Lösungen zum 6. Übungsblatt
Mathematische Methoden in der Quantenmechanik

Aufgabe 1: a) Wir haben

$$\int_{\mathbb{R}^3} \frac{d^3p}{h^3}\, e^{-\beta\,\frac{p^2}{2m}} \;=\; \int_{\mathbb{R}^3} \frac{dp_x dp_y dp_z}{h^3}\, e^{-\beta\,\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m}} \;=\; \left\{ \int_{\mathbb{R}} \frac{dq}{h}\, e^{-\beta\,\frac{q^2}{2m}} \right\}^3$$

mit

$$\int_{\mathbb{R}} \frac{dq}{h}\, e^{-\beta\,\frac{q^2}{2m}} \;=\; \sqrt{\frac{m}{\beta}}\,\frac{1}{h}\int_{\mathbb{R}} dy\, e^{-\frac{y^2}{2}} \;=\; \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}\,\frac{1}{h} \;=\; \frac{\sqrt{2\pi m\, k_B T}}{h} \;=\; \frac{1}{\lambda}$$

b) Wir bekommen für $T = 1\,$Kelvin:

$$\begin{aligned}
\lambda_{T=1\mathrm{K}} \;&=\; \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \;\approx\; \frac{6.626\cdot 10^{-34}\,\mathrm{Js}}{\left[\,6.28\times\frac{4\,\mathrm{g}}{6.023\cdot 10^{23}}\times 1.38\cdot 10^{-23}\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}\times 1\,\mathrm{K}\,\right]^{\frac{1}{2}}} \\
&=\; \frac{6.626}{\left[\,\frac{6.28\times 4\times 1.38}{6.023}\,\right]^{\frac{1}{2}}}\times\frac{10^{-34}\,\mathrm{Js}}{\left[\,1\,\mathrm{g}\times 10^{-46}\,\mathrm{J}\,\right]^{\frac{1}{2}}} \\
&\approx\; 2.76\times\frac{10^{-34}\,\frac{\mathrm{kg\,m^2}}{\mathrm{s}}}{\left[\,1\,\mathrm{kg}\times 10^{-49}\,\frac{\mathrm{kg\,m^2}}{\mathrm{s^2}}\,\right]^{\frac{1}{2}}} \;=\; \frac{2.76}{\sqrt{10}}\times\frac{10^{-34}\,\frac{\mathrm{kg\,m^2}}{\mathrm{s}}}{10^{-25}\,\frac{\mathrm{kg\,m}}{\mathrm{s}}} \\
&\approx\; 0.873\times 10^{-9}\,\mathrm{m} \;=\; 0.873\,\mathrm{nm}
\end{aligned}$$

Für $T = 300\,$Kelvin ergibt sich dann also

$$\lambda_{T=300\mathrm{K}} \;=\; \frac{\lambda_{T=1\mathrm{K}}}{\sqrt{300}} \;\approx\; 0.504\times 10^{-10}\,\mathrm{m} \;=\; 0.504\,\mathrm{\mathring{A}}$$

Aufgabe 2: a) Die

$$\psi_{\{n_k\}} \;=\; \left[\tfrac{N!}{\Pi_k\, n_k!}\right]^{1/2} \bigotimes_{k\in\Gamma_k}{}_s\; e_k^{\otimes_s n_k} \;=\; \left[\tfrac{N!}{\Pi_k\, n_k!}\right]^{1/2}\; e_{k_1}\otimes_s\cdots\otimes_s e_{k_N}$$

mit

$$\{n_k\} \;\in\; \left\{\, \{\,n_k\,\}_{k\in\Gamma_k} \in \mathbb{N}_0^{|\Gamma_k|} \;\middle|\; \textstyle\sum_k n_k \;=\; N \right\} \;=:\; I_N$$

bilden eine Orthonormalbasis von $L_s^2(\Gamma_x^N)$ und es gilt

$$H_N\,\psi_{\{n_k\}} \;=\; E_{\{n_k\}}\,\psi_{\{n_k\}}$$

mit

$$E_{\{n_k\}} \;=\; \sum_k n_k\,\varepsilon_k \;=\; \sum_{i=1}^N \varepsilon_{k_i}$$

