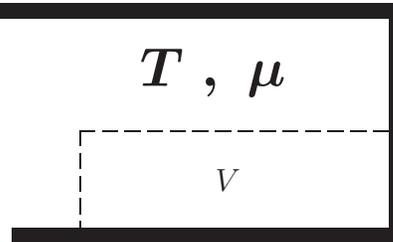


## 4 Großkanonisches Ensemble

**Bild 4–1:** Das großkanonisch präparierte Quantensystem ist Teil eines großen mikrokanonischen. Die Trennwand (unterbrochene Linien) läßt Energie und Teilchen hindurch.



Warum nur sollen wir die Mühsal auf uns nehmen, mit allen Details ein weiteres Ensemble zu studieren? Das vorige funktionierte doch bestens. Nein, wir wollen stets auf kanonischem Wege *ab initio* die warme Welt erschließen. Es gibt darauf drei Erwiderungen — mit zunehmender Gewichtigkeit. Großkanonisch werden die interessierenden Größen sofort in Abhängigkeit von *nur* noch kontinuierlichen Variablen erhalten ( $T, V, \mu$ ), kein Stirling mehr. Zweitens erlangt bei Behandlung mehrerer Teilchen die Erzeuger–Vernichter–Sprache große Bedeutung. Sie arbeitet im „großen Hilbert–Raum“ aller Teilchenanzahlen  $N$  — Großkanonik ebenfalls, was sie zumindest als naheliegenden Weg favorisiert. *Last not least* ist großkanonisch eine exakte (und einfache!) Herleitung der Fermi– und Bose–Verteilung möglich, kanonisch aber nicht.

Das interessierende System stehe in schwachem Kontakt zu einem „unendlich großen“ Wärme–Teilchen–Reservoir (Index Bad). Schwacher Kontakt heißt jetzt, daß nur sehr selten mal eine Energie–Portion oder ein Teilchen durch die Wand spaziert. In der Zwischenzeit behält das System seine Teilchenzahl  $N$ . Also muß  $N$  eine Erhaltungsgröße sein (und als solche einen mit  $H$  vertauschbaren Operator  $\hat{N}$  haben, beide im großen Hilbert–Raum wirkend). Ist vom „kleinen“ Hamilton–Operator zu gegebener Teilchenzahl des Systems die Rede, so werde er mit  $H^{(N)}$  bezeichnet.  $N$  kann groß sein oder auch klein.

### 4.1 Großkanonische Verteilung

Wir fragen nach der Wahrscheinlichkeit  $p_{N,E,\nu}$ , mit der das System bei Teilchenzahl  $N$  und *dazu* bei Energie  $E$  und *dazu* im  $\nu$ -ten Unterraum–Basis–Zustand angetroffen wird. Übrigens war  $\nu$  schon immer ein solcher „dazu–Index“. Die Strategie ist bereits bestens vorgezeichnet, nämlich mit den drei Schritten am Beginn von § 3.1.

**Erster Schritt.** Keine Entartung, d.h. zu jedem Paar  $N, E$  gebe es nur einen Zustand. Seine Energie, d.h. der zugehörige Eigenwert von  $H^{(N)}$ , heiße vorübergehend  $E_n^{(N)}$ . Ist das System bei  $E_0^{(N)}$ , so hat das Bad  $N_{\text{gesamt}} - N, E_{\text{gesamt}} - E_0^{(N)}$  und Entartungsgrad  $g_0^{(N)}$ . Zu  $n = 1$  gilt entsprechendes und so weiter. Bei Summation über  $n$  addieren sich die  $g_n^{(N)}$  zu einem  $g_{\text{gesamt}}^{(N)}$ . Summiert man auch noch diese über  $N$  ( $N = 0, 1, \dots$ ), so entsteht der Entartungsgrad  $g_{\text{gesamt}}$  des mikrokanonischen Gesamtsystems:

$$p_n^{(N)} = \frac{\text{Anzahl der Möglichkeiten, das System bei } N, E_n^{(N)} \text{ vorzufinden}}{\text{Anzahl der Möglichkeiten insgesamt}} = \frac{g_n^{(N)}}{g_{\text{gesamt}}} . \quad (4.1)$$

**Zweiter Schritt.** Logarithmiere (4.1) und Taylor–entwickle  $S_{\text{Bad}}$ :

$$\begin{aligned} \ln(p_n^{(N)}) & \stackrel{=}{=} -S_{\text{gesamt}} + S_{\text{Bad}}(E_{\text{gesamt}} - E_n^{(N)}, V_{\text{Bad}}, N_{\text{gesamt}} - N) \\ & \stackrel{=}{=} \dots - E_n^{(N)} \partial_E S_{\text{Bad}}|_{E=E_{\text{gesamt}}, N=N_{\text{gesamt}}} - N \partial_N S_{\text{Bad}}|_{E=E_{\text{gesamt}}, N=N_{\text{gesamt}}} \\ & \stackrel{=}{=} \text{const}_{n,N} - \beta E_n^{(N)} + \beta \mu N \quad \curvearrowright \quad p_n^{(N)} \sim e^{-\beta E_n^{(N)} + \beta \mu N} . \end{aligned} \quad (4.2)$$

Diesmal kam nicht nur  $\beta := \partial_E S^{\text{ex}}$  zum Tragen, sondern auch  $-\beta \mu := \partial_N S^{\text{ex}}$ , also zwei der drei mikrokanonischen Definitionen (2.31) bis (2.33).

**Dritter Schritt.** Gibt es Entartungen, so hebe sie mittels Zusatz  $\delta H^{(N)}$  auf, woraufhin (4.2) zutrifft, und gehe mit  $\delta H^{(N)}$  wieder nach Null. Jetzt läßt sich (wie schon im § 3.1) die Notation wieder entspannen:

$$p_{N,E,\nu} = \frac{1}{Z_{\text{gr.}}} e^{-\beta(E-\mu N)} . \quad (4.3)$$

Die e–Funktion in (4.3) heißt **Gibbs–Faktor**. Er verallgemeinert den Boltzmann–Faktor  $e^{-\beta E}$ . Noch vieles mehr hat die Statistik Josia Willard Gibbs (1839 – 1903) und Ludwig Boltzmann (1844 – 1906) zu verdanken.

Erst wenn man  $p_{N,E,\nu}$  über alle  $N$ , dazu je über alle  $E$  und dazu je über alle  $\nu$  summiert, muß Eins herauskommen. Also erhält man die **großkanonische Zustandssumme**  $Z_{\text{gr.}}$ . (man darf wohl salopp auch von der großen Zustandssumme sprechen) per

$$Z_{\text{gr.}}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{E,\nu} e^{-\beta(E-\mu N)} . \quad (4.4)$$

Wegen „dazu“ ist hier die Reihenfolge der Summen wesentlich (auch die Summe über  $\nu$  war (ist) zu festem  $E$  auszuführen). (4.4) zeigt deutlich die koninuerliche Abhängigkeit von den Reservoir–Charakteristika  $T$  und  $\mu$ , während sich wieder die (ebenfalls kontinuierliche)  $V$ –Abhängigkeit in den  $E$ –Werten versteckt.

Nicht nur die Energie des Systems, sondern auch seine Teilchenzahl ist jetzt nur noch Mittelwert. Beide sind großkanonische Mittel — folglich Funktionen von  $T, V, \mu$  — und zeigen sich erstmals, wenn wir das bekannte Versprechen einlösen:

$$S_{\text{gr.}}(T, V, \mu) \stackrel{=}{=} - \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{E, \nu} \frac{1}{Z_{\text{gr.}}} e^{-\beta(E-\mu N)} [-\ln(Z_{\text{gr.}}) - \beta E + \beta \mu N] \stackrel{=}{=} \beta E_{\text{gr.}} - \beta \mu N_{\text{gr.}} + \ln(Z_{\text{gr.}}) , \quad (4.5)$$

Aber dies werden wir uns auch in Spur-Sprache noch einmal ansehen: (4.13).

Die Wahrscheinlichkeiten (4.3) sind den Zuständen  $|N, E, \nu\rangle$  einer Basis des großen Hilbert-Raumes zugeordnet. Man kann das „große“  $H$  auf irgendeinen dieser vielen Zustände anwenden und unter Reproduktion desselben den Eigenwert  $E$  erhalten ( $E$  zum  $N$  des Zustandes). Das „kleine“  $H^{(N)}$  weiß hingegen nur mit *seinen*  $|N, \dots\rangle$  etwas anzufangen (und gibt dann ebenfalls  $E$ ). Weil ein Operator durch Angabe der Wirkung auf alle Zustände einer Basis definierbar ist (so klingt es seit (3.9) sehr bekannt), läßt sich zwanglos per

$$\hat{N} |N, E, \nu\rangle := N |N, E, \nu\rangle \quad (4.6)$$

der Operator  $\hat{N}$  der Teilchenzahl definieren. Es gibt ihn, im großen Hilbert-Raum nämlich. Und der großkanonische statistische Operator  $\hat{\rho}_{\text{gr.}}$  sei jener, der die  $|N, E, \nu\rangle$  als Eigenzustände mit Eigenwerten  $p_{N, E, \nu}$  hat:

$$\hat{\rho}_{\text{gr.}} = \frac{1}{Z_{\text{gr.}}} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} . \quad (4.7)$$

Die drei Eigenschaften (3.21) eines statistischen Operators sind gesichert, denn die große Zustandssumme (4.4) schreibt sich als „große Spur“:

$$\begin{aligned} Z_{\text{gr.}} &\stackrel{=}{=} \text{Sp}_{\text{gr.}} \left( e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} \right) = \sum_{N, E, \nu} \langle N, E, \nu | e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} | N, E, \nu \rangle \\ &\stackrel{=}{=} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \sum_{E, \nu} \langle N, E, \nu | e^{-\beta\hat{H}} | N, E, \nu \rangle \\ &\stackrel{=}{=} \sum_{N=0}^{\infty} Z(T, V, N) e^{\beta\mu N} . \end{aligned} \quad (4.8)$$

Weil  $N$  Erhaltungsgröße ist, durften wir in der ersten Zeile  $[\hat{H}, \hat{N}] = 0$  ausnutzen. In der zweiten Zeile konnten wir  $\hat{H}$  durch  $\hat{H}^{(N)}$  ersetzen, woraufhin die kanonischen Zustandssumme  $Z$  ins Spiel kam.

Übung  
4/1

Wie sieht die große Zustandssumme aus, wenn das System (statt nur  $N$ ) zwei Erhaltungsgrößen  $N_1$  und  $N_2$  hat?

**Lösung** Das Reservoir hat dann zwei  $\mu$ 's:  $Z_{\text{gr.}} = \sum_{N_1, N_2, E, \nu} e^{-\beta(E - \mu_1 N_1 - \mu_2 N_2)}$ .

