# XI.2 Gleichgewicht idealer Quantengase

Ein System aus $N$ Teilchen sei durch den Hamilton-Operator (XI.4) beschrieben:

$$\hat{\mathsf{H}}_N = \hat{\mathsf{h}}(1) + \hat{\mathsf{h}}(2) + \cdots + \hat{\mathsf{h}}(N). \tag{XI.4}$$

Wie im § XI.1.2 c werden die Eigenenergien des Ein-Teilchen-Hamilton-Operators $\hat{\mathsf{h}}$ als $\varepsilon_a$ bezeichnet, wobei $a$ für alle Quantenzahlen steht. Daher können unterschiedliche Werte $a \neq b$ mit unabhängigen Eigenzuständen assoziiert sein, die die gleiche Energie $\varepsilon_a = \varepsilon_b$ haben.

## XI.2.1 Kanonische Zustandssumme zweier identischer Teilchen

Um den Unterschied zu illustrieren, der durch das Symmetrisierungspostulat bedingt ist, kann man mit dem einfachen Fall $N = 2$ anfangen.

Für unterscheidbare Teilchen und beliebige Teilchenzahl $N$ prüft man einfach, dass die kanonische Zustandssumme faktorisiert

$$Z_N(\beta, \mathcal{V}) = \big[Z_1(\beta, \mathcal{V})\big]^N,$$

was hier im besonderen Fall $N = 2$ natürlich gilt.

Für identische Teilchen, entweder Fermionen oder Bosonen, sind weniger Zwei-Teilchen-Zustände vorhanden als für unterscheidbare Teilchen: Wenn $a_1$, $a_2$ die Zustände der einzelnen Teilchen bezeichnen, dann

- für Fermionen ist der Zwei-Teilchen-Zustand mit $a_1 = a_2$ verboten (Pauli-Prinzip);
- für Bosonen sowie Fermionen gibt es nur einen Zwei-Teilchen-Eigenzustand charakterisiert durch $a_1, a_2$, entsprechend jeweils Gl. (XI.5b) und (XI.6), statt zwei Zustände bei unterscheidbaren Teilchen.

Somit lassen sich die kanonischen Zustandssummen für zwei Fermionen oder für zwei Bosonen einfach berechnen.

Für Fermionen gilt

$$Z_2^{(\mathrm{F})}(\beta,\mathcal{V}) = \frac{1}{2}\sum_{a_1\neq a_2} \mathrm{e}^{-\beta E_{a_1,a_2}} = \frac{1}{2}\sum_{a_1\neq a_2} \mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_{a_1}+\varepsilon_{a_2})} = \frac{1}{2}\left[\sum_{a_1,a_2} \mathrm{e}^{-\beta E_{a_1,a_2}} - \sum_a \mathrm{e}^{-2\beta\varepsilon_a}\right],$$

d.h.

$$Z_2^{(\mathrm{F})}(\beta,\mathcal{V}) = \frac{1}{2}\big[Z_1(\beta,\mathcal{V})\big]^2 - \frac{1}{2}Z_1(2\beta,\mathcal{V}).$$

In diesem Ausdruck wurde benutzt, dass die Ein-Teilchen-Zustandssumme die gleiche bleibt, egal ob das Teilchen ein Fermion, ein Boson, oder ein „unterscheidbares“ klassisches Teilchen ist.

Für Bosonen findet man ähnlich

$$Z_2^{(\mathrm{B})}(\beta,\mathcal{V}) = \frac{1}{2}\sum_{a_1\neq a_2} \mathrm{e}^{-\beta E_{a_1,a_2}} + \sum_a \mathrm{e}^{-2\beta\varepsilon_a} = \frac{1}{2}\sum_{a_1\neq a_2} \mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_{a_1}+\varepsilon_{a_2})} + \sum_a \mathrm{e}^{-2\beta\varepsilon_a}.$$