Also:

$$\begin{aligned}
Z_N &= Tr_{L_s^2(\Gamma_x^N)}\left[\,e^{-\beta H_N}\,\right] \\
&= \sum_{\{n_k\}\in I_N} \left(\,\psi_{\{n_k\}}\,,\,e^{-\beta H_N}\,\psi_{\{n_k\}}\,\right) \\
&= \sum_{\{n_k\}\in I_N} \left(\,\psi_{\{n_k\}}\,,\,e^{-\beta E_{\{n_k\}}}\,\psi_{\{n_k\}}\,\right) \\
&= \sum_{\{n_k\}\in I_N} e^{-\beta E_{\{n_k\}}}\,\underbrace{\left(\,\psi_{\{n_k\}}\,,\,\psi_{\{n_k\}}\,\right)}_{=\,1} \qquad (1) \\
&= \sum_{\{n_k\}\in I_N} e^{-\beta\sum_k n_k\,\varepsilon_k}
\end{aligned}$$

Um den Zusammenhang zum klassischen idealen Gas besser sehen zu können, tun wir jetzt die Skalarprodukte $(\psi_{\{n_k\}}, \psi_{\{n_k\}})$, die ja gleich 1 sind, an der Stelle (1) wieder in das Ergebnis reinschreiben:

$$\begin{aligned}
Z_N &= \sum_{\{n_k\}\in I_N} e^{-\beta\sum_k n_k\,\varepsilon_k} \\
&= \sum_{\{n_k\}\in I_N} e^{-\beta\sum_k n_k\,\varepsilon_k}\left(\,\psi_{\{n_k\}}\,,\,\psi_{\{n_k\}}\,\right) \\
&= \sum_{\{n_k\}\in I_N} e^{-\beta\sum_k n_k\,\varepsilon_k}\,\frac{N!}{\prod_k n_k!}\left(\,\bigotimes_{k\in\Gamma_k}{}_s\; e_k^{\otimes_s n_k}\,,\,\bigotimes_{k\in\Gamma_k}{}_s\; e_k^{\otimes_s n_k}\,\right)
\end{aligned}$$

b) Wenn wir jetzt über Impulse

$$(k_1,\cdots,k_N) \;\in\; \Gamma_k^N$$

summieren, tut jede Permutation davon denselben Basisvektor ergeben:

$$e_{k_{\pi 1}}\otimes_s\cdots\otimes_s e_{k_{\pi N}} \;=\; e_{k_1}\otimes_s\cdots\otimes_s e_{k_N}$$

Sind alle k_i verschieden, dann liefert die Summe über $(k_1,\cdots,k_N)\in\Gamma_k^N$ genau

$$N! \;=\; \frac{N!}{\prod_k n_k!} \;=\; \frac{N!}{\prod_k 1!}$$

mal denselben Basisvektor $e_{k_1} \otimes_s \cdots \otimes_s e_{k_N}$. Sind alle k_i gleich, etwa $k_i = k$, dann kommt dieser Term genau einmal in der Summe $(k_1, \cdots, k_N) \in \Gamma_k^N$ vor, das entspricht dann dem Fall

$$1 \;=\; \frac{N!}{n_k!\ \prod_{q\neq k} n_q!} \;=\; \frac{N!}{N!\ \prod_{q\neq k} 1!}$$