**Übung** 4/2  $Z_{\text{gr.}}$  eines Systems aus zwei unabhängigen Teilen sollte faktorisieren. Wie ergibt sich dies, wenn zunächst eine Summe über Gesamt- $N$ 's voransteht?

**Lösung**  $Z_{\text{gr.}} = \sum_{N=0}^{\infty} \left[ \sum_{N_1=0}^N Z_1(N_1) Z_2(N - N_1) \right] e^{\beta\mu N}$ ,  $\sum_{N=0}^{\infty} \sum_{N_1=0}^N \dots = \sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N=N_1}^{\infty} \dots$  (wie in Bild 16-2 erklärt),  $Z_{\text{gr.}} = \sum_{N_1=0}^{\infty} Z_1(N_1) e^{\beta\mu N_1} \sum_{N=N_1}^{\infty} Z_2(N - N_1) e^{\beta\mu(N - N_1)}$ ,  $N \rightarrow N + N_1 \quad \curvearrowright \quad Z_{\text{gr.}} = Z_{\text{gr.}1} \cdot Z_{\text{gr.}2}$ .

## 4.2 Großkanonisch zur Thermodynamik

Wir folgen weiter dem Plan von Kapitel 3 und vermuten, daß alle thermodynamische Information auch in der großen Zustandssumme enthalten ist.  $Z_{\text{gr.}}(T, V, \mu)$  sei ausgerechnet worden. Vielleicht erweist sich auch wieder  $\ln(Z_{\text{gr.}})$  als Angelpunkt. Also definieren wir (als Analogon zur Freien Energie) das **großkanonische Potential**

$$\Omega(T, V, \mu) := -T \ln(Z_{\text{gr.}}(T, V, \mu)) = E_{\text{gr.}} - TS_{\text{gr.}} - \mu N_{\text{gr.}} \quad (4.9)$$

Die rechts stehende Version folgt aus (4.5). Großkanonische Mittelwerte können wir unverzüglich mittels Spur und  $\hat{\rho}_{\text{gr.}}$  studieren.  $N$ ,  $E$  und  $p = -\partial_V E$  sind Eigenschaften eines jeden Zustandes  $|N, E, \nu\rangle$ :

$$N_{\text{gr.}} = \langle \hat{N} \rangle_{\text{gr.}} = \text{Sp}_{\text{gr.}} \left( \hat{N} \frac{1}{Z_{\text{gr.}}} e^{-\beta \hat{H} + \beta \mu \hat{N}} \right) = T \partial_{\mu} \ln(Z_{\text{gr.}}) = -\partial_{\mu} \Omega \quad (4.10)$$

$$E_{\text{gr.}} - \mu N_{\text{gr.}} = \langle \hat{H} - \mu \hat{N} \rangle_{\text{gr.}} = -\partial_{\beta} \ln(Z_{\text{gr.}}) \quad (4.11)$$

$$p_{\text{gr.}} = \langle -\partial_V \hat{H} \rangle_{\text{gr.}} = T \partial_V \ln(Z_{\text{gr.}}) = -\partial_V \Omega \quad (4.12)$$

Gemäß (3.22) ist auch die Entropie eine Mittelbildung. Daß wirklich per  $\langle -\ln(\hat{\rho}_{\text{gr.}}) \rangle$  auch großkanonisch die Entropie richtig herauskommt, zeigen die ersten beiden Zeilen der folgenden drei:

$$\begin{aligned} S_{\text{gr.}} &= -\text{Sp}_{\text{gr.}} [\hat{\rho}_{\text{gr.}} \ln(\hat{\rho}_{\text{gr.}})] = -\text{Sp} \left( \hat{\rho}_{\text{gr.}} \left[ -\beta \hat{H} + \beta \mu \hat{N} - \ln(Z_{\text{gr.}}) \right] \right) \\ &= \beta E_{\text{gr.}} - \beta \mu N_{\text{gr.}} + \ln(Z_{\text{gr.}}) = (4.5) \\ &= (1 - \beta \partial_{\beta}) \ln(Z_{\text{gr.}}) = \dots = -\partial_T \Omega \quad , \end{aligned} \quad (4.13)$$

Die nur mit Punkten angedeuteten Schritte sind mit (3.28) identisch.

### Großkanonisches Thermodynamisches Potential

Wegen der Parallelitäten zu Kapitel 3, einschließlich technischer, sind wir sehr zügig vorangekommen. Sogar die „Gradient“-Relationen stehen verstreut oben ab (4.10) bereits da. Das großkanonische Potential  $\Omega(T, V, \mu)$  ist zugleich auch das Thermodynamische der Großkanonik, und  $T, V, \mu$  sind die großkanonischen natürlichen Variablen:

$$(S, p, N)_{\text{gr.}} = -(\partial_T, \partial_V, \partial_\mu) \Omega(T, V, \mu) . \quad (4.14)$$

Eine Pause sei uns vergönnt — und schon stellen sich im Rückblick drei Gedanken ein. Wir waren schon zwei mal auf der Suche nach „Gradienten“, und es war beide Male, vor (2.39) und vor (3.36), notwendig geworden, auf große Systeme umzuschwenken. Aber hier — dank der von vornherein kontinuierlichen Variablen — kam nichts dergleichen vor. Alle bisherigen Gleichungen, (4.2) bis (4.14), gelten für große *und* für kleine Systeme am Wärme-Teilchen-Reservoir.

Damals, tief in der Mikrokanonik, hatten wir zwei Systeme nur schwach-energetisch in Kontakt treten lassen: Bild 2–5. Lassen wir auch Teilchen hin und wieder durch die Trennwand, dann bekommt die Betrachtung (2.24) einen Partner:

$$0 = \partial_{N_1} \left[ S_1^{\text{ex}}(N_1) + S_2^{\text{ex}}(N - N_1) \right] = -\frac{\mu_1}{T} + \frac{\mu_2}{T} . \quad (4.15)$$

Wenn sich also zwei Systeme auch per Teilchenaustausch ins Gleichgewicht setzen können, werden ihre chemischen Potentiale gleich. Wird auch noch Volumenaustausch zugelassen — beweglicher Kolben als Trennwand — so dürfen wir darauf wetten (oder in Gedanken obige Rechnung mit  $V$  statt  $N$  durchführen), daß sich dann auf beiden Seiten der gleiche Druck einstellt.

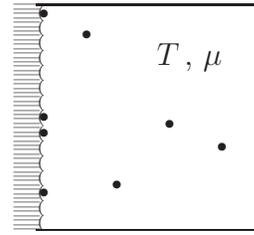
Der dritte Gedanke befaßt sich mit *ex*, *int* und folglich (nun also doch noch) mit großen Systemen. Nur noch *eine* der natürlichen, großkanonischen Variablen ist extensiv. Auch  $\Omega$  selbst ist extensiv. Also kann man, um dies explizit zu machen, nur noch  $V$  nach vorn ziehen. Auch läßt sich kein intensives Verhältnis zweier extensiver Größen bilden:

$$\Omega(T, V, \mu) = V \cdot \omega(T, \mu) \quad \curvearrowright \quad p = -\partial_V \Omega = -\omega \quad , \quad p \cdot V = -\Omega . \quad (4.16)$$

Der obere Index <sup>ex</sup> an  $\Omega$  wurde hier nur der Einfachheit halber weggelassen. Obacht, (4.16) ist nicht die Zustandsgleichung  $p = p(T, V, N)$ . Diese entsteht erst, wenn  $p = -\Omega(T, V, \mu)/V$  auf die Variablen  $T, V, N$  umgerechnet wird (löse  $N = -\partial_\mu \Omega$  nach  $\mu$  auf und setze ein).

Übung  
4/3

Adsorption. Auf den  $M$  Gitterplätzen einer Festkörperoberfläche kann je (höchstens) ein Atom aus einem umgebenden Gas ( $T, \mu$ ) adsorbiert werden: Energie  $-\epsilon$ . Es interessiert die mittlere Anzahl  $N$  adsorbierter Teilchen. System ist die Oberfläche.



- (a) Zu  $M = 1$  hätte das System nur zwei Zustände und  $Z_{\text{gr.}}^{M=1} = ?$  Mit welcher Wahrscheinlichkeit  $p_1$  ist diese eine Mulde besetzt? Auf  $M$  Mulden befinden sich also im Mittel  $N = ?$  Atome.
- (b) Kommt das (a)–Resultat auch heraus, wenn man allgemein  $Z_{\text{gr.}}$  zu  $M > 1$  aufschreibt und  $N$  als  $-\partial_{\mu}\Omega$  ermittelt?
- (c) Ist das Gas  $\approx$  „ideal“ (mit  $e^{-\beta\mu}$  aus Übung 3/9), wie hängt dann die Konzentration  $c := N/M$  von Gasdruck  $p$  und Temperatur  $T$  ab?

Lösung

- (a)  $N = 0$  und  $N = 1$ ,  $Z_{\text{gr.}}^{M=1} = 1 + e^{-\beta(-\epsilon-\mu)}$ ,  $p_1 = \frac{1}{e^{\beta(-\epsilon-\mu)} + 1}$ ,  $N = M \cdot p_1$ . Sie haben soeben die Fermi-Verteilung hergeleitet! vgl. (4.40).
- (b)  $Z_{\text{gr.}} = (Z_{\text{gr.}}^{M=1})^M$ ,  $\Omega = -TM \ln(1 + e^{\beta(\epsilon+\mu)})$ ,  $N_{\text{gr.}} = -\partial_{\mu}\Omega =$  wie oben.
- (c)  $c = p / [p + T^{5/2} e^{-\beta\epsilon} (\frac{m}{2\pi\hbar^2})^{3/2}]$ .

Übung  
4/4

Kennt man  $Z$  für alle  $N$ , so folgt  $Z_{\text{gr.}}$  nach (4.8) — und im Falle der „Idealgas“-Konstruktion  $Z = Z_{\text{3D}}^N/N!$  sogar in geschlossener Form. Welcher „Gradient“ von  $\Omega$  ergibt sich? Nach Eliminieren von  $\mu$  zugunsten von  $N$  sollten  $E$  und  $p$  vertraute Gestalten annehmen, vgl. Übung 3/9.

Lösung

$$Z_{\text{gr.}} = e^{Z_{\text{3D}} e^{\beta\mu}}, \quad \Omega = -T Z_{\text{3D}} e^{\beta\mu}, \quad S = (\beta\mu - \frac{5}{2})\beta\Omega, \quad p = -\frac{1}{V}\Omega, \quad N = -\beta\Omega, \\ E = -\frac{3}{2}\Omega. \quad \mu\text{-}N\text{-Beziehung ist } \Omega = -NT \curvearrowright E = \frac{3}{2}NT \text{ und } pV = NT.$$

Übung  
4/5

Welche relative Schwankung  $(\Delta N/N)_{\text{gr.}}$  erleidet die Teilchenzahl eines großkanonisch präparierten Systems?

