k, \hat{a}^+_{k'}\} = \hat{a}_k \hat{a}^+_{k'} + \hat{a}^+_{k'} \hat{a}_k = \delta_{kk'}$$

$$\text{und} \quad \{\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}\} = 0 = \{\hat{a}^+_k, \hat{a}^+_{k'}\}. \tag{6.28}$$

Weiterhin gilt $\hat{N}_k = \hat{a}^+_k \hat{a}_k \quad , \quad \hat{N} = \sum_k \hat{N}_k$ (6.29)

und $[\hat{N}_k, \hat{a}_k] = -\hat{a}_k \quad , \quad [\hat{N}_k, \hat{a}^+_k] = \hat{a}^+_k$ (6.30)

Insbesondere (6.30) zeigt, dass $\hat{a}$ und $\hat{a}^+$ ihre Bedeutung als "Teilchenvernichter" und "-erzeuger" auch für Fermionen beibehalten. Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich jedoch für

$$\hat{N}_k^2 |n_k\rangle = (\hat{a}^+_k \hat{a}_k)(\hat{a}^+_k \hat{a}_k) |n_k\rangle$$

$$= \hat{a}^+_k \underbrace{\hat{a}_k \hat{a}^+_k}_{=\underbrace{\{\hat{a}_k, \hat{a}^+_k\}}_{=1} - \hat{a}^+_k \hat{a}_k} \hat{a}_k |n_k\rangle = (\hat{a}^+_k \hat{a}_k - \hat{a}^+_k \hat{a}^+_k \underbrace{\hat{a}_k \hat{a}_k}_{=\frac{1}{2}\{\hat{a}_k, \hat{a}_k\} = 0}) |n_k\rangle$$

$$= \hat{a}^+_k \hat{a}_k |n_k\rangle = \hat{N}_k |n_k\rangle , \tag{6.31}$$

d.h. $\hat{N}_k$ kann für gegebenes k nur die Eigenwerte 0 oder 1 haben. In fermionischen Ensembles kann ein Quantenzustand also nur keinmal oder genau einmal besetzt sein. Dies ist das in der Natur beobachtete Pauli-Prinzip, das Bosonen und Fermionen wesentlich voneinander unterscheidet.

Damit sind wir nun für sowohl Bosonen als auch Fermionen mit einem Teilchenzahloperator ausgestattet, mit dem wir nun den großkanonischen Dichteoperator und die Zustandssumme definieren können:

$$\hat{\rho}_{gc} = \frac{1}{Z_{gc}} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \quad , \quad Z_{gc} = \mathrm{Tr}\left(e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})} \right) \tag{6.32}$$

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass die Besetzungszahldarstellung der Fock-Raum-Basisvektoren (6.22) mit der vom harmonischen Oszillator bekannten Normierung sowohl für Bosonen als auch für Fermionen gelingt:

$$|n_1, n_2, \ldots, n_s\rangle = \prod_{k=1}^{s} \frac{(\hat{a}_k^\dagger)^{n_k}}{\sqrt{n_k!}} |0\rangle \tag{6.33}$$

wobei s der Dimension der 1-Teilchenräume entspricht und auch ∞ sein kann (bzw. in der Regel ist).