Wh: grosskanon. Ensemble

T, V, μ

$$\rho_{GK}(\Gamma) = \frac{1}{Z_{GK}} e^{-\beta(H(\Gamma)-\mu N)}$$

$$Z_{GK} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \, e^{-\beta(H(\Gamma)-\mu N)}$$

$$= Z_{GK}(T, V, \mu)$$

grosskanon. Potential: $J = -k_B T \ln Z_{GK}$

(analog: Freie Energie $F = -k_B T \ln Z_K$)

Mittelwerte:

$$\langle A \rangle_{GK} = \frac{1}{Z_{GK}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \, A(\Gamma) \, e^{-\beta(H(\Gamma)-\mu N)}$$

Bemerkung:

Die Definition $J = -k_B T \ln Z_{GK}$ ist für sehr große Systeme wieder äquivalent zur thermodyn. Definition

$$J = F - \mu N = E - TS - \mu N$$

denn

$$Z_{GK} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \, e^{-\beta(H(\Gamma) - \mu N)}$$

$$= \sum_{N} e^{\beta\mu N} \underbrace{\frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \, e^{-\beta H(\Gamma)}}_{Z_K(T,V,N)}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \underbrace{Z_K(T,V,N)}_{\int dE \, \underbrace{\Omega(E,V,N)}_{e^{k_B^{-1} S(E,V,N)}} e^{-\beta E}}$$

siehe entsprechenden Schritt beim kanon. Ensemble

$$Z_{GK} = \sum_{N=0}^{\infty} \int dE \; e^{\beta\mu N} \Omega(E,V,N) e^{-\beta E}$$

beachte:

- Ω wächst sehr schnell mit E ~~mit~~ und mit N!
- $e^{-\beta E}$ fällt sehr schnell ab " "

(beachte: $E \sim N$)

- $e^{\beta\mu N}$ <u>fällt</u> sehr schnell ab in N!

da μ typischerweise negativ!

(z.B. ideales Gas: $\beta\mu = \ln \underbrace{\rho\lambda^3}_{\ll 1}$

$\Rightarrow$ Wir können davon ausgehen, dass der Integrand / Summand

$$e^{\beta\mu N} \Omega e^{-\beta E}$$

sehr scharf gepeakt bei $E = \bar{E}$ und $N = \bar{N}$

$\Rightarrow$ Ersetze (wieder) den Integrand durch den Wert am Maximum!

$$Z_{GK} \approx e^{\beta\mu\bar N - \beta E} \underbrace{\Omega(E,V,\bar N)}_{} e^{k_B^{-1} S(E,V,\bar N)}$$

$\Rightarrow$ Großkanonisches Potential in dieser Näherung ($N \to \infty$)

$$\underbrace{-k_B T \ln Z_{GK}}_{J} \approx \bar E - T S(\bar E, V, \bar N) - \mu \bar N$$

(+ logarithmische Korrekturen)

also wie in der Thermodynamik

$$J = E - TS - \mu N$$

<u>mittlere Teilchenzahl und Teilchenzahlfluktuationen</u>

$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \, N \, e^{-\beta(H(\Gamma) - \mu N)} \frac{1}{Z_{GK}}$$

$$\Rightarrow \langle N \rangle = \frac{1}{Z_{GK}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{(h^{3N} N!)} (k_B T) \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\int d\Gamma \, e^{-\beta(H(\Gamma) - \mu N)} \right)$$

$$= \frac{1}{Z_{GK}} k_B T \frac{\partial Z_{GK}}{\partial \mu} = k_B T \frac{\partial \ln Z_{GK}}{\partial \mu}$$

$$= - \frac{\partial J}{\partial \mu}$$

(analog zu $\langle E \rangle = - \frac{\partial \ln Z_K}{\partial \beta}$ im kanon. Ensemble)

Teilchenzahlfluktuation

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$$

$$= \frac{1}{Z_{GK}} \sum_N \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \, N^2 e^{-\beta(H(\Gamma) - \mu N)} - \langle N \rangle^2$$

$$= (k_B T)^2 \left(\frac{1}{Z_{GK}} \frac{\partial^2 Z_{GK}}{\partial \mu^2} - \left(\frac{1}{Z_{GK}} \frac{\partial Z_{GK}}{\partial \mu} \right)^2 \right)$$

$$= (k_B T)^2 \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln Z_{GK} = - k_B T \frac{\partial^2 J}{\partial \mu^2} = k_B T \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}$$

also: $\langle(\Delta N)^2\rangle = k_B T \frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}$

Damit:

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta N)^2\rangle}}{\langle N\rangle} = k_B T \frac{\sqrt{\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}}}{\langle N\rangle} \sim \frac{\sqrt{\langle N\rangle}}{\langle N\rangle}$$

$$\sim \sqrt{\frac{1}{\langle N\rangle}}$$

verschwindet im thermodynamischen Limes!
($\langle N\rangle \to \infty$)

beachte:
(Analogie zum kanon. Fall: $\frac{\sqrt{\langle(\Delta E)^2\rangle}}{\langle E\rangle} \sim \sqrt{\frac{1}{N}}$

Auch hier (im großkanonischen Fall)

Teilchenzahl fluktuationen sind verknüpft mit einer thermodynamischen Suszeptibilität

in diesem Fall

isotherme Kompressibilität $\chi_T = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}\Big|_{T,N}$

(thermodynamische Definition)

Wie sieht man das?

Ausgangspunkt.