Lösung

$$\text{Völlig analog zu (3.30), nur } \hat{N} \text{ statt } H, \text{ Sp}_{\text{gr.}} \text{ statt Sp, } Z_{\text{gr.}} \text{ statt } Z \text{ und } T\partial_{\mu} \text{ statt } \partial_{\beta} \curvearrowright (\Delta N/N)_{\text{gr.}} = \sqrt{T\partial_{\mu}N_{\text{gr.}}} / N_{\text{gr.}} = \mathcal{O}(1/\sqrt{N_{\text{gr.}}}).$$

## 4.3 Besetzungszahl-Darstellung

$N$  Teilchen — wie soll das gemeint sein? Schon bei mehr als einem Teilchen greift das Pauli-Prinzip (1.19) ein. Es verlangt als erstes eine Antwort auf die Frage, ob es sich um unterscheidbare oder um identische Fermionen oder Bosonen handelt. Jenseits aller Fairness werden wir hier den identischen Fermionen

einen bevorzugten Platz einräumen und Bosonen nach Kapitel 9 abdrängen. Die elementaren Bausteine unserer Materie sind quarks und Elektronen, beide fermionisch. Massive Bosonen (z.B.  $\text{He}^4$ ) sind hingegen aus den genannten Fermionen zusammengesetzt (ob auch das Higgs-Boson aus etwas besteht, ist wohl derzeit eine offene Frage). Sodann gibt es noch Eichbosonen. Sie werden von den genannten Fermionen ausgesendet, wenn man an ihnen wackelt, wenn sie sich beschleunigen. Licht ist wichtig — wie könnte man sonst diese Seite lesen — aber wir erwärmen es besser separat im Kapitel 8.

Dieser Abschnitt bleibt rein quantenmechanisch. Er führt Notationen ein, kann der Erinnerung dienen und vielleicht auch hier und da ein wenig überraschen.

In *allen* Variablensatz-Paaren hat die Zustandsfunktion eines Mehr-Fermion-Systems antisymmetrisch zu sein. Ein Klümpchen, das aus einer geraden Anzahl identischer Fermionen zusammengesetzt ist, ist ein Boson, denn Vertauschung von Klümpchen-Variablen,  $\textcircled{1,2} \textcircled{3,4} \rightarrow \textcircled{1,2} \textcircled{3,4}$ , gibt ein Pluszeichen an der Zustandsfunktion:

$$\psi(1, 2 ; 3, 4) = -\psi(3, 2 ; 1, 4) = +\psi(3, 4 ; 1, 2) . \quad (4.17)$$

Die rechte Seite kann natürlich auch mühsam mit vier Permutationen benachbarter Variablensätze erreicht werden. Es versteht sich, daß auch dann ein Boson entsteht, wenn unterscheidbare Fermionen in gerader Anzahl einen *bound state* bilden. Der Terminus „Variablensatz“ ist nötig, weil fermionische Zustandsfunktionen unausweichlich (Vorgriff auf § 7.4 und § 10.1, es hilft nichts) neben der Ortsvariablen  $\vec{r}$  auch noch Abhängigkeit von einer diskreten Spinvariablen  $\sigma$  zeigen ( $\sigma = \pm 1$  bei Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen). Es ist also  $1 := \vec{r}_1, \sigma_1$ ,  $2 := \vec{r}_2, \sigma_2$  und so weiter. Sei  $\mathcal{P}_{j\ell}$  der Operator, welcher in  $\psi$  die Argumente  $j$  und  $\ell$  vertauscht. Wegen der Unterscheidbarkeit zweier gleicher Fermionen darf kein (korrekter) Hamilton-Operator  $H^{(N)}$  etwas von solcher Vertauschung bemerken:  $[\mathcal{P}_{j\ell}, H] = 0$ . Während der zeitlichen Entwicklung eines  $N$ -Fermion-Zustandes *bleibt* er also Eigenfunktion aller  $\mathcal{P}_{j\ell}$ , sofern er es einmal war. Das Pauli-Prinzip ist eine „Welt-Anfangsbedingung“:

$$\begin{aligned} t = 0 : \text{ graue Vorzeit} \quad , \quad \mathcal{P}_{j\ell} \psi(t = 0) &= -\psi(t = 0) \\ \curvearrowright \quad \mathcal{P}_{j\ell} \psi(\text{heute}) &= \mathcal{P}_{j\ell} e^{-\frac{i}{\hbar} H_{\text{Welt}} t} \psi(t = 0) = -\psi(\text{heute}) . \end{aligned} \quad (4.18)$$

So ist es ja auch um die skalaren Maxwell-Gleichungen bestellt: [*PB*, § 11.1].

Üblicherweise hat der Hamilton-Operator eines  $N$ -Fermion-Systems die Gestalt

$$H^{(N)} = \sum_{j=1}^N H_j + \frac{1}{2} \sum'_{j,\ell} V_{j,\ell} =: H_0 + H_{\text{int}} , \quad (4.19)$$

wobei der Strich am Summenzeichen  $j = \ell$  ausschließt. In (4.19) besteht  $H^{(N)}$  aus einem **Einteilchen-Operator**  $H_0$  und einem **Zweiteilchen-Operator**  $H_{\text{int}}$ , der Wechselwirkung. Hat sich jemand mühsam eine Eigenfunktion

$\psi_0(1, 2, \dots, N)$  seines  $H^{(N)}$  verschafft, so muß er sie noch antisymmetrisieren,

$$\psi \sim \sum_{\text{Permutationen}} (-1)^{Z_P} P \psi_0(1, 2, \dots, N) , \quad (4.20)$$

und darum bängen, daß (4.20) nicht Null ergibt. Der Operator  $P$  führe eine bestimmte der  $N!$  Permutationen an  $\psi_0$  aus, und  $Z_P$  ist die Anzahl der auf  $P\psi_0$  führenden Zweier-Permutationen. So weit allgemein. Bis hierher bitte kein voreiliges Wort von Determinante.

Erst wenn *nicht*-wechselwirkende Fermionen betrachtet werden, d.h. (4.19) keine  $V_{j,\ell}$ 's hat, wird  $\psi_0$  zu einem  $N$ -fachen Produkt aus Einteilchen-Zuständen  $\varphi_\lambda$ ,  $H_1\varphi_\lambda(1) = \varepsilon_\lambda\varphi_\lambda(1)$ . Im genannten Produkt dürfen keine zwei  $\varphi$ 's die gleichen sein, weil es sonst unter Antisymmetrisierung verschwindet. Damit wandelt sich (4.20) zur **Slater-Determinante**:

$$\psi_{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N}(1, 2, \dots, N) \stackrel{!}{=} \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{\lambda_1}(1) & \varphi_{\lambda_2}(1) & \dots & \varphi_{\lambda_N}(1) \\ \varphi_{\lambda_1}(2) & \varphi_{\lambda_2}(2) & \dots & \varphi_{\lambda_N}(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_{\lambda_1}(N) & \varphi_{\lambda_2}(N) & \dots & \varphi_{\lambda_N}(N) \end{vmatrix} \quad (4.21)$$

$$\stackrel{!}{=} \frac{1}{\sqrt{N!}} \varepsilon_{j_1, j_2, \dots, j_N} \varphi_{\lambda_1}(j_1) \cdot \varphi_{\lambda_2}(j_2) \cdot \dots \cdot \varphi_{\lambda_N}(j_N) . \quad (4.22)$$

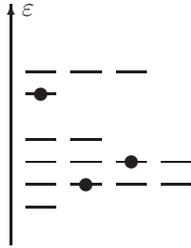
Der Wert der Zustände (4.21) liegt nur zum Teil darin, daß sich bereits ohne Wechselwirkung zwischen den Teilchen allerlei Physik erschließt. Zum anderen bilden die Slater-Determinanten eine Basis des großen Hilbert-Raumes, d.h. eine Nullte Näherung für wechselwirkende Fermi-Systeme. Die Version (4.22) wurde angefügt (mit Summenkonvention in jedem  $j$ ), weil dann gut zu sehen ist, was bei Anwendung von  $H_0 := \sum_{j=1}^N H_j$  passiert. Jeder Term gibt den gleichen Faktor ab:

$$H_0 \psi_{\lambda_1, \dots, \lambda_N}(1, \dots, N) = \left( \sum_{\text{die enthaltenen } \lambda\text{'s}} \varepsilon_\lambda \right) \psi_{\lambda_1, \dots, \lambda_N}(1, \dots, N) . \quad (4.23)$$

### Slater $\hat{=}$ Konfiguration

Um eine bestimmte  $N \times N$  Slater-Determinante anzugeben, sind aus dem Einteilchen-Spektrum  $N$  Zustände auszuwählen. Jeder dieser Zustände hat sein Strichlein im Zuständediagramm von  $H_1$ . Die getroffene Auswahl läßt sich im Zuständediagramm markieren — durch Anbringen von Punkten auf den ausgewählten Gedankenstrichen: Bild 4–2. Jeder Anordnung von  $N$  dicken Punkten

im Diagramm, jeder Konfiguration  $\mathcal{K}_N$ , entspricht eine Slater–Determinante. Die Entsprechung ist perfekt: eine Abbildung Eins zu Eins. Durchlaufen wir, beginnend bei  $N = 0$ , auch noch alle  $N$  — und stehe  $\mathcal{K}$  für irgendeine Konfiguration aus den  $\mathcal{K}_N$  — so kommen wir bei einer Basis des großen Hilbert–Raumes an. Ihre Zustände sind indiziert mit  $\mathcal{K}$ , respektive mit Bildern.



**Bild 4–2:** Eine Konfiguration  $\mathcal{K}_3$  im Zuständediagramm. Um die ihr entsprechende Slater–Determinante zu notieren, wurden die Gedankenstriche von unten beginnend und in jeder Zeile von links an nummeriert:

$$\frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \varphi_3(1) & \varphi_8(1) & \varphi_{12}(1) \\ \varphi_3(2) & \varphi_8(2) & \varphi_{12}(2) \\ \varphi_3(3) & \varphi_8(3) & \varphi_{12}(3) \end{vmatrix}.$$

Mit anderen Worten, alle Zustände eines nicht–wechselwirkenden („idealen“) Fermi–Systems werden erhalten, wenn man — zu allen Anzahlen  $N$  — alle möglichen Konfigurationen  $\mathcal{K}$  von Punkten im Einteilchen–Zuständediagramm aufmalt. Zu irgendeinem  $N$  kann damit den Zuständen (4.21) die Gestalt  $\langle 1, 2, \dots | \mathcal{K} \rangle =: \langle r | \mathcal{K} \rangle$  gegeben werden. Und der  $H_0$ –Eigenwert schreibt sich gemäß (4.23) als  $E_{\mathcal{K}} = \sum_{\lambda \in \mathcal{K}} \varepsilon_{\lambda}$ . Jedes  $\mathcal{K}$  hat sein  $N$  und weiß davon. Haben  $\mathcal{K}$  und  $\mathcal{K}'$  verschiedene  $N$ 's, so ist  $\langle \mathcal{K} | \mathcal{K}' \rangle = 0$ .