Im allgemeinen Fall kommt dann der Basisvektor

$$e_{k_1} \otimes_s \cdots \otimes_s e_{k_N} \;=\; \bigotimes_{s\ k\in\Gamma_k} e_k^{\otimes_s n_k}$$

genau $N!/\prod_k n_k!$ mal in der Summe über $(k_1, \cdots, k_N) \in \Gamma_k^N$ vor. Also:

$$\begin{aligned}
Z_N \;&=\; \sum_{\{n_k\}\in I_N} e^{-\beta \sum_k n_k \varepsilon_k} \tfrac{N!}{\prod_k n_k!} \Big(\bigotimes_{s\ k\in\Gamma_k} e_k^{\otimes_s n_k} \,,\, \bigotimes_{s\ k\in\Gamma_k} e_k^{\otimes_s n_k} \Big) \\
&=\; \sum_{k_1,\cdots,k_N\in\Gamma_k} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \varepsilon_{k_i}} \big(e_{k_1} \otimes_s \cdots \otimes_s e_{k_N} \,,\, e_{k_1} \otimes_s \cdots \otimes_s e_{k_N} \big)
\end{aligned}$$

c) Wir bekommen

$$\begin{aligned}
Z_N \;&=\; \sum_{k_1,\cdots,k_N\in\Gamma_k} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \varepsilon_{k_i}} \big(e_{k_1} \otimes_s \cdots \otimes_s e_{k_N} \,,\, e_{k_1} \otimes_s \cdots \otimes_s e_{k_N} \big) \\
&=\; \sum_{k_1,\cdots,k_N\in\Gamma_k} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \varepsilon_{k_i}} \big(P_s[e_{k_1} \otimes \cdots \otimes e_{k_N}] \,,\, P_s[e_{k_1} \otimes \cdots \otimes e_{k_N}] \big) \\
&=\; \sum_{k_1,\cdots,k_N\in\Gamma_k} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \varepsilon_{k_i}} \big(e_{k_1} \otimes \cdots \otimes e_{k_N} \,,\, P_s^2[e_{k_1} \otimes \cdots \otimes e_{k_N}] \big) \\
&=\; \sum_{k_1,\cdots,k_N\in\Gamma_k} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \varepsilon_{k_i}} \big(e_{k_1} \otimes \cdots \otimes e_{k_N} \,,\, P_s[e_{k_1} \otimes \cdots \otimes e_{k_N}] \big) \\
&=\; \tfrac{1}{N!} \sum_{\pi\in S_N} \sum_{x_1,\cdots,x_N\in\Gamma_x} \sum_{k_1,\cdots,k_N\in\Gamma_k} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \varepsilon_{k_i}}\ \bar e_{k_1}(x_1) \cdots \bar e_{k_N}(x_N)\ e_{k_1}(x_{\pi 1}) \cdots e_{k_N}(x_{\pi N}) \\
&=\; \tfrac{1}{N!} \sum_{\pi\in S_N} \sum_{x_1,\cdots,x_N\in\Gamma_x} \prod_{i=1}^N \Big\{ \sum_{k_i\in\Gamma_k} e^{-\beta\varepsilon_{k_i}}\ \bar e_{k_i}(x_i)\, e_{k_i}(x_{\pi i}) \Big\}
\end{aligned}$$

d) Wir können schreiben

$$\begin{aligned}
\frac{\sum_{k\in\Gamma_k} e^{-\beta\varepsilon_k}\ \bar e_k(x)\, e_k(y)}{\sum_{k\in\Gamma_k} e^{-\beta\varepsilon_k}} \;&=\; \frac{\sum_{k\in\Gamma_k} (\Delta k)^d\, e^{-\beta\varepsilon_k}\ \bar e_k(x)\, e_k(y)}{\sum_{k\in\Gamma_k} (\Delta k)^d\, e^{-\beta\varepsilon_k}} \\
&\overset{\substack{\Delta x \to 0 \\ L \to \infty}}{\approx} \; \frac{\int_{\mathbb{R}^d} d^dk\ e^{-\beta\varepsilon_k}\ \bar e_k(x)\, e_k(y)}{\int_{\mathbb{R}^d} d^dk\ e^{-\beta\varepsilon_k}}
\end{aligned}$$