Der erste Term im rechten Glied ist die oben berechnete Zustandssumme $Z_2^{(\mathrm{F})}(\beta,\mathcal{V})$, während der zweite gleich $Z_1(2\beta,\mathcal{V})$ ist. Insgesamt erhält man somit

$$Z_2^{(\mathrm{B})}(\beta,\mathcal{V}) = \frac{1}{2}\Big(\big[Z_1(\beta,\mathcal{V})\big]^2 + Z_1(2\beta,\mathcal{V})\Big).$$

In Zusammenfassung findet man, dass schon in einem System aus nur zwei Teilchen die kanonische Zustandssumme — und mithin alle thermodynamischen Eigenschaften — unterschiedlich für unterscheidbare Teilchen, Fermionen und Bosonen ist.

## XI.2.2 Großkanonische Zustandssumme eines idealen Quantengases

Während die kanonische Zustandssumme für $N$ ununterscheidbare Teilchen keinen einfachen Ausdruck besitzt, lässt sich dagegen die großkanonische Zustandssumme einfach berechnen.

### XI.2.2 a Faktorisierung der großkanonischen Zustandssumme

Der Anfangspunkt für die Berechnung der großkanonischen Zustandssumme ist die allgemeine Beziehung [vgl. Gl. (VII.26c)]

$$Z(\beta,\mathcal{V},\alpha) = \sum_{N=0}^{\infty} \mathrm{e}^{\alpha N} Z_N(\beta,\mathcal{V}) = \sum_{N=0}^{\infty} \mathrm{e}^{\alpha N} \sum_m \mathrm{e}^{-\beta E_m^{(N)}}, \tag{XI.18}$$

wobei die $E_m^{(N)}$ die Eigenwerte des $N$-Teilchen-Hamilton-Operators $\hat{\mathsf{H}}_N$ sind. Unter Verwendung der Besetzungszahlen $\{n_a\}$ der unterschiedlichen Eigenzustände des Ein-Teilchen-Hamilton-Operators $\hat{\mathsf{h}}$ nimmt ein solcher Eigenwert die Form

$$E_m^{(N)} = \sum_a n_a \varepsilon_a$$

an, s. Gl. (XI.17). Somit lautet die großkanonische Zustandssumme

$$Z(\beta,\mathcal{V},\alpha) = \sum_{N=0}^{\infty} \mathrm{e}^{\alpha N} \sum_{\sum_a n_a = N} \mathrm{e}^{-\beta\sum_a n_a\varepsilon_a} = \sum_{\{n_a\}} \mathrm{e}^{\alpha\sum_a n_a - \beta\sum_a n_a\varepsilon_a},$$

wobei die Summe im rechten Glied über alle möglichen Werte der Besetzungszahlen für alle Ein-Teilchen-Zustände läuft. Im Exponenten können die Terme mit gegebenem Index $a$ gruppiert werden. Somit findet man, dass die Beiträge der Besetzungszahlen entsprechend unterschiedlichen Zuständen faktorisieren:

$$Z(\beta,\mathcal{V},\alpha) = \prod_a \left[\sum_{n_a} \mathrm{e}^{(\alpha-\beta\varepsilon_a)n_a}\right]. \tag{XI.19}$$

Diese Formel gilt sowohl für Fermionen als auch für Bosonen: der Unterschied betrifft nur die möglichen Werte von $n_a$.

Gemäß der allgemeinen Beziehung (VII.26a) lautet der entsprechende Dichteoperator

$$\hat{\mathsf{\rho}} = \frac{1}{Z(\beta,\mathcal{V},\alpha)}\,\mathrm{e}^{-\beta\hat{\mathsf{H}}+\alpha\hat{\mathsf{N}}}, \tag{XI.20}$$

wobei $\hat{\mathsf{H}}$ die direkte Summe von den Hamilton-Operatoren $\hat{\mathsf{H}}_N$ ist und $\hat{\mathsf{N}}$ der Teilchenzahloperator. Dabei sind $\hat{\mathsf{H}}$, $\hat{\mathsf{N}}$ und $\hat{\mathsf{\rho}}$ Operatoren auf dem Fock-Raum (VII.24).