## Darstellungswechsel

Der harmlose Übergang von einer Darstellung zu einer anderen, das ist nie und nimmer eine „zweite Quantisierung“. Ist  $\langle r | \cdot \rangle$  der Informationsträger in Ortsdarstellung (mit  $r := \vec{r}_1 \sigma_1, \dots$ ), so ist  $\langle \mathcal{K} | \cdot \rangle$  jener in „Slater–Determinanten–Darstellung“. Den letzteren erhält man mittels  $\langle \mathcal{K} | \cdot \rangle = \langle \mathcal{K} | r \rangle \langle r | \cdot \rangle$ , wobei  $\langle \mathcal{K} | r \rangle = \langle r | \mathcal{K} \rangle^*$ .

Von einem Operator sei bekannt, wie er in Ortsdarstellung wirkt:  $\langle r | \hat{A} | \cdot \rangle = A \langle r | \cdot \rangle$ . Um zu erfahren, was er in  $\mathcal{K}$ –Darstellung anrichtet, müssen seine Matrixelemente  $\langle \mathcal{K} | \hat{A} | \mathcal{K}' \rangle$  ermittelt werden, weil sich dann die Frage  $\langle \mathcal{K} | \hat{A} | \cdot \rangle = \langle \mathcal{K} | \hat{A} | \mathcal{K}' \rangle \langle \mathcal{K}' | \cdot \rangle = ?$  beantwortet. Im folgenden bleiben wir zunächst im „kleinen“ Hilbert–Raum zu gegebenem  $N$  (ohne dies ständig als Index anzumerken). Wie zu erweitern ist, wird sich am Ende herausstellen.

Sei  $A$  ein Einteilchen–Operator, habe also die Struktur  $A = \sum_{j=1}^N A_j$ . Stehe  $\int^N$  für die  $N$  Integrationen über  $\vec{r}_1$  bis  $\vec{r}_N$  und Summationen über  $\sigma_1$  bis  $\sigma_N$  und bezeichne  $P_j$  den Variablensatz, welcher durch Permutation  $P$  in das  $j$ –te Argument gelangt ist, dann haben wir

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{K} | \hat{A} | \mathcal{K}' \rangle &= \langle \mathcal{K} | r \rangle A \langle r | \mathcal{K}' \rangle = \langle \mathcal{K} | r \rangle \sum_{j=1}^N A_j \langle r | \mathcal{K}' \rangle \\
&= \frac{1}{N!} \int^N \left[ \sum_P (-)^{Z_P} \varphi_{\lambda_1}(P1) \dots \varphi_{\lambda_N}(PN) \right]^* \cdot \\
&\quad \cdot \sum_{j=1}^N A_j \left[ \sum_{P'} (-)^{Z_{P'}} \varphi_{\lambda'_1}(P'1) \dots \varphi_{\lambda'_N}(P'N) \right] . \quad (4.24)
\end{aligned}$$

An der Unansehnlichkeit von (4.24) liegt es wohl, weshalb man in der Literatur nach expliziter Durchführung des Darstellungswechsels zumeist vergeblich sucht. Man muß sich hineindenken.

Die dritte Zeile in (4.24) ist antisymmetrisch in allen Variablensatz-Vertauschungen. Auch die  $P$ -Summe ist es. Unter  $\int^N$  können wir solche Vertauschungen vornehmen und zwar z.B. so, daß jeder der Terme in der  $P$ -Summe gleich dem ersten wird (jenem mit identischer = keiner Permutation). Dann kürzt sich der  $N!$ -Nenner, und aus (4.24) wird

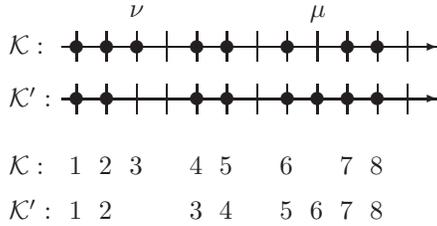
$$\sum_{j=1}^N \int^N \varphi_{\lambda_1}^*(1) \dots \varphi_{\lambda_N}^*(N) A_j \sum_{P'} (-)^{Z_{P'}} \varphi_{\lambda'_1}(P'1) \dots \varphi_{\lambda'_N}(P'N) . \quad (4.25)$$

Setzen wir einmal alle  $A_j = 1$  (so daß  $A = N$ ), dann sorgt die Orthonormierung  $\int_1 \varphi_{\lambda}^*(1) \varphi_{\lambda'}(1) = \delta_{\lambda\lambda'}$  dafür, daß auch aus der  $P'$ -Summe nur der erste Term überlebt und (4.25) =  $N \delta_{\mathcal{K}\mathcal{K}'}$  herauskommt — sehr vernünftig. Der Operator  $A_j$  (jetzt wieder  $\neq 1$ ) wirkt auf den Variablensatz  $j$ , kann also in jedem  $P'$ -Summen-Term nur genau ein  $\varphi_{\lambda'}$  in eine neue Funktion verwandeln. Die anderen  $N - 1$  Faktoren  $\varphi_{\lambda'}$  müssen ein  $\varphi_{\lambda}^*$  mit gleichem Argument finden. Erstes (grobes) Fazit: Die Konfiguration  $\mathcal{K}'$  darf sich von  $\mathcal{K}$  nur in einer Besetzung unterscheiden oder in keiner. Trifft das letztere zu, dann ist  $\mathcal{K}' = \mathcal{K}$ , d.h.  $\lambda'_1 = \lambda_1, \dots, \lambda'_N = \lambda_N$ . Die  $P'$ -Summe reduziert sich auf die identische Permutation und es entsteht

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{K} | \hat{A} | \mathcal{K} \rangle &= \sum_{j=1}^N \int_j \varphi_{\lambda_j}^*(j) A_j \varphi_{\lambda_j}(j) = \sum_{\nu} A_{\nu\nu} \\
\text{mit } \int_j &:= \int d^3 r_j \sum_{\sigma_j} \quad \text{und} \quad A_{\mu\nu} := \int_1 \varphi_{\mu}^*(1) A_1 \varphi_{\nu}(1) . \quad (4.26)
\end{aligned}$$

Jetzt indiziert  $\nu$  die in  $\mathcal{K}$  enthaltenen Zustände.

Auch wenn sich  $\mathcal{K}'$  von  $\mathcal{K}$  unterscheidet, nämlich in nur einer Besetzung, reduziert sich die  $P'$ -Summe auf eine. Aber es ist nicht mehr die identische. Sei  $\mu$  der in  $\mathcal{K}'$  zusätzlich besetzte Zustand, und  $\nu$  der gegenüber  $\mathcal{K}$  fehlende. Bild 4-3 will erklären, daß die verbleibende  $P'$ -Permutation aus  $Z_{\mu\nu}$  Zweier-Permutationen besteht, wobei  $Z_{\mu\nu}$  die Zahl der zwischen  $\mu$  und  $\nu$  liegenden gemeinsamen Zustände ist. Das Vorzeichen von  $Z_{\mu\nu}$  spielt in  $(-1)^{Z_{\mu\nu}}$  keine Rolle.



**Bild 4–3:** Weshalb eine Permutation erforderlich ist, wenn ein in  $\mathcal{K}'$  zusätzlicher Zustand  $\mu$  vom Variablensatz des in  $\mathcal{K}$  zusätzlichen Zustandes  $\nu$  abhängen soll. Wie die unterste Zeile zeigt, ist hier  $Z_{\mu\nu} = 3$ .

Im Falle  $\mathcal{K}' \neq \mathcal{K}$  ist also

$$\langle \mathcal{K} | \hat{A} | \mathcal{K}' \rangle = \begin{cases} (-1)^{Z_{\mu\nu}} A_{\mu\nu} & \text{für } \mathcal{K}' = \mathcal{K} \{\nu \text{ entleert und } \mu \text{ gefüllt}\} \\ \text{Null sonst} & \end{cases} . \quad (4.27)$$

Mit (4.26) und (4.27) sind alle nicht-verschwindenden Matrixelemente eines Einteilchen-Operators  $A$  ausgewertet. Das Resultat gefällt nur noch nicht besonders.

### Fermi-Operatoren

Im „großen“ Hilbert-Raum lassen sich Operatoren definieren, welche von einem Sektor in den anderen führen. Im einfachsten Falle nimmt ein Operator  $b_\nu$  aus  $|\mathcal{K}\rangle$  die auf Strichlein  $\nu$  sitzende Kugel heraus: Er ist ein **Vernichtungsoperator** (kurz: Vernichter). Ist aber  $|\mathcal{K}\rangle$  bei Zustand  $\nu$  nicht besetzt, so komme bei  $b_\nu$ -Anwendung Null heraus. Sei  $Z_\nu$  die Anzahl der unterhalb  $\nu$  besetzten Zustände in  $\mathcal{K}$ . Und sei  $\mathcal{K}^{\text{ohne}}$  die Konfiguration  $\mathcal{K}$  ohne  $\nu$ . Damit definieren wir

$$b_\nu |\mathcal{K}\rangle := \begin{cases} (-1)^{Z_\nu} |\mathcal{K}^{\text{ohne}}\rangle, & \text{wenn } \mathcal{K} \text{ in } \nu \text{ besetzt ist} \\ 0 & , \text{ wenn } \mathcal{K} \text{ in } \nu \text{ leer ist.} \end{cases} \quad (4.28)$$

Herauszufinden, wie das hermitesch Adjungierte von  $b$  wirkt, hat nur mit Zuständen zu tun, die bei  $\nu$  besetzt oder leer sind. Darum bezeichnen wir diese beiden vorübergehend kurzerhand mit  $|1\rangle$  und  $|0\rangle$ :

$$\begin{aligned} \langle 1|b|0\rangle &= 0 & \langle 0|b^\dagger|1\rangle &= 0 \\ b|0\rangle &= 0 & \langle 0|b|0\rangle &= 0 & \langle 0|b^\dagger|0\rangle &= 0 & b^\dagger|1\rangle &= 0 \\ b|1\rangle &= \pm|0\rangle & \langle 1|b|1\rangle &= 0 & \langle 1|b^\dagger|1\rangle &= 0 & b^\dagger|0\rangle &= \pm|1\rangle . \\ \langle 0|b|1\rangle &= \pm 1 & \langle 1|b^\dagger|0\rangle &= \pm 1 \end{aligned} \quad (4.29)$$

In der dritten Spalte steht das konjugiert Komplexe der zweiten Spalte. Ersichtlich ist  $b^\dagger$  **Erzeugungsoperator**. Mit (4.29) (und mit Plus-Kommutator  $\{A, B\} := AB + BA$ ) ist leicht nachgewiesen, daß die Operator-Identitäten  $\{b, b\} = 0$ ,  $\{b^\dagger, b^\dagger\} = 0$  und  $\{b, b^\dagger\} = 1$  gelten: die Fermi-Operator-Algebra.