Mit

$$\bar e_k(x)\, e_k(y) \;=\; \tfrac{1}{|\Gamma|}\, e^{-ik(x-y)}$$

bekommen wir dann

$$\frac{\int_{\mathbb{R}^d} d^dk\; e^{-\beta\,\varepsilon_k}\; \bar{e}_k(x)\, e_k(y)}{\int_{\mathbb{R}^d} d^dk\; e^{-\beta\,\varepsilon_k}} \;=\; \tfrac{1}{|\Gamma|}\; \frac{\int_{\mathbb{R}^d} d^dk\; e^{-\beta\,\frac{\hbar^2k^2}{2m}}\;\; e^{-ik(x-y)}}{\int_{\mathbb{R}^d} d^dk\; e^{-\beta\,\frac{\hbar^2k^2}{2m}}}$$

Wir substituieren

$$-\beta\,\frac{\hbar^2k^2}{2m} \;=\; -\,\frac{\hbar^2k^2}{2k_BTm} \;=\; -\,\frac{q^2}{2}$$

oder

$$q \;=\; \frac{\hbar k}{\sqrt{k_BT\,m}} \;=\; \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\,\frac{hk}{\sqrt{2\pi\,k_BT\,m}} \;=\; \frac{\lambda\,k}{\sqrt{2\pi}}$$

mit der thermischen Wellenlänge

$$\lambda \;:=\; \frac{h}{\sqrt{2\pi\,m\,k_BT}}$$

aus Aufgabe 1. Dann erhalten wir

$$\begin{aligned}
\frac{\int_{\mathbb{R}^d} d^dk\; e^{-\beta\,\varepsilon_k}\; \bar{e}_k(x)\, e_k(y)}{\int_{\mathbb{R}^d} d^dk\; e^{-\beta\,\varepsilon_k}} \;&=\; \tfrac{1}{|\Gamma|}\; \frac{\int_{\mathbb{R}^d} d^dk\; e^{-\beta\,\frac{\hbar^2k^2}{2m}}\;\; e^{-ik(x-y)}}{\int_{\mathbb{R}^d} d^dk\; e^{-\beta\,\frac{\hbar^2k^2}{2m}}} \\
&=\; \tfrac{1}{|\Gamma|}\; \frac{\int_{\mathbb{R}^d} d^dq\; e^{-\frac{q^2}{2}}\;\; e^{-i\sqrt{2\pi}\,\frac{x-y}{\lambda}\cdot q}}{\int_{\mathbb{R}^d} d^dq\; e^{-\frac{q^2}{2}}} \\
&=\; \tfrac{1}{|\Gamma|}\; e^{-\frac{\left[\sqrt{2\pi}\,\frac{x-y}{\lambda}\right]^2}{2}} \;=\; \tfrac{1}{|\Gamma|}\; e^{-\pi\,\frac{(x-y)^2}{\lambda^2}}
\end{aligned}$$

wobei wir in der letzten Zeile benutzt haben, dass die Fouriertransformierte von $e^{-q^2/2}$ wieder ein $e^{-y^2/2}$ ist.

e) Schliesslich bekommen wir

$$\begin{aligned}
Z_N \;&=\; \tfrac{1}{N!} \sum_{\pi\in S_N}\; \sum_{x_1,\cdots,x_N\in\Gamma_x}\; \prod_{i=1}^{N} \Big\{ \sum_{k_i\in\Gamma_k} e^{-\beta\,\varepsilon_{k_i}}\; \bar{e}_{k_i}(x_i)\, e_{k_i}(x_{\pi i}) \Big\} \\
&=\; \tfrac{1}{N!} \sum_{\pi\in S_N}\; \sum_{x_1,\cdots,x_N\in\Gamma_x}\; \prod_{i=1}^{N} \Bigg\{ \sum_{k_i\in\Gamma_k} e^{-\beta\,\varepsilon_{k_i}}\; \frac{\sum_{k_i\in\Gamma_k} e^{-\beta\,\varepsilon_{k_i}}\; \bar{e}_{k_i}(x_i)\, e_{k_i}(x_{\pi i})}{\sum_{k_i\in\Gamma_k} e^{-\beta\,\varepsilon_{k_i}}} \Bigg\} \\
&\overset{(d)}{\approx}\; \tfrac{1}{N!} \sum_{\pi\in S_N}\; \sum_{x_1,\cdots,x_N\in\Gamma_x}\; \prod_{i=1}^{N} \Big\{ \sum_{k_i\in\Gamma_k} e^{-\beta\,\varepsilon_{k_i}}\;\; \tfrac{1}{|\Gamma|}\, f_\lambda(x_i - x_{\pi i}) \Big\}
\end{aligned}$$