**Bosonischer und fermionischer Fock-Raum**

Genauer wirken diese Operatoren wegen des Symmetrisierungspostulats auf einem Unterraum des allgemeinen Fock-Raums, der aus der äußeren direkten Summe der Hilbert-Räume für $N$ Bosonen (XI.12a) bzw. $N$ Fermionen (XI.12b) besteht

$$\mathscr{H}^{(\mathrm{B})} = \mathscr{H}_0^{(\mathrm{B})} \oplus \mathscr{H}_1^{(\mathrm{B})} \oplus \cdots \oplus \mathscr{H}_N^{(\mathrm{B})} \oplus \cdots, \tag{XI.21a}$$

$$\mathscr{H}^{(\mathrm{F})} = \mathscr{H}_0^{(\mathrm{F})} \oplus \mathscr{H}_1^{(\mathrm{F})} \oplus \cdots \oplus \mathscr{H}_N^{(\mathrm{F})} \oplus \cdots. \tag{XI.21b}$$

Für feste Bosonen- bzw. Fermionenzahl $N$ überzeugt sich man schnell, dass eine Basis des Hilbert-Raums $\mathscr{H}_N^{(\mathrm{B})}$ bzw. $\mathscr{H}_N^{(\mathrm{F})}$ aus den Zuständen $|n_1,\dots,n_a,\dots\rangle$ für alle möglichen Mengen $\{n_a\}$ von ganzen Zahlen $n_a \in \mathbb{N}$ bzw. $n_a \in \{0,1\}$ mit der Bedingung $\sum_a n_a = N$ besteht. Somit bilden die Zustände $|n_1,\dots,n_a,\dots\rangle$ ohne Beschränkung der Summe eine Basis („Fock-Basis") des entsprechenden bosonischen oder fermionischen Fock-Raums.

Auf $\mathscr{H}_N^{(\mathrm{B})}$ und $\mathscr{H}_N^{(\mathrm{F})}$ kann man *Besetzungszahl-Operatoren* $\hat{\mathsf{n}}_a$ definieren. Deren Eigenzustände sind die $N$-Teilchen-Zustände mit Teilchen nur im Ein-Teilchen-Zustand $a$, während die Eigenwerte jede ganze Zahl bei Bosonen bzw. entweder 0 oder 1 bei Fermionen sein können. Dazu kommutieren zwei Operatoren $\hat{\mathsf{n}}_a$ und $\hat{\mathsf{n}}_b$ miteinander. Mithilfe dieser Operatoren lautet der Teilchenzahloperator

$$\hat{\mathsf{N}} = \sum_a \hat{\mathsf{n}}_a. \tag{XI.22}$$

Wiederum nimmt der Hamilton-Operator die Form [vgl. Gl. (XI.17)]

$$\hat{\mathsf{H}} = \sum_a \varepsilon_a \hat{\mathsf{n}}_a \tag{XI.23}$$

an. Somit wird der Dichteoperator (XI.20) zu

$$\hat{\mathsf{\rho}} = \frac{1}{Z(\beta,\mathcal{V},\alpha)}\,\mathrm{e}^{-\sum\limits_a(\beta\varepsilon_a-\alpha)\,\hat{\mathsf{n}}_a} = \frac{1}{Z(\beta,\mathcal{V},\alpha)}\prod_a \mathrm{e}^{-(\beta\varepsilon_a-\alpha)\,\hat{\mathsf{n}}_a}. \tag{XI.24}$$