Nach Rückkehr in den Raum der  $|\mathcal{K}\rangle$  nehmen diese Zwischenresultate die Form

$$\{b_\mu, b_\nu\} = 0 \quad , \quad \{b_\mu^\dagger, b_\nu^\dagger\} = 0 \quad , \quad \{b_\mu, b_\nu^\dagger\} = \delta_{\mu,\nu} \quad (4.30)$$

und

$$b_\nu^\dagger |\mathcal{K}\rangle := \begin{cases} (-1)^{Z_\nu} |\mathcal{K}^{\text{mit}}\rangle, & \text{wenn } \mathcal{K} \text{ in } \nu \text{ leer ist} \\ 0 & , \text{ wenn } \mathcal{K} \text{ in } \nu \text{ besetzt ist} \end{cases} \quad (4.31)$$

an. Den Kontakt zu (4.27), d.h. zu  $\langle \mathcal{K} | \hat{A} | \mathcal{K}' \rangle$  mit  $\mathcal{K}' = \mathcal{K} \{ \nu \text{ entleert und } \mu \text{ gefüllt} \}$ , stellen wir jetzt ausnahmsweise rückwärts, vom Resultat ausgehend her :

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{K} | \sum_{\nu', \mu'} A_{\nu' \mu'} b_{\nu'}^\dagger b_{\mu'} | \mathcal{K}^{\nu \text{ entleert, } \mu \text{ gefüllt}} \rangle &= (-1)^{Z_\mu} \langle \mathcal{K} | \sum_{\nu'} A_{\nu' \mu} b_{\nu'}^\dagger | \mathcal{K}^{\nu \text{ entleert}} \rangle \\ &= (-1)^{Z_\mu} (-1)^{Z_\nu} A_{\nu \mu} \langle \mathcal{K} | \mathcal{K} \rangle = (4.27) \quad . \end{aligned} \quad (4.32)$$

Endlich wird klar, weshalb jene  $(-1)^Z$ -Vorzeichen allesamt erforderlich waren.

Auch (4.26), d.h.  $\langle \mathcal{K} | \hat{A} | \mathcal{K} \rangle$ , kommt richtig heraus, wenn man  $\sum_{\nu', \mu'} A_{\nu' \mu'} b_{\nu'}^\dagger b_{\mu'}$  zwischen  $\langle \mathcal{K} |$  und  $|\mathcal{K}\rangle$  nimmt. Dann wird nur  $\mu' = \nu'$  erzwungen, und eine Summe bleibt stehen. Sind sämtliche Matrixelemente zweier Operatoren gleich, dann auch die Operatoren selber. Wir haben somit gezeigt, daß jeder Einteilchen-Operator  $A$  die Gestalt

$$\hat{A} = \sum_{\nu, \mu} A_{\nu \mu} b_\nu^\dagger b_\mu \quad (4.33)$$

hat, und zwar im abstrakten „großen“ Hilbert-Raum aller  $N$ . In diesem nennt man die leere „Konfiguration“ das **Vakuum** und bezeichnet es mit  $|0\rangle$ . Im  $N$ -Sektor kann nun ein Basis-Zustand  $|\mathcal{K}\rangle$  und auch der allgemeine Hilbert-Vektor  $|\ \rangle$  konkret zu Papier gebracht werden,

$$|\mathcal{K}\rangle = b_{\lambda_1}^\dagger \dots b_{\lambda_N}^\dagger |0\rangle \quad , \quad |\ \rangle = \sum_{\lambda_1, \dots, \lambda_N} c_{\lambda_1, \dots, \lambda_N} b_{\lambda_1}^\dagger \dots b_{\lambda_N}^\dagger |0\rangle \quad , \quad (4.34)$$

ebenso der Teilchenzahl-Operator  $\hat{N}$  und der Hamilton-Operator  $\hat{H}_0$  :

$$\hat{N} = \sum_{\lambda} b_\lambda^\dagger b_\lambda \quad , \quad \hat{H}_0 = \sum_{\lambda} \varepsilon_\lambda b_\lambda^\dagger b_\lambda \quad . \quad (4.35)$$

Wird nun die Behandlung des Zweiteilchen-Operators  $H_{\text{int}}$  in (4.19) weitere zehn Seiten in Anspruch nehmen? Keineswegs. Aber man führt zuvor besser den **Feldoperator**

$$\Psi(1) := \sum_{\lambda} \varphi_\lambda(1) b_\lambda \quad \rightsquigarrow \quad b_\lambda = \int_1 \varphi_\lambda^*(1) \Psi(1) \quad (4.36)$$

ein, woraufhin der Einteilchen-Operator die Verwandlung

$$A = \sum_{j=1}^N A_j \quad \longrightarrow \quad \hat{A} = \int_1 \Psi^\dagger(1) A_1 \Psi(1) \quad (4.37)$$

erlebt, und behandelt  $H_{\text{int}}$  á la (4.37) zuerst im Index  $\ell$  und danach im Index  $j$ :

$$V = \frac{1}{2} \sum'_{j,\ell} V_{j,\ell} \longrightarrow \frac{1}{2} \int_1 \int_2 \Psi^\dagger(1) \Psi^\dagger(2) V_{12} \Psi(2) \Psi(1) . \quad (4.38)$$

So ist es mit vielen Dingen, welche anfangs hoffnungslos kompliziert erscheinen. Ist die angemessene Formulierung gefunden, werden sie verständlich und überschaubar — oder auch manchmal umgekehrt: Sind sie verstanden, findet sich die geeignete Sprache. Stehen einmal alle relevanten Operatoren eines Systems in  $\Psi$ -Sprache auf dem Papier, so darf übrigens der Zusammenhang (4.36) wieder vergessen werden, d.h.  $\Psi$  kann durch die Funktionen und Vernichter einer anderen Basis dargestellt werden.

Übung  
4/6

- (a)  $b_{\lambda_1}^\dagger b_{\lambda_2}^\dagger |0\rangle$  ist  $\hat{N}$ -Eigenfunktion zu Eigenwert 2. Wie kommt das heraus?  
 (b) Ist eigentlich  $b_{\lambda_1}^\dagger \dots b_{\lambda_N}^\dagger |0\rangle$  bereits richtig normiert?  
 (c) Weshalb ist  $\hat{A} = \int_1 \Psi^\dagger(1) A_1 \Psi(1)$  mit (4.33) identisch?  
 (d) Man verifiziere  $\{\Psi(1), \Psi^\dagger(2)\} = \delta(1-2)$  und  $\{\Psi(1), \Psi(2)\} = 0$ .

Lösung

- (a)  $\sum_\nu b_\nu^\dagger (\delta_{\nu\lambda_1} - b_{\lambda_1}^\dagger b_\nu) b_{\lambda_2}^\dagger |0\rangle = b_{\lambda_1}^\dagger b_{\lambda_2}^\dagger |0\rangle - b_{\lambda_2}^\dagger b_{\lambda_1}^\dagger |0\rangle = 2 b_{\lambda_1}^\dagger b_{\lambda_2}^\dagger |0\rangle$ .  
 (b)  $\langle 0 | b_{\lambda_N} \dots b_{\lambda_1} b_{\lambda_1}^\dagger \dots b_{\lambda_N}^\dagger |0\rangle = \langle 0 | b_{\lambda_N} \dots b_{\lambda_2} b_{\lambda_2}^\dagger \dots b_{\lambda_N}^\dagger |0\rangle = \dots = \langle 0 | 0 \rangle = 1$ , denn  $b_{\lambda_1} b_{\lambda_1}^\dagger = 1 - b_{\lambda_1}^\dagger b_{\lambda_1} \rightarrow 1$ , weil sich wegen  $\lambda_1 \neq \text{alle anderen } b_{\lambda_1}$  nach rechts bis an  $|0\rangle$  durch tauscht.  
 (c) (4.36) einsetzen und sich der  $A_{\mu\nu}$ -Definition erinnern.  
 (d) (4.36) einsetzen, Fermi-Kommutator (4.30) nutzen und zuletzt die Vollständigkeits-Relation erkennen:  $\sum_\lambda \varphi_\lambda(1) \varphi_\lambda^*(2) = \delta(1-2)$ .

Übung  
4/7

*Hubbard chain.*  $G$  Atome bilden mit Abständen  $a$  ein großes ringförmiges Molekül. Stark idealisiert leben die  $< G$  Elektronen (Spin  $\frac{1}{2}$ ) auf einer diskretisierten  $x$ -Achse ( $x = ja$ ,  $j = 1, \dots, G$ ) und haben kinetische Energie  $\hat{H}_0 = -T \sum_\sigma \sum_x [\Psi_\sigma^\dagger(x) \Psi_\sigma(x+a) + \Psi_\sigma^\dagger(x) \Psi_\sigma(x-a)]$ . Variablensatz ist  $1 = \sigma, x$ . Mit Ortsoperator-Eigenfunktionen  $\varphi_{s,\ell}(\sigma, x) = \delta_{s,\sigma} \delta_{\ell a, x}$  ist  $\Psi_\sigma(x) = \sum_{s,\ell} \varphi_{s,\ell}(\sigma, x) b_{s,\ell} = b_{\sigma,j}$ , und  $\hat{H}_0$  läßt Elektronen auf benachbarte Plätze bei  $x \pm a$  hüpfen.

- (a)  $\Psi_\sigma(x) = \frac{1}{\sqrt{G}} \sum_k e^{ikx} c_{\sigma,k}$  (mit welchen  $k$ -Werten?) hingegen diagonalisiert  $\hat{H}_0$  und liefert die Einteilchen-Energien  $\varepsilon_k = ?$   
 (b) Der Wechselwirkung  $\frac{1}{2} U \sum_\sigma \sum_x \Psi_\sigma^\dagger(x) \Psi_{-\sigma}^\dagger(x) \Psi_{-\sigma}(x) \Psi_\sigma(x)$  kann die Form  $\hat{H}_{\text{int}} = U \sum_x n_+(x) n_-(x)$  gegeben werden, nämlich mit  $n_\sigma(x) = ?$  Das Hubbard-Modell gehört zu den wenigen wechselwirkenden Vielteilchen-Modellen, die exakt gelöst werden können (Stichwort Bethe-Ansatz).