Mit

$$\begin{aligned}
\sum_{k_i\in\Gamma_k} e^{-\beta\,\varepsilon_{k_i}} \;&\approx\; (2L)^d \int_{\mathbb{R}^d} \tfrac{d^dk}{(2\pi)^d}\; e^{-\beta\,\frac{\hbar^2k^2}{2m}} \\
&=\; V \int_{\mathbb{R}^d} \tfrac{d^dp}{h^d}\; e^{-\beta\,\frac{p^2}{2m}}
\end{aligned}$$

können wir dann schreiben

$$
\begin{aligned}
Z_N &= \tfrac{1}{N!} \sum_{\pi \in S_N} \sum_{x_1,\cdots,x_N \in \Gamma_x} \prod_{i=1}^{N} \left\{ \sum_{k_i \in \Gamma_k} e^{-\beta\,\varepsilon_{k_i}} \ \tfrac{1}{|\Gamma|}\, f_\lambda(x_i - x_{\pi i}) \right\} \\
&\approx \tfrac{1}{N!} \sum_{\pi \in S_N} \sum_{x_1,\cdots,x_N \in \Gamma_x} \prod_{i=1}^{N} \left\{ V \int_{\mathbb{R}^d} \tfrac{d^dp}{h^d}\ e^{-\beta\,\frac{p^2}{2m}} \ \tfrac{1}{|\Gamma|}\, f_\lambda(x_i - x_{\pi i}) \right\} \\
&= \tfrac{1}{N!}\, \tfrac{V^N}{h^{dN}} \textstyle\sum_{x_1,\cdots,x_N \in \Gamma_x} \ \tfrac{1}{|\Gamma|^N} \ \int_{\mathbb{R}^{dN}} d^dp_1 \cdots d^dp_N \ e^{-\beta\,\frac{p_1^2+\cdots+p_N^2}{2m}} \ \times \\
&\qquad\qquad \sum_{\pi \in S_N} f_\lambda(x_1 - x_{\pi 1}) \cdots f_\lambda(x_N - x_{\pi N})
\end{aligned}
$$

Im Limes $T \to \infty$ oder $\lambda \to 0$ ist

$$
\lim_{\lambda \to 0} f_\lambda(x-y) \;=\; \lim_{\lambda \to 0} e^{-\pi\,\frac{(x-y)^2}{\lambda^2}} \;=\; \begin{cases} 0 & \text{für} \quad x \neq y \\ 1 & \text{für} \quad x = y \end{cases}
$$

so dass von der Summe über alle Permutationen nur der Term für $\pi = Id$ übrigbleibt,

$$
\begin{aligned}
Z_N &\overset{\lambda\to 0}{\approx} \tfrac{1}{N!}\, \tfrac{V^N}{h^{dN}} \textstyle\sum_{x_1,\cdots,x_N \in \Gamma_x} \ \tfrac{1}{|\Gamma|^N} \ \int_{\mathbb{R}^{dN}} d^dp_1 \cdots d^dp_N \ e^{-\beta\,\frac{p_1^2+\cdots+p_N^2}{2m}} \ \times \ 1 \\
&= \tfrac{1}{N!}\, \tfrac{V^N}{h^{dN}} \ \int_{\mathbb{R}^{dN}} d^dp_1 \cdots d^dp_N \ e^{-\beta\,\frac{p_1^2+\cdots+p_N^2}{2m}} \\
&= \tfrac{1}{N!}\, \tfrac{1}{h^{dN}} \int_{[-L,L]^{dN}} d^dx_1 \cdots d^dx_N \int_{\mathbb{R}^{dN}} d^dp_1 \cdots d^dp_N \ e^{-\beta\,\frac{p_1^2+\cdots+p_N^2}{2m}} \quad .
\end{aligned}
$$