**Bemerkungen:**

∗ Entsprechend der Fock-Basis $\{|n_1,\dots,n_a,\dots\rangle\}$ kann $\mathscr{H}_N^{(\mathrm{B})}$ bzw. $\mathscr{H}_N^{(\mathrm{F})}$ als direkte Summe von Hilbert-Räumen $\mathscr{H}_a$ betrachtet werden, jeder davon mit einem einzelnen Ein-Teilchen-Zustand $a$ assoziiert ist. Für Bosonen ist jeder Raum $\mathscr{H}_a$ durch die abzählbar unendlich vielen Vektoren entsprechend $n_a = 0,1,2\dots$ Teilchen im Zustand $a$ aufgespannt; dagegen ist für Fermionen jeder $\mathscr{H}_a$ zweidimensional.
Der Dichteoperator (XI.24) wirkt separat auf jedem $\mathscr{H}_a$, in Übereinstimmung mit der Faktorisierung der großkanonischen Zustandssumme:

$$\hat{\mathsf{\rho}} = \prod_a \frac{\mathrm{e}^{-(\beta\varepsilon_a-\alpha)\,\hat{\mathsf{n}}_a}}{\sum\limits_{n_a}\mathrm{e}^{-(\beta\varepsilon_a-\alpha)n_a}} \equiv \prod_a \frac{\mathrm{e}^{-(\beta\varepsilon_a-\alpha)\,\hat{\mathsf{n}}_a}}{Z_a(\beta,\mathcal{V},\alpha)}. \tag{XI.25}$$

Physikalisch sind die Ein-Teilchen-Zustände unabhängig voneinander, auch wenn die Teilchen über das Symmetrisierungspostulat korreliert sind.

∗ Aus dem letzteren Ausdruck folgt sofort die Wahrscheinlichkeit für die Besetzungszahl $n_a$

$$p(n_a) = \frac{1}{Z_a}\left(\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_a+\alpha}\right)^{n_a}. \tag{XI.26}$$

### XI.2.2 b Großkanonische Zustandssumme für Fermionen

Für Fermionen kann wegen des Pauli-Prinzips die Besetzungszahl $n_a$ jedes Zustands nur die Werte 0 oder 1 annehmen, d.h. jede Summe in Gl. (XI.19) besteht aus nur zwei Termen.

Daher lautet die großkanonische Zustandssumme für ein ideales Gas aus Fermionen

$$\boxed{Z^{(\mathrm{F})}(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = \prod_a \left(1 + \mathrm{e}^{\alpha - \beta\varepsilon_a}\right),} \tag{XI.27a}$$

d.h.

$$\ln Z^{(\mathrm{F})}(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = \sum_a \ln\left(1 + \mathrm{e}^{\alpha - \beta\varepsilon_a}\right). \tag{XI.27b}$$

Dabei läuft die Summe über die durch $a$ gekennzeichneten Ein-Teilchen-Eigenzustände. Die letzteren können teilweise entartet sein, so dass jedes Energieniveau möglicherweise mehrmals auftritt.

### XI.2.2 c Großkanonische Zustandssumme für Bosonen

Bei Bosonen kann die Besetzungszahl eine beliebige ganze Zahl sein. Dann ist $\mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_a)n_a}$ in Gl. (XI.19) der $n_a$-te Glied einer geometrischen Folge mit dem Anfangsglied 1 und dem Quotient $\mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_a)}$. Wenn der Letztere kleiner als 1 ist, dann konvergiert die geometrische Reihe. Dies führt zur großkanonischen Zustandssumme für ein ideales Gas aus Bosonen

$$\boxed{Z^{(\mathrm{B})}(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = \prod_a \frac{1}{1 - \mathrm{e}^{\alpha - \beta\varepsilon_a}},} \tag{XI.28a}$$

d.h.

$$\ln Z^{(\mathrm{B})}(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = -\sum_a \ln\left(1 - \mathrm{e}^{\alpha - \beta\varepsilon_a}\right). \tag{XI.28b}$$

Damit die geometrische Reihe für jedes Energieniveau konvergent ist, soll $\mathrm{e}^{\alpha-\beta\varepsilon_a} < 1$ für jede Eigenenergie $\varepsilon_a$ gelten, d.h. $\alpha$ soll kleiner als $\beta$ mal der Grundzustandsenergie $\varepsilon_1$ des Ein-Teilchen-Hamilton-Operators $\hat{\mathsf{h}}$ sein

$$\alpha < \beta\varepsilon_1. \tag{XI.28c}$$

**Bemerkungen:**

∗ Oft wird die Bedingung (XI.28c) einfach als $\alpha < 0$ geschrieben unter der impliziten Annahme, dass die Grundzustandsenergie $\varepsilon_1$ als Nullpunkt der Energieskala genommen wird.