Lösung

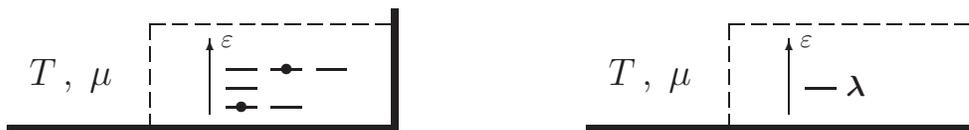
- (a)  $k = n \frac{2\pi}{Ga}$ ,  $n \in Z$ .  $\hat{H}_0 = -T \sum_{\sigma} \sum_{k,k'} \frac{1}{G} \sum_x e^{i(k-k')x} (e^{-ik'a} + e^{ik'a}) c_{\sigma,k}^{\dagger} c_{\sigma,k'} = -T \sum_{\sigma} \sum_k 2 \cos(ka) c_{\sigma,k}^{\dagger} c_{\sigma,k}$ ,  $\varepsilon_k = -2T \cos(ka)$ .
- (b) Tausche  $\Psi_{\sigma}(x)$  zwei mal nach links (und einmal  $n_+$  an  $n_-$  vorbei):  $n_{\sigma}(x) = \Psi_{\sigma}^{\dagger}(x) \Psi_{\sigma}(x)$ . Wenn sie verschiedene Spinvariable haben, verbietet Pauli zwei Elektronen nicht, den gleichen Platz einzunehmen. Aber Hubbard bestraft dies mit um  $U$  erhöhter Energie.

## 4.4 Fermi–Verteilung

Es klingt wie ein Anfängerfehler. Wir fragen nach der Wahrscheinlichkeit  $p_{\lambda}$ , mit welcher auf dem  $\lambda$ -ten Gedankenstrich im Einteilchen–Zuständediagramm eine runde Kugel nistet. — „Nanu, wir haben doch aber gelernt, daß die Wahrscheinlichkeiten für Zustände stets  $e^{-\beta \dots}$ -Form haben. Von den § 4.2–Resultaten ist also auszugehen.“ — Antwort: Ein System aus identischen Fermionen im großkanonisch präparierten Kasten (mit  $N_{\text{gr}}$  Teilchen im Mittel) hat in der Tat Zustände  $|\mathcal{K}\rangle$  mit Energie  $E_{\mathcal{K}}$ . Für diese ist eure Aussage in Ordnung: „stets“ für Zustände (!) des Systems. Wir aber führen uns jetzt die Gesamtheit aller dieser Zustände mit je ihrer Punkte–Anordnung vor Augen und sehen uns zu jedem  $|\mathcal{K}\rangle$  an, ob ein gegebener Gedankenstrich besetzt ist. Das gibt eine Wahrscheinlichkeit  $p_{\lambda}$  für  $\lambda$ -Besetzung. Ob die  $e^{-\beta \dots}$ -Regel noch gilt, wird sich zeigen. So zu fragen, ist neuartig und etwas obskur — jedoch: wir dürfen!

### Die „geniale“ Herleitung

Die vielen, vielen Konfigurationen der Groß–Hilbert–Raum–Basis  $|\mathcal{K}\rangle$  haben allesamt eines gemeinsam: das Zuständediagramm. Wir können es in den Kasten malen, als „eingefüllte Theorie“ sozusagen: Bild 4–4. Das Wärme–Teilchen–Bad spendet und entnimmt Energie–Portionen und Teilchen. Man begreife, daß sich jeder Gedankenstrich  $\lambda$  bevölkert und entleert, als wären die anderen gar nicht da. Sind die anderen gar nicht da, bleibt ein Kunstsystem mit nur einem Einteilchen–Zustand  $\lambda$  und Energie  $\varepsilon_{\lambda}$  übrig. Nennen wir es den  $\lambda$ -Kasten.



**Bild 4–4:** Jeder Strich im Zuständediagramm wird vom Wärme–Teilchen–Reservoir separat bedient. Es genügt darum, einen „ $\lambda$ -Kasten“ großkanonisch zu behandeln.

Um den  $\lambda$ -Kasten zu behandeln, greifen wir auf (4.3) zurück und insofern auf die  $e^{-\beta \dots}$ -Regel. Der  $\lambda$ -Kasten hat nur zwei Zustände: Er enthält entweder kein Teilchen, so daß  $N = 0$ ,  $E = 0$  ist, oder er enthält eines, so daß  $N = 1$ ,  $E = \varepsilon_\lambda$  ist. (4.3) liefert die zugehörigen Wahrscheinlichkeiten zu

$$p_{0,0} = \frac{1}{Z_{\text{gr}}} \quad , \quad p_{1,\varepsilon_\lambda} = \frac{1}{Z_{\text{gr}}} e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} =: p_\lambda \quad . \quad (4.39)$$

Da deren Summe Eins geben muß, folgt  $Z_{\text{gr.}} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}$ . Und schon steht sie da, die **Fermi-Verteilung**:

$$p_\lambda = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} + 1} \quad . \quad (4.40)$$

Merken! Sie *ist* also durchaus von  $e^{-\beta \dots}$ -Form, denn wir haben ja in  $e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} / Z_{\text{gr.}}$  nur oben und unten mit  $e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}$  multipliziert. Es versteht sich, daß  $1 - p_\lambda$  die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, daß der Einteilchen-Zustand  $\lambda$  leer bleibt. Die mittlere Anzahl  $\langle N \rangle^{\lambda\text{-Kasten}} =: n_\lambda$  der auf  $\lambda$  versammelten Kugeln ist

$$n_\lambda = (1 - p_\lambda) \cdot 0 + p_\lambda \cdot 1 = p_\lambda \quad . \quad (4.41)$$

Sie ist also mit der Wahrscheinlichkeit  $p_\lambda$  identisch. Vorsicht, bei Bosonen trifft das nicht mehr zu.

Übung  
4/8

Wem obiges „Man begreife“ ein allzu großes Wagnis ist, der hat es schwerer. Er sollte  $p_\mathcal{K}$  aufschreiben und alle  $p_{\mathcal{K}^{\text{mit}}}$  addieren ( $\mathcal{K}^{\text{mit}}$  = solche, die  $\lambda$  enthalten). Welcher  $Z_{\text{gr.}}^{\text{mit}} - Z_{\text{gr.}}^{\text{ohne}}$ -Zusammenhang hilft am Ende weiter?

Lösung

(4.3):  $p_\mathcal{K} = \frac{1}{Z_{\text{gr.}}} \prod_{\lambda \in \mathcal{K}} e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}$ ,  $p_\lambda = \sum_{\mathcal{K}^{\text{mit}}} p_{\mathcal{K}} = \frac{Z_{\text{gr.}}^{\text{mit}}}{Z_{\text{gr.}}} = \frac{Z_{\text{gr.}}^{\text{mit}}}{Z_{\text{gr.}}^{\text{mit}} + Z_{\text{gr.}}^{\text{ohne}}}$ .  
Jeder Term in  $Z_{\text{gr.}}^{\text{mit}}$  enthält  $e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} \curvearrowright Z_{\text{gr.}}^{\text{mit}} = e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} Z_{\text{gr.}}^{\text{ohne}}$ , qed.

## Großkanonik des idealen Fermi-Systems

Die Idee des  $\lambda$ -Kastens bietet nicht nur die obige kurze Herleitung der Fermi-Verteilung (können!), sondern führt auch schnurgerade zu allen interessierenden Größen des idealen Fermi-Gases als Gesamtsystem (Index id.F.). Das Gas entsteht durch Ineinandersetzen (jetzt darf man!) der unendlich vielen  $\lambda$ -Kästen. Unverzüglich kommen daraufhin — getreulich nach (1.3) — die folgenden drei Gleichungen zu Papier:

$$N^{\text{id.F.}} = \sum_{\lambda} p_\lambda \quad , \quad (4.42)$$

$$E^{\text{id.F.}} = \sum_{\lambda} p_\lambda \varepsilon_\lambda \quad , \quad (4.43)$$

$$S^{\text{id.F.}} = - \sum_{\lambda} \left[ p_\lambda \ln(p_\lambda) + (1 - p_\lambda) \ln(1 - p_\lambda) \right] \quad . \quad (4.44)$$

Die drei „Trivialformeln“ wollen wir sie nennen. Da die Fermi-Verteilung  $p_\lambda$  von  $T$  und von  $\mu$  explizit abhängt und  $\varepsilon_\lambda$  implizit von  $V$ , ergibt sich jede der drei Größen  $N$ ,  $E$ ,  $S$  als Funktion von  $T$ ,  $V$  und  $\mu$ .

Wegen der Unabhängigkeit der  $\lambda$ -Kästen — sie setzen sich unabhängig voneinander mit dem Reservoir ins Benehmen — können wir auch die große Zustandssumme aufschreiben, nämlich als Produkt:

$$Z_{\text{gr.}}^{\text{id.F.}} = \prod_{\lambda} (1 + e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}) \quad , \quad (4.45)$$

womit die Definition (4.9) des großkanonischen Potentials bestückt werden kann:

$$\Omega^{\text{id.F.}} = -T \sum_{\lambda} \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}) = T \sum_{\lambda} \ln(1 - p_\lambda) \quad . \quad (4.46)$$

All dies gilt (wir wiederholen uns) auch für kleine Systeme am Wärme-Teilchen-Bad, beispielsweise auch für solche, die nur wenige  $\lambda$ 's haben.

Der Leser möge verzeihen, daß wir oben ein „merken!“ und ein „können!“ eingestreut hatten. Es sind sehr wichtige Details — für das Verstehen von Materie. Und die drei Trivialformeln, nun, „die schreibt man doch einfach so hin!“ Er tut das glatt, der Kandidat X in einer gewissen angespannten Situation. Wie schön. Aber dann zögert er sehr bei der Frage, welche Aussage denn  $p_\lambda$  mache: Wahrscheinlichkeit wofür? — dafür, daß in den unendlich vielen  $e^{-\beta(E_\lambda - \mu N)}$ -verteilten Slater-Determinanten des großkanonisch präparierten idealen Fermi-Systems der Einteilchen-Zustand  $\varphi_\lambda$  enthalten ist. Sehr gut.

**Übung 4/9** Kontrollgang 1. Das große Potential (4.46) sollte sich auch ergeben, wenn man (4.9), d.h.  $\Omega = E - TS - \mu N$ , mit den drei Trivialformeln bestückt.

**Lösung** Es ist so.  $1 - p_\lambda = 1 / (1 + e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)})$  und  $p_\lambda = e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} (1 - p_\lambda)$  helfen dabei.

**Übung 4/10** Kontrollgang 2. Gegeben  $\Omega$  als (4.46). Wie kommen die Trivialformeln (4.42) und (4.44) per  $N = -\partial_\mu \Omega$  und  $S = -\partial_T \Omega$  wieder zum Vorschein?

