6. Plenum - Lösungen **20.05.2011**

P6.1 Teilchenfluktuation

Die Teilchenfluktuation ist gegeben durch

$$\begin{aligned}(\Delta N)^2 &= \left\langle (N - \langle N\rangle)^2 \right\rangle \\ &= \left\langle N^2 - 2N\langle N\rangle + \langle N\rangle^2 \right\rangle \\ &= \langle N^2\rangle - 2\langle N\rangle\langle N\rangle + \langle N\rangle^2 \\ &= \langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2 . \end{aligned} \tag{1}$$

Für klassische Teilchen im großkanonischen Ensemble ist der Erwartungswert einer Funktion $A(p,q)$ gegeben durch

$$\langle A(p,q)\rangle_{GK} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!h^{3N}} \int \mathrm{d}^{3N}q\,\mathrm{d}^{3N}p\, A(p,q)\,\rho_{GK}(p,q), \tag{2}$$

wobei die großkanonische Dichteverteilung gegeben ist durch

$$\rho_{GK}(p,q) = \frac{1}{Z_{GK}} e^{-\beta(H(p,q)-\mu N)}, \tag{3}$$

mit der großkanonsische Zustandssumme

$$Z_{GK} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!h^{3N}} \int \mathrm{d}^{3N}q\,\mathrm{d}^{3N}p\, e^{-\beta(H(p,q)-\mu N)}. \tag{4}$$

Anstatt $\langle N\rangle$ direkt über Gl. (2) auszurechnen, kann man auch die Ableitung von (4) nach μ verwenden:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial\mu} Z_{GK} &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!h^{3N}} \int \mathrm{d}^{3N}q\,\mathrm{d}^{3N}p\, e^{-\beta(H(p,q)-\mu N)}\,(\beta N) \\ &= Z_{GK}\langle\beta N\rangle = \beta Z_{GK}\langle N\rangle , \end{aligned} \tag{5}$$

$$\Rightarrow \langle N\rangle = \frac{1}{\beta}\frac{1}{Z_{GK}}\frac{\partial}{\partial\mu}Z_{GK} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\ln Z_{GK}. \tag{6}$$

Ein häufiger Fehler des 5. Tutoriums war, $\langle N^2\rangle$ folgendermaßen zu berechnen:

$$\langle N^2\rangle \overset{???}{=} \frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2}{\partial\mu^2}\ln Z_{GK}. \tag{7}$$

Dabei ist zu berücksichtigen, dass $\ln Z_{GK}$ nach der ersten Ableitung aus zwei Termen besteht:

$$\begin{aligned}\frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2}{\partial\mu^2}\ln Z_{GK} &= \frac{1}{\beta^2}\frac{\partial}{\partial\mu}\left(\frac{1}{Z_{GK}}\frac{\partial}{\partial\mu}Z_{GK}\right) \\ &= \frac{1}{\beta^2}\left[-\frac{1}{Z_{GK}^2}\left(\frac{\partial}{\partial\mu}Z_{GK}\right)^2 + \frac{1}{Z_{GK}}\frac{\partial^2}{\partial\mu^2}Z_{GK}\right] \\ &= -\langle N\rangle^2 + \langle N^2\rangle = (\Delta N)^2 . \end{aligned} \tag{8}$$

Also gilt

$$(\Delta N)^2 = \langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2 = \frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2}{\partial\mu^2}\ln Z_{GK} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\langle N\rangle , \tag{9}$$

$$\langle N^2\rangle = \frac{1}{\beta^2}\frac{1}{Z_{GK}}\frac{\partial^2}{\partial\mu^2}Z_{GK} \neq \frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2}{\partial\mu^2}\ln Z_{GK}. \tag{10}$$

Zum Vergleich, für ein quantenmechanisches System im großkanonischen Ensemble wird der Erwartungswert eines Operators $\hat{A}$ folgendermaßen gebildet:

$$\left\langle \hat{A} \right\rangle = \mathrm{tr}\left(\hat{A}\hat{\rho}_{GK}\right), \tag{11}$$

$$\hat{\rho}_{GK}(T,V,\mu) = \frac{1}{Z_{GK}} e^{-\beta\left(\hat{H}-\mu\hat{N}\right)}, \tag{12}$$

$$Z_{GK} = \mathrm{tr}\left(e^{-\beta\left(\hat{H}-\mu\hat{N}\right)}\right) \tag{13}$$

mit dem Teilchenzahloperator $\hat{N}$. Man sieht, dass die Ableitungen nach μ hier ebenso funktionieren, um Erwartungswerte von $\langle N \rangle$ zu berechnen. Die Spuren sind am besten über geeignet diagonalisierte Matrixrepräsentationen durchzuführen, etwa im (anti)symmetrisierten Fockraum (die Spur ist die Summe über alle Diagonalelemente der Matrix).
Zurück zum klassischen idealen Gas mit der Hamiltonfunktion