∗ Bei Fermionen existiert keine ähnliche Bedingung.

### XI.2.2 d Thermodynamik

Gleichungen (XI.27b) und (XI.28b) lassen sich zusammenfassen als

$$\ln Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = \pm \sum_a \ln\left(1 \pm \mathrm{e}^{\alpha - \beta\varepsilon_a}\right), \tag{XI.29}$$

mit dem oberen bzw. unteren Vorzeichen für Fermionen bzw. für Bosonen.

Aus der allgemeinen Formel (VIII.21a) folgt das großkanonisches Potential

$$\Omega(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = -\frac{1}{\beta}\ln Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = \mp\frac{1}{\beta}\sum_a \ln\left(1 \pm \mathrm{e}^{\alpha - \beta\varepsilon_a}\right) \tag{XI.30}$$

des idealen Quantengases. Die Beziehungen (VII.27) und (VII.28) liefern dann jeweils die (mittlere) innere Energie

$$U = \langle\hat{\mathsf{H}}\rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta} = \sum_a \frac{\varepsilon_a}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_a - \alpha} \pm 1} \tag{XI.31}$$

und den Erwartungswert der Teilchenzahl

$$\langle N\rangle = \langle\hat{\mathsf{N}}\rangle = \frac{\partial \ln Z}{\partial\alpha} = \sum_a \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_a-\alpha}\pm 1}. \tag{XI.32}$$

## XI.2.3 Verteilung der Besetzungszahl

Jede Besetzungszahl $n_a$ stellt eine Zufallsvariable mit der Wahrscheinlichkeit $p(n_a)$ dar. Dank der Faktorisierung der großkanonischen Zustandssumme und des zugehörigen Dichteoperators (XI.25) sind die Besetzungszahlen für unterschiedliche Zustände unabhängig voneinander.

Die *mittlere Besetzungszahl* des Zustands $a$ lautet definitionsgemäß

$$\langle n_a\rangle \equiv \sum_{n_a} n_a p(n_a), \tag{XI.33}$$

wobei die Wahrscheinlichkeit durch Gl. (XI.26) gegeben ist. Mithilfe des Ausdrucks (XI.19) der Zustandssumme folgt die nützliche Relation

$$\langle n_a\rangle = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial\ln Z}{\partial\varepsilon_a}, \tag{XI.34}$$

die für Fermionen und Bosonen gilt. Unter Nutzung der Formel (XI.29) kommt sofort

$$\langle n_a\rangle = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_a-\alpha}\pm 1}, \tag{XI.35}$$

mit nochmals dem oberen Vorzeichen für Fermionen und dem unteren für Bosonen.

### XI.2.3 a Mittlere Besetzungszahl bei Fermionen

Im Fall von Fermionen gibt die allgemeine Formel (XI.35)

$$\boxed{\langle n_a^{(\mathrm{F})}\rangle = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_a-\alpha}+1}.} \tag{XI.36}$$

Somit ist $\langle n_a^{(\mathrm{F})}\rangle$ immer zwischen 0 und 1, was für den Erwartungswert einer Zufallsvariablen, die nur die Werte 0 oder 1 annehmen kann, zu erwarten war.

**Bemerkung:** Für Fermionen kann die mittlere Besetzungszahl auch direkt aus Definition (XI.33) berechnet werden, da die Summe nur über die zwei Werte $n_a = 0$ oder 1 läuft, wobei der Beitrag des ersteren Null ist, so dass $\langle n_a^{(\mathrm{F})}\rangle = p(n_a\!=\!1)$.

### XI.2.3 b Mittlere Besetzungszahl bei Bosonen

Für Bosonen führt Gl. (XI.35) zu

$$\boxed{\langle n_a^{(\mathrm{B})}\rangle = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_a-\alpha}-1}.} \tag{XI.37}$$

Dank Gl. (XI.28c) ist dies automatisch eine positive Zahl.