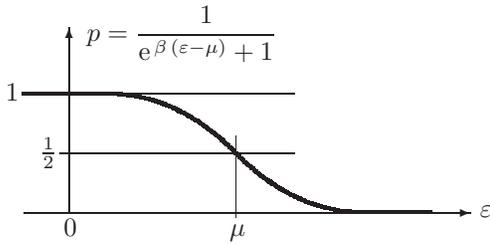
**Lösung**  $N = \sum_{\lambda} \frac{e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}} = (4.42)$ ,  $S = \dots = -\sum \ln(1 - p_\lambda) + \sum p_\lambda \beta(\varepsilon_\lambda - \mu)$ , und mit  $\beta(\varepsilon_\lambda - \mu) = \ln([1 - p_\lambda] / p_\lambda)$  (s.a. Lösung zu 4/9) folgt (4.44) in der Tat.

**Übung 4/11** Wie sich bei  $T \rightarrow 0$  die große Zustandssumme idealer Fermionen verhält, ist (4.45) schwer anzusehen. Aber (4.46) zeigt gern, daß  $\Omega^{\text{id.F.}} \rightarrow ?$  geht.

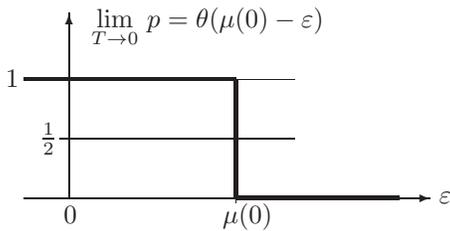
**Lösung**  $\ln \rightarrow -\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)$  für  $\varepsilon_\lambda < \mu$ ,  $\Omega^{\text{id.F.}} \rightarrow \sum_{\lambda}^{\varepsilon_\lambda < \mu} (\varepsilon_\lambda - \mu) = E_0(\mu) - \mu N(\mu)$ , s. (4.9).

Nicht selten stellt sich die Frage nach dem chemischen Potential  $\mu$  zu gegebener mittlerer Anzahl  $N$  von Teilchen. Der Zusammenhang von  $N$  mit  $\mu$  steht in (4.42). Also ist er auszuwerten,  $N = N(T, V, \mu)$ , und sodann nach  $\mu$  aufzulösen, Resultat  $\mu(T, V, N)$ . Das wird zu üben sein.

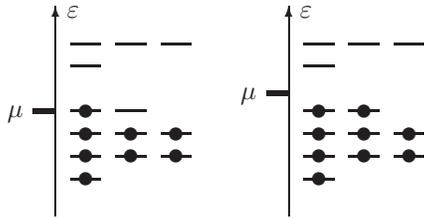
Damit ist zu idealen Fermi-Systemen die Essenz dokumentiert, nämlich soweit dies möglich ist, wenn das Einteilchen-Spektrum noch allgemein bleiben soll. Dieses Detail wird erst konkret, wenn im Kapitel 7 speziell die Elektronen in Bändern interessieren. Aber eine Nachlese ist angezeigt — in Bildern.



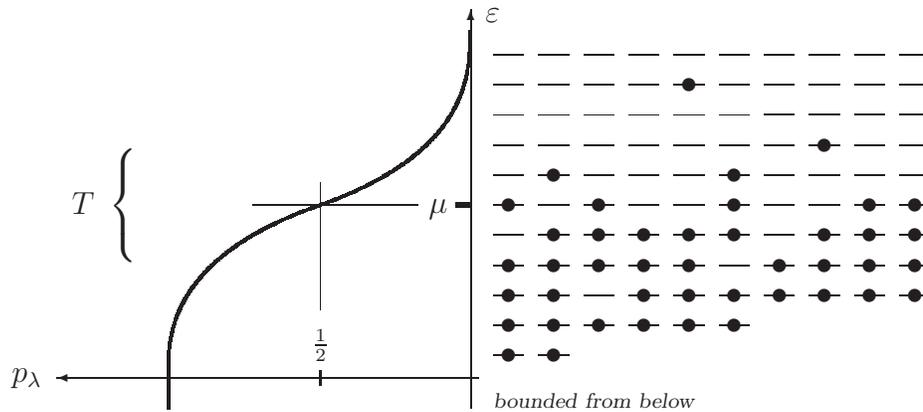
**Bild 4-5:** Fermi-Verteilung. „Was ist  $\mu$ ?“ — die Stelle auf der  $\epsilon$ -Achse, bei der die Wahrscheinlichkeit  $p = \frac{1}{2}$  wird.



**Bild 4-6:** Fermi-Eisblock. Bei  $T \rightarrow 0$  wird  $p$  zur Stufenfunktion. Zugleich zieht sich die Temperatur-abhängige „ $\frac{1}{2}$ -Stelle“ auf ihren Wert  $\mu(0)$  zurück.



**Bild 4-7:**  $T = 0$ . Wird die Fermi-Energie  $\epsilon_F$  als das höchste noch besetzte  $\epsilon_\lambda$  im Einteilchen-Zustandsdiagramm definiert, so liegt  $\mu(0)$  entweder (linkes Bild) bei genau  $\epsilon_F$  oder (rechtes Bild) im Zwischenraum darüber.



**Bild 4-8:** Die „Staubwolke“. Temperatur wirbelt die Körnchen auf. Der Fermi-Eisblock hat sich in einem Intervall der Größenordnung  $T$  aufgeweicht.

Im Text zu Bild 4–7 wurde die **Fermi-Energie**  $\varepsilon_F$  definiert. Oft sagt man auch **Fermi-Kante** zu ihr. Grob gesprochen: gegeben  $N$ , dann kennt man  $\varepsilon_F$ . Vorsicht, in den Bildern 4–7 links und 4–8 ist es nicht ganz richtig, daß eine bestimmte Anzahl von Teilchen zu sehen ist. Großkanonische Vorgaben sind ja  $\mu$  und  $T$ , und die Fermi-Verteilung ordnet jedem Gedankenstrich nur eine Wahrscheinlichkeit zu, dem System folglich nur eine mittlere Teilchenzahl  $N_{\text{gr}}$ .

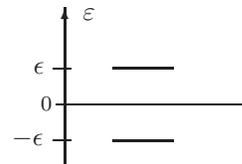
Auch im Bild 3–2 war Wahrscheinlichkeit nach links aufgetragen. Gilt es noch? Aber ja!! Lediglich beziehen sich die dortigen Gedankenstriche auf  $N$ -Teilchen-Zustände des ganzen Systems. Und natürlich kann auch ein Fermi-Gas an den Ofen gehalten werden, ohne Teilchen auszutauschen.  $N$  ist dann fest.

Bild 4–8 erlaubt eine hübsche Überlegung zum Verhalten von  $\mu(T)$  bei wachsender Temperatur, wenn das Spektrum ein unteres Ende hat und kein oberes. Der  $\mathcal{O}(T)$ -Bereich vergrößert sich. Immer mehr Staub wird aufgewirbelt — bis sich schließlich der Fußboden zeigt, d.h. sich selbst der Grundzustand entleert. Überall im Spektrum sinkt die Wahrscheinlichkeit weit unter 1. Die  $p = \frac{1}{2}$ -Stelle  $\mu$  muß sich also tief in den Keller begeben haben:  $\mu(T) \rightarrow -\infty$ .

**Übung 4/12**  $T = 0$ . Mehrere nicht-wechselwirkende Spin- $\frac{1}{2}$ -Fermionen ( $m$ ) sind an eine Kugeloberfläche ( $R$ ) gebunden. Die Grundz.-Energie ist  $E_0 = 42 \frac{\hbar^2}{2mR^2}$ . Welche Fermi-Energie  $\varepsilon_F$  wird erreicht und wie viele Teilchen sind es?

**Lösung**  $H = \frac{1}{2mR^2} \vec{L}^2$ ,  $E_\ell = \frac{\hbar^2}{2mR^2} \ell(\ell+1)$ .  $E_0 = 0$  hat 2 Strichlein,  $E_1 = 2 \frac{\hbar^2}{2mR^2}$  hat 6 und  $E_2 = 6 \frac{\hbar^2}{2mR^2}$  hat 10 (je die tiefsten im Bild 1–4).  $0 \cdot 2 + 2 \cdot 6 + 6 \cdot \{n = ?\} \stackrel{!}{=} 42 \quad \curvearrowright \quad n = 5$ ,  $\varepsilon_F = \frac{3\hbar^2}{mR^2}$ , und es sind 13 Teilchen.

**Übung 4/13** Zwei-Niveau-System. Der  $N$ - $\mu$ -Zusammenhang werde nach  $\mu$  aufgelöst.  $N$  gegeben ( $0 < N < 2$ ). Wie verhält sich  $\mu(T)$  bei  $T \rightarrow \infty$ ? Und wie bei  $T \rightarrow 0$ ? Wenn aber genau  $N = 1$  ist, dann ...



**Lösung**  $N = \frac{1}{e^{-\beta\epsilon}x+1} + \frac{1}{e^{\beta\epsilon}x+1}$  ist (zu lösende) quadratische Gleichung in  $x := e^{-\beta\mu}$ .  $\mu = -T \ln \left( \frac{1-N}{N} \text{ch}(\beta\epsilon) + \frac{1}{N} \sqrt{(1-N)^2 \text{sh}^2(\beta\epsilon) + 1} \right)$ .  $T \rightarrow \infty$ :  $\mu \rightarrow \pm\infty$ ,  $T \rightarrow 0$ :  $\mu \rightarrow \pm\epsilon$ , je  $\pm$  zu  $N \gtrsim 1$ . Aber  $N = 1$  gibt  $\mu(T) \equiv 0$  für alle  $T$ ! Fügt man in Gedanken weitere solche Strich-Paare hinzu, so wird klar, daß jedes um  $\varepsilon = 0$  Teilchen-Loch-symmetrische, halb gefüllte Spektrum  $\mu \equiv 0$  hat für alle  $T$ . So ist es bei einem reinen Teilchen-Loch-symmetrischen Halbleiter und beim Dirac-Spektrum: „Welthalbleiter“, s. § 7.4 und § 7.5.

### Die $\langle b^\dagger b \rangle$ –Herleitung

Noch einmal und ganz von vorn. Statt nach der Wahrscheinlichkeit  $p_\lambda$  zu fragen, kann wegen (4.41) auch die mittlere Anzahl von Kugeln auf Gedankenstrich  $\lambda$  untersucht werden. Die folgende kurze Betrachtung hat ihre eigene Eleganz und steht dem „genialen“ Weg kaum nach.