$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}. \tag{14}$$

Die kanonische Zustandssumme wird wie folgt gebildet[1]:

$$\begin{aligned} Z_K &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta H} \mathrm{d}^{3N}q\, \mathrm{d}^{3N}p \\ &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \mathrm{d}p \right)^{3N} \\ &= \frac{V^N}{N!\lambda^{3N}}, \end{aligned} \tag{15}$$

mit ($\beta := 1/(k_B T)$)

$$\lambda := \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}. \tag{16}$$

Für die großkanonische Zustandssumme wird $e^{-\beta H} \to e^{-\beta(H-\mu N)}$ ersetzt und über alle N summiert:

$$\begin{aligned} Z_{GK} &= \sum_{N=0}^{\infty} Z_K e^{\beta\mu N} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} e^{\beta\mu} \right)^N \\ &= \exp\left(\frac{V}{\lambda^3} e^{\beta\mu} \right) \end{aligned} \tag{17}$$

für das ideale Gas, wobei die Reihenentwicklung der Exponentialfunktion verwendet wurde $\exp(x) = \sum_{n=0}^{\infty} x^n/n!$.
Den großkanonischen Erwartungswert der Teilchenzahl $\langle N \rangle_{GK}$ für das ideal Gas kann man entweder über die Definition Gl. (2) oder in diesem Fall einfacher über die Ableitung nach μ mit Gl. (6) berechnen:

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!h^{3N}} \int \mathrm{d}^{3N}q\, \mathrm{d}^{3N}p\, N\, \rho_{GK}(p,q) \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial\mu} \ln Z_{GK} \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial\mu} \left(\frac{V}{\lambda^3} e^{\beta\mu} \right) = \frac{V}{\lambda^3} e^{\beta\mu}. \end{aligned} \tag{18}$$

[1] Siehe 4. Plenum für die Berechnung des Gaußschen Integrals $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2} \mathrm{d}u = \sqrt{\pi}$.

Berechnung von $\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$ über Gl. (9):

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \mu}\langle N \rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \mu}\left(\frac{V}{\lambda^3}e^{\beta\mu}\right) = \frac{V}{\lambda^3}e^{\beta\mu} = \langle N \rangle . \tag{19}$$

Daher

$$\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} = \frac{\sqrt{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}}{\langle N \rangle} = \frac{\sqrt{\langle N \rangle}}{\langle N \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} \to 0 \tag{20}$$

für $\langle N \rangle \to \infty$. Die relative Fluktuation verschwindet für $\langle N \rangle \to \infty$, und kanonisches und großkanonisches Ensemble fallen zusammen.

6.2 Bose-Einstein Kondensation

a) Für ein quantenmechanisches System wird die Hamiltonfunktion H in einen Hamiltonoperator $\hat{H}$ umgewandelt:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}\left(\hat{x}^2 + \hat{y}^2 + \hat{z}^2\right) . \tag{21}$$

Hierbei werden der Ortsoperator $\hat{\vec{x}} = \vec{x}$ und Impulsoperator $\hat{\vec{p}} = -i\hbar\vec{\nabla}$ eingeführt. Lösen der Eigenwertgleichung $\hat{H}\,|\phi\rangle = E\,|\phi\rangle$ lässt nur gewisse Eigenwerte E_n und Eigenfunktionen $|\phi_n\rangle$ zu. Im eindimensionalen harmonischen Oszillator gilt dann[2]:

$$\hat{H}\,|\phi_n\rangle = \epsilon_n\,|\phi_n\rangle = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)|\phi_n\rangle . \tag{22}$$

Folgende Energieeigenwerte und Wellenfunktionen können für den dreidimensionalen harmonischen Oszillator verwendet werden[3]:

$$\begin{aligned} \hat{H}\left|\phi_{n_x,n_y,n_z}\right\rangle &= \epsilon_{n_x,n_y,n_z}\left|\phi_{n_x,n_y,n_z}\right\rangle \\ &= \hbar\omega\left(n_x + \frac{1}{2} + n_y + \frac{1}{2} + n_z + \frac{1}{2}\right)\left|\phi_{n_x,n_y,n_z}\right\rangle \\ &= \hbar\omega\left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}\right)\left|\phi_{n_x,n_y,n_z}\right\rangle \end{aligned} \tag{23}$$