### XI.2.3 c Fluktuationen der Besetzungszahl

Tatsächlich reicht der Ausdruck (XI.35) der mittleren Besetzungszahl aus, um die ganze Wahrscheinlichkeitsverteilung von $n_a$ zu charakterisieren.

Beispielsweise findet man mithilfe der Beziehungen (XI.34) und $\langle n_a^2\rangle = \dfrac{1}{\beta^2}\dfrac{1}{Z}\dfrac{\partial^2 Z}{\partial\varepsilon_a^2}$ die Varianz

$$\Big\langle\big(n_a-\langle n_a\rangle\big)^2\Big\rangle = \frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2\ln Z}{\partial\varepsilon_a^2} = -\frac{1}{\beta^2}\frac{\partial\langle n_a\rangle}{\partial\varepsilon_a}$$

der Verteilung $p(n_a)$, und zwar

$$\Big\langle\big(n_a-\langle n_a\rangle\big)^2\Big\rangle = \langle n_a\rangle\big(1\mp\langle n_a\rangle\big). \tag{XI.38}$$

Allgemeiner gilt [vgl. Gl. (XI.26) und (XI.35)]

$$p(n_a) = \frac{\langle n_a \rangle^{n_a}}{\big(1 \mp \langle n_a \rangle\big)^{n_a \mp 1}}.$$

Somit kann man erwarten, dass die ganzen thermodynamischen Größen durch die mittleren Besetzungszahlen der unterschiedlichen Zustände ausgedrückt werden kann.

#### XI.2.3 d Thermodynamik

Die Beziehung (XI.35) zwischen der mittleren Besetzungszahl $\langle n_a \rangle$ und dem Faktor $\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_a - \alpha}$ kann auch in der Form

$$1 \mp \langle n_a \rangle = \frac{1}{1 \pm \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_a + \alpha}} \quad \Leftrightarrow \quad 1 \pm \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_a + \alpha} = \frac{1}{1 \mp \langle n_a \rangle}$$

umgeschrieben werden. Somit wird die großkanonische Zustandssumme (XI.29) zu

$$\ln Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = \mp \sum_a \ln\big(1 \mp \langle n_a \rangle\big), \tag{XI.39}$$

woraus das großkanonische Potential

$$\Omega(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = \pm \frac{1}{\beta} \sum_a \ln\big(1 \mp \langle n_a \rangle\big) \tag{XI.40}$$

sofort folgt.

Außerdem können Gl. (XI.31) und (XI.32) dank der Formel (XI.35) einfach als

$$U = \sum_a \langle n_a \rangle \varepsilon_a \tag{XI.41}$$

$$\langle N \rangle = \sum_a \langle n_a \rangle, \tag{XI.42}$$

ausgedrückt werden. Da $\langle n_a \rangle$ offensichtlich der Erwartungswert des Besetzungszahl-Operators $\hat{\mathsf{n}}_a$ ist, können diese Beziehungen auch aus Gl. (XI.22) und (XI.23) gewonnen werden.

Schließlich erhält man aus Gl. (VII.29) mithilfe der obigen Gl. (XI.39), (XI.41) und (XI.42) und der Gleichung [vgl. Gl. (XI.35)]

$$\beta\varepsilon_a - \alpha = \ln\left(\frac{1}{\langle n_a \rangle} \mp 1\right) = \ln\big(1 \mp \langle n_a \rangle\big) - \ln\langle n_a \rangle$$

die Entropie

$$S = k_B(\ln Z + \beta U - \alpha\langle N \rangle) = k_B \sum_a \Big[\mp\big(1 \mp \langle n_a \rangle\big) \ln\big(1 \mp \langle n_a \rangle\big) - \langle n_a \rangle \ln \langle n_a \rangle\Big] \tag{XI.43}$$

des idealen Quantengases im großkanonischen Gleichgewicht.