Wir erinnern uns der Operatoren (4.35),  $\hat{N} = \sum_\lambda b_\lambda^\dagger b_\lambda$  und  $\hat{H}_0 = \sum_\lambda \varepsilon_\lambda b_\lambda^\dagger b_\lambda$ . In Besetzungszahl–Darstellung kann aber auch jedem einzelnen  $\lambda$ –Zustand sein Teilchenzahl–Operator zugeordnet werden, nämlich  $b_\lambda^\dagger b_\lambda =: \hat{n}_\lambda$ . Der großkanonische Mittelwert  $n_\lambda = \langle \hat{n}_\lambda \rangle_{\text{gr.}}$  wird gesucht:

$$\begin{aligned}
 n_\lambda &= \frac{1}{Z_{\text{gr.}}} \text{Sp}_{\text{gr.}} \left( e^{-\beta(\hat{H}_0 - \mu \hat{N})} b_\lambda^\dagger b_\lambda \right) = \frac{1}{Z_{\text{gr.}}} \text{Sp}_{\text{gr.}} \left( e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} b_\lambda^\dagger e^{-\beta(\hat{H}_0 - \mu \hat{N})} b_\lambda \right) \\
 &= e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} \frac{1}{Z_{\text{gr.}}} \text{Sp}_{\text{gr.}} \left( e^{-\beta(\hat{H}_0 - \mu \hat{N})} b_\lambda b_\lambda^\dagger \right) \quad , \quad b_\lambda b_\lambda^\dagger = 1 - b_\lambda^\dagger b_\lambda \\
 &= e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} (1 - n_\lambda) \quad \curvearrowright \quad n_\lambda = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} + 1} \quad . \quad (4.47)
 \end{aligned}$$

Fertig. In der zweiten Zeile fanden  $\text{Sp}(AB) = \text{Sp}(BA)$  und die Fermi–Algebra (4.30) Verwendung. Die letzte Zeile dürfte dann klar sein. Aber was ist in der ersten passiert? Wir haben lediglich mächtig nachgedacht. Die Spur besteht aus Matrixelementen  $\langle \mathcal{K} | \dots | \mathcal{K} \rangle$ . In  $b_\lambda | \mathcal{K} \rangle$  ist  $\lambda$  leer, und in  $b_\lambda^\dagger b_\lambda | \mathcal{K} \rangle$  ist  $\lambda$  besetzt. Wird nun der Operator  $e^{-\beta(\hat{H}_0 - \mu \hat{N})}$  zwischen  $b_\lambda^\dagger$  und  $b_\lambda$  gesetzt, dann liefert er den Faktor  $e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}$  nicht. Also schreiben wir ihn explizit dazu. Schwer? Aber gut gedacht! Wir notieren die Behauptung noch einmal als Operator–Identität:

$$e^{-\beta(\hat{H}_0 - \mu \hat{N})} b_\lambda^\dagger e^{\beta(\hat{H}_0 - \mu \hat{N})} = e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} b_\lambda^\dagger \quad . \quad (4.48)$$

In dieser Form kann sie mittels

$$e^A B e^{-A} = B + [A, B] + \frac{1}{2!} [A, [A, B]] + \dots = e^{[A, \ ]} B \quad (4.49)$$

nachgeprüft werden. Der Herleitung von (4.49) widmet sich Übung 13/5 (a).

Übung  
4/14

Vorgriff–Angebot. Ideale Bosonen dürfen ihre Strichlein mehrfach besetzen. Die  $b, b^\dagger$  in (4.47) werden zu Bose–Operatoren  $a, a^\dagger$  mit  $[a_\lambda, a_{\lambda'}^\dagger] = \delta_{\lambda, \lambda'}$ . Welche mittlere Anzahl  $n_\lambda^{\text{Bose}}$  von „Kugeln“ auf  $\lambda$  ist die Folge?

Lösung

Mit  $a$  statt  $b$  bleibt die erste Zeile von (4.47) richtig, ebenso die erste Hälfte der zweiten. Aber nun folgt  $n_\lambda = e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} (1 + n_\lambda) \curvearrowright n_\lambda^{\text{Bose}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} - 1}$ .

### Die kanonische Herleitung

Es ist nicht wahr, daß die Fermi-Verteilung etwa *nur* großkanonisch zu erhalten wäre. Auch ganz im kanonischen Ensemble ist das möglich. Es entsteht übrigens weiter kein Schaden, wenn sich der Leser — dies noch vernommen habend — hier schon aus Kapitel 4 verabschiedet. Die dritte Herleitung hier zu behandeln, das hat etwas mit Herausforderung und mit Hartnäckigkeit zu tun, und auch ein wenig damit, daß sie sonst nirgends steht.

Für kleine Systeme geben die verschiedenen Ensembles verschiedene Antworten. Die Fermi-Verteilung gilt großkanonisch exakt. Wir erwarten also, daß sie kanonisch erst im Thermodynamischen Limes zum Vorschein kommt. Wir sind neugierig darauf, wann und wie das geschieht.

Am Ofen ( $T$ ) hängt das gesamte ideale Fermi-Gas im Kasten  $V$  und mit Teilchenzahl  $N$ . Die Wahrscheinlichkeit  $q_{\mathcal{K}}$ , es im Zustand  $|\mathcal{K}\rangle$  bei Energie  $E_{\mathcal{K}}$  vorzufinden — wir sparen den Index  $N$  an  $\mathcal{K}$  ein, benötigen ihn aber an  $Z$  — ist

$$q_{\mathcal{K}} = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta E_{\mathcal{K}}} \quad \text{mit} \quad Z_N = \sum_{\mathcal{K}} e^{-\beta E_{\mathcal{K}}} = \sum^{\text{mit}} + \sum^{\text{ohne}} . \quad (4.50)$$

Rechts in (4.50) haben wir die Zustandssumme aufgespalten in Konfigurationen, welche einen bestimmten Einteilchen-Zustand  $\lambda$  enthalten und jene, die ihn leer lassen. Gegenüber der gesuchten Wahrscheinlichkeit  $p_{\lambda}$ , eine  $\lambda$ -Besetzung anzutreffen, ist  $q_{\mathcal{K}}$  winzig. Vielmehr müssen wir alle  $q_{\mathcal{K}}$  aufaddieren, in deren  $|\mathcal{K}\rangle$  der Zustand  $\lambda$  enthalten ist :

$$p_{\lambda} = \sum_{\mathcal{K}_{\text{mit}}} q_{\mathcal{K}} = \frac{\sum^{\text{mit}}}{\sum^{\text{mit}} + \sum^{\text{ohne}}} = \frac{1}{\frac{\sum^{\text{ohne}}}{\sum^{\text{mit}}} + 1} . \quad (4.51)$$

Nicht wahr, es duftet bereits stark nach Fermi-Verteilung.

Da die Summe  $\sum^{\text{ohne}}$  alle  $e^{-\beta E_{\mathcal{K}}}$ 's mit  $\mathcal{K}$  ohne  $\lambda$  addiert, ist sie die Zustandssumme eines anderen Systems, welches den Einteilchen-Zustand  $\lambda$  gar nicht enthält, aber dennoch  $N$  Teilchen hat:  $\tilde{Z}_N$ . In der Summe  $\sum^{\text{mit}}$  enthält jeder Term den Faktor  $e^{-\beta \varepsilon_{\lambda}}$ . Ziehen wir ihn nach vorn, dann ist der andere Faktor die Zustandssumme des soeben genannten anderen Systems, aber mit einem Teilchen weniger:  $\tilde{Z}_{N-1}$  :

$$\sum^{\text{ohne}} = \tilde{Z}_N , \quad \sum^{\text{mit}} = e^{-\beta \varepsilon_{\lambda}} \tilde{Z}_{N-1} \quad \curvearrowright \quad Z_N = \tilde{Z}_N + e^{-\beta \varepsilon_{\lambda}} \tilde{Z}_{N-1} . \quad (4.52)$$

Mit den beiden Beziehungen links in (4.52) formen wir (4.51) um,

$$p_{\lambda} = \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_{\lambda}} \frac{1}{u_N} + 1} \quad \text{mit} \quad u_N := \frac{\tilde{Z}_{N-1}}{\tilde{Z}_N} , \quad (4.53)$$

und aus der Rekursionsformel rechts in (4.52) gewinnen wir

$$\tilde{Z}_N = \frac{Z_N}{1 + e^{-\beta \varepsilon_{\lambda}} u_N} \quad \curvearrowright \quad u_N = \frac{\tilde{Z}_{N-1}}{\tilde{Z}_N} = \frac{Z_{N-1}}{Z_N} \frac{e^{\beta \varepsilon_{\lambda}} + u_N}{e^{\beta \varepsilon_{\lambda}} + u_{N-1}} . \quad (4.54)$$

Bis hierher gilt alles auch für ein kleines System. Ach, wenn doch  $u_N$  irgendwie zu  $e^{\beta\mu}$  werden könnte! Dann wäre (4.53) links die Fermi-Verteilung. Aber in der Kanonik kleiner Systeme gibt es kein  $\mu$ .

Offenbar ist der Moment gekommen, an dem die Beschränkung auf ein großes Fermi-System unumgänglich wird. Natürlich schielen wir jetzt auf die  $u_N$ -Formel rechts in (4.54). Deren erster Faktor läßt sich durch die Freie Energie  $F(T, V, N) = -T \ln(Z_N)$  ausdrücken,

$$\frac{Z_{N-1}}{Z_N} = e^{\beta[F(T,V,N) - F(T,V,N-1)]} \rightarrow e^{\beta \partial_N F(T,V,N)} = e^{\beta\mu} \quad , \quad (4.55)$$

denn wenn  $F$  extensiv wird und somit kontinuierlich  $N$ -abhängig, trifft (3.35) zu, d.h.  $\partial_N F = \mu$ . Schon der erste Faktor in (4.54) rechts führt also das Wunschergebnis herbei. Damit der zweite Faktor Eins wird, müßten  $u_N$  und  $u_{N-1}$  gleich werden. Gemäß Definition (4.53) und mit (4.55)-analoger Überlegung werden sie zum  $e^{\beta\tilde{\mu}}$  des Kunst-Systems ohne  $\lambda$ :

$$\begin{aligned} u_N &\rightarrow e^{\beta\tilde{\mu}(T,V,N)} && \text{beziehungsweise} \\ u_{N-1} &\rightarrow e^{\beta\tilde{\mu}(T,V,N-1)} = e^{\beta[\tilde{\mu}(T,V,N) - \partial_N \tilde{\mu}(T,V,N) + \dots]} = u_N \left[ 1 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{N}\right) \right] \quad , \quad (4.56) \end{aligned}$$

weil  $\partial_N \mu$  nur noch eine  $\partial_{\text{ex int}}$ -Bildung ist. Übrigens durfte man bereits zu den links in (4.56) erscheinenden beiden e-Funktionen argumentieren, daß der führende Term der intensiven Größe  $u$  nichts von einer intensiven Änderung (um  $-1$ ) der extensiven Variablen  $N$  bemerken könne. Rückblickend auf (4.54) wird ferner klar, daß kein Unterschied mehr zwischen ursprünglichem System und Kunst-System besteht. Der Thermodynamische Limes macht unempfindlich gegen Herausnahme eines Einteilchen-Zustandes. Herleitung gelungen.