mit $n_x, n_y, n_z \geq 0$.
Der zugehörige Fockraum umfasst eine variable Anzahl von Bosonen im dreidimensionalen harmonischen Oszillator. Zwei Zustände mit unterschiedlichen Quantenzahlen $\left|\phi_{n_x,n_y,n_z}\right\rangle$ und $\left|\phi_{n'_x,n'_y,n'_z}\right\rangle$ mit $(n_x, n_y, n_z) \neq (n'_x, n'_y, n'_z)$ stellen dabei zwei verschiedenen Zuständen im Fockraum dar. Ein Fockzustand $|\Phi\rangle$ lässt sich schreiben als

$$|\Phi\rangle = \left|N_{0,0,0}, N_{0,0,1}, N_{0,1,0}, N_{1,0,0}, N_{0,1,1}, \ldots, N_{0,0,2}, \ldots, N_{n_x,n_y,n_z}, \ldots\right\rangle . \tag{24}$$

$N_{0,0,0}$ bezeichnet dabei die Anzahl der Bosonen, die sich im Zustand $|\phi_{0,0,0}\rangle$ befinden, $N_{0,0,1}$ die Zahl der Bosonen im Zustand$|\phi_{0,0,1}\rangle$, usw[4]. Beispielsweise entspricht der Fockzustand $|\Phi\rangle = |2, 1, 0, 0, \ldots\rangle$ dem symmetrisierten Zustand von 3 Teilchen, von denen sich 2 im Grundzustand $|\phi_{0,0,0}\rangle$ befinden, und eines im Zustand $|\phi_{0,0,1}\rangle$:

$$|2, 1, 0, 0, \ldots\rangle = c\left(|\phi_{0,0,0}\rangle \otimes |\phi_{0,0,0}\rangle \otimes |\phi_{0,0,1}\rangle + |\phi_{0,0,0}\rangle \otimes |\phi_{0,0,1}\rangle \otimes |\phi_{0,0,0}\rangle + |\phi_{0,0,1}\rangle \otimes |\phi_{0,0,0}\rangle \otimes |\phi_{0,0,0}\rangle\right) .$$

[2] Die Eigenfunktionen $|\phi_n\rangle$ sind die Hermite-Polynome. Für eine graphische Darstellung siehe z.B. Wikipedia "Harmonischer Oszillator (Quantenmechanik)".

[3] Da das System radialsymmetrisch ist, könnte man alternativ wohl auch den Radialanteil abspalten und den Rest nach Kugelflächenfunktionen entwickeln. Das wird hier aber nicht gemacht.

[4] Für die Reihenfolge in der alle möglichen Zustände im Fockzustand angeführt sind, gibt es keine allgemein gültige Konvention. Es ist aber stets möglich, alle Zustände in eine Reihe zu bringen, siehe z.B. Wikipedia „Cantors erstes Diagonalargument". Man könnte z.B. nach $N_{0,0,0}$ zunächst alle Zustände mit $\max(n_x, n_y, n_z) = 1$ auflisten, dann alle Zustände mit $\max(n_x, n_y, n_z) = 2$, etc.

$$(25)$$

Die Normierungskonstante ergibt sich aus der Normierung der Zustände im Fockraum:

$$\langle 2,1,0,0,\ldots | 2,1,0,0,\ldots\rangle = 1 = c^2\,(1+1+1)\,, \tag{26}$$

also $c = 1/\sqrt{3}$. Der Hamiltonoperator und der Teilchenzahloperator im Fockraum wirkt auf jeden Zustand separat:

$$\begin{aligned}
\hat{H}\,|\Phi\rangle &= \big(\epsilon_{0,0,0}N_{0,0,0} + \epsilon_{0,0,1}N_{0,0,1} + \epsilon_{0,1,0}N_{0,1,0} + \ldots + \epsilon_{n_x,n_y,n_z}N_{n_x,n_y,n_z} + \ldots\big)\,|\Phi\rangle \\
&= \sum_{(n_x,n_y,n_z)} \epsilon_{n_x,n_y,n_z}N_{n_x,n_y,n_z}\,|\Phi\rangle \\
&= \sum_{n_x=0}^{\infty}\sum_{n_y=0}^{\infty}\sum_{n_z=0}^{\infty} \epsilon_{n_x,n_y,n_z}N_{n_x,n_y,n_z}\,|\Phi\rangle\,.
\end{aligned} \tag{27}$$

$$\begin{aligned}
\hat{N}\,|\Phi\rangle &= \big(N_{0,0,0} + N_{0,0,1} + N_{0,1,0} + \ldots + N_{n_x,n_y,n_z} + \ldots\big)\,|\Phi\rangle \\
&= \sum_{(n_x,n_y,n_z)} N_{n_x,n_y,n_z}\,|\Phi\rangle \\
&= \sum_{n_x=0}^{\infty}\sum_{n_y=0}^{\infty}\sum_{n_z=0}^{\infty} N_{n_x,n_y,n_z}\,|\Phi\rangle \\
&= N\,|\Phi\rangle\,.
\end{aligned} \tag{28}$$

Die Zustandssummen lassen sich dann wie folgt bilden:
Klassische Teilchen, kanonisch:

$$Z_K(T,V,N) = \frac{1}{N!h^{3N}}\int \mathrm{d}^{3N}q\,\mathrm{d}^{3N}p\,e^{-\beta H}. \tag{29}$$

Klassische Teilchen, großkanonisch:

$$Z_{GK}(T,V,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty}\frac{1}{N!h^{3N}}\int \mathrm{d}^{3N}q\,\mathrm{d}^{3N}p\,e^{-\beta(H-\mu N)} \tag{30}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_K(T,V,N). \tag{31}$$

Quantenmechanisch, kanonisch:

$$Z_K(T,V,N) = \mathrm{tr}\left(e^{-\beta\hat{H}}\right). \tag{32}$$

Quantenmechanisch, großkanonisch:

$$Z_{GK}(T,V,N) = \mathrm{tr}\left(e^{-\beta\left(\hat{H}-\mu\hat{N}\right)}\right). \tag{33}$$

b) Bose-Einstein Kondensation wird beobachtet, wenn im Limes $T \to 0$ die Anzahl der Bosonen im Grundzustand $\langle N_{0,0,0}\rangle$ (viel) größer als die Anzahl in angeregten Zuständen

$$\langle N_{\epsilon>0}\rangle = \sum_{(n_x,n_y,n_z)\neq(0,0,0)} \left\langle N_{n_x,n_y,n_z}\right\rangle \tag{34}$$

wird.
Der Erwartungswert der Zahl der Zustände ist (wie im 6. Tutorium ausgerechnet wird) gegeben durch

$$\left\langle N_{n_x,n_y,n_z}\right\rangle = \frac{1}{e^{\beta\left(\epsilon_{n_x,n_y,n_z}-\mu\right)}-1}. \tag{35}$$

(Da N_{n_x,n_y,n_z} nicht einfach durch Ableitung nach μ aus der großkanonischen Zustandssumme ausgerechnet werden kann, muss man direkt in Gl. (11) einsetzen. Man merkt aber, dass sich die meisten Terme im Zähler mit entsprechenden Termen im Nenner (Z_{GK}) kürzen lassen, wenn man Zähler und Nenner geschickt faktorisiert.)
Die dreidimensionale Summe $\langle N_{\epsilon>0}\rangle$ in Gl. (34) approximiert man am Besten durch ein Integral über die Energien, gewichtet mit der Zahl der Zustände pro Energieintervall (Zustandsdichte):

$$D(E) = \frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}E}. \tag{36}$$

(z.B. gilt für die harmonische Falle in drei Dimensionen $D(\epsilon) = \epsilon^2/(2\hbar^3\omega^3)$, wohingegen in einer Dimension gilt $D^{1-\mathrm{dim}}(\epsilon) = 1/(\hbar\omega)$.). Wenn μ_c das kritische chemische Potential bezeichnet, bei dem $\langle N_{0,0,0}\rangle$ divergiert, so lässt sich die Summe in Gl. (34) annähern durch:

$$\begin{aligned}
\langle N_{\epsilon>0}\rangle &= \sum_{(n_x,n_y,n_z)\neq(0,0,0)} \left\langle N_{n_x,n_y,n_z}\right\rangle \\
&= \sum_{(n_x,n_y,n_z)\neq(0,0,0)} \frac{1}{e^{\beta\left(\epsilon_{n_x,n_y,n_z}-\mu\right)}-1} \\
&\approx \int_0^\infty \mathrm{d}\epsilon D(\epsilon)\frac{1}{e^{\beta(\epsilon+\mu_c-\mu)}-1}.
\end{aligned} \tag{37}$$

Hierbei wurde $\epsilon_{n_x,n_y,n_z} = \epsilon + \mu_c$ gesetzt, was Sinn macht, wie man im Tutorium sehen wird. Konvergiert das Integral, während $\langle N_{0,0,0}\rangle$ divergiert, so befinden sich die meisten Bosonen im Grundzustand, und man kann von Bose-Einstein-Kondensation sprechen. Divergiert das Integral hingegen, so kann man dies nicht behaupten[5]. Bis dieses Integral im 6. Tutorium ausgewertet wird, bleibt es also spannend.

[5] Man müsste dann eigentlich prüfen, wie sich $\langle N_{0,0,0}\rangle$ und $\langle N_{\epsilon>0}\rangle$ bei endlichen Werten von N verhalten, und unter welchen Bedingungen welcher Beitrag schneller divergiert, aber das geht über den Rahmen dieser Vorlesung hinaus.