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = k_B T \frac{\partial \langle N\rangle}{\partial \mu}\Big|_{T,V}$$

$$\rightarrow k_B T \frac{\partial N}{\partial \mu}\Big|_{T,V}$$ (thermodyn. Sichtweise!)

benutze:

μ, P sind <u>intensive</u> Größen

$$\Rightarrow \mu = \mu(\rho, T) \quad , \quad P = P(\rho, T)$$

$$\rho = \frac{N}{V} \quad \text{intensiv}$$

$$T \quad \text{"}$$

betrachte damit Ableitungen von μ

Kettenregel

$$\left.\frac{\partial \mu}{\partial N}\right|_{T,V} = \left.\frac{\partial \mu}{\partial \rho}\right|_T \left.\frac{\partial \rho}{\partial N}\right|_V = \frac{1}{V} \left.\frac{\partial \mu}{\partial \rho}\right|_T$$

$$\left.\frac{\partial \mu}{\partial V}\right|_{T,N} = \left.\frac{\partial \mu}{\partial \rho}\right|_T \left.\frac{\partial \rho}{\partial V}\right|_N = \left.\frac{\partial \mu}{\partial \rho}\right|_T \left(-\frac{N}{V^2}\right)$$

Kombiniere

$$\Rightarrow \left.\frac{\partial \mu}{\partial N}\right|_{T,V} = -\frac{V}{N} \left.\frac{\partial \mu}{\partial V}\right|_{T,N}$$

$$\left.\frac{\partial N}{\partial \mu}\right|_{T,V} = -\underline{N} \left.\frac{\partial V}{\partial \mu}\right|_{T,N}$$

nächster Schritt:

→ benutze $\frac{\partial \mu}{\partial V}\Big|_{T,N} = -\frac{\partial P}{\partial N}\Big|_{T,V}$

denn: $\mu = \frac{\partial F}{\partial N}\Big|_{T,V}$, $P = \frac{\partial F}{\partial V}\Big|_{T,N} (-1)$

benutze $\frac{\partial^2 F}{\partial N \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial N}$

$$\Rightarrow \frac{\partial \mu}{\partial V}\Big|_{T,N} = -\frac{\partial P}{\partial N}\Big|_{T,V} \quad !!$$

$$\Rightarrow \langle (\Delta N)^2 \rangle = k_B T \frac{\partial N}{\partial \mu}\Big|_{T,V}$$

$$= -k_B T \frac{N}{V} \frac{\partial V}{\partial \mu}\Big|_{T,N}$$

$$= k_B T \frac{N}{V} \frac{\partial N}{\partial P}\Big|_{T,V}$$

benutze nun noch, dass P intensiv $(P = P(\rho, T))$

$$\Rightarrow \left.\frac{\partial P}{\partial N}\right|_{T,V} = -\frac{V}{N} \left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_{T,N}$$

$$\Rightarrow \left.\frac{\partial N}{\partial P}\right|_{T,V} = -\frac{N}{V} \left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_{T,N}$$

Einsetzen

$$\Rightarrow \langle (\Delta N)^2 \rangle = k_B T \frac{N}{V} \left.\frac{\partial N}{\partial P}\right|_{T,V}$$

$$= -k_B T \left(\frac{N}{V}\right)^2 \left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_{T,N}$$

benutze Definition von $\chi_T = -\frac{1}{V} \left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_{T,N}$

$$= k_B T \frac{N^2}{V} \chi_T$$

$$= k_B T N \rho \chi_T$$

$$\boxed{\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{N} = k_B T \, g \, \chi_T}$$

III. Ensemble in der Quantenstatistik

III.1. Der Dichteoperator

Mikrozustand des Systems

Vektor im Hilbertraum $\rightarrow |\psi\rangle = |\psi(\underbrace{q_1, \ldots, q_f}_{\text{Orts- bzw. Spinvariablen}})\rangle$

Problem:

Für ein makroskopisches System ist $|\psi\rangle$ i.a. nicht bekannt!

$\Rightarrow$ Analog zur klassischen Theorie:

Betrachte statt eines einzigen Vielteilchensystems eine ~~Viele~~ Vielzahl (Z) gleichartiger, entkoppelter Systeme in Zuständen

$|\psi_k\rangle$ $\Longrightarrow$ Statistisches Ensemble

$k = 1, \dots, Z$

(Annahme: $\langle \psi_k | \psi_k \rangle = 1$

aber nicht notwendigerweise

$\langle \psi_k | \psi_l \rangle = \delta_{kl}$!!)

Relative Häufigkeit dafür, dass das System im Zustand $|\psi_k\rangle$ befindet

$$p_k = \frac{Z_k}{Z}$$ mit Z_k: Zahl der Systeme im Zustand $|\psi_k\rangle$

es gilt: $0 \leq p_k \leq 1$, $\sum_{k=1}^{Z} p_k = \frac{1}{Z} \sum_{k=1}^{Z} Z_k = 1$

$\Rightarrow$ Ensemble-Mittelwert einer Größe A (dargestellt durch Operator $\hat{A}$)

$$\langle A \rangle = \sum_{k=1}^{Z} p_k \langle \psi_k | \hat{A} | \psi_k \rangle \quad (*)$$

man sieht: Es gibt in der Quantenstatistik 2 Arten von Mittelungen

a) quantenmechanische Mittelung $\langle \psi_k | \hat{A} | \psi_k \rangle$, da man Orte, Impulse etc. nicht genau festlegen kann. Diese Mittelung hat man schon für 1 Teilchen!

b) ~~stat~~ statistische Mittelung über das Ensemble

$\Rightarrow$ Faktoren p_k

Schreibe $(*)$ um

$$|\psi_k\rangle = \underbrace{\sum_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha|}_{\hat{1}} \psi_k\rangle$$

Zerlegung nach VONS

$\langle \alpha | \beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}$

$$\Rightarrow \langle A \rangle = \sum_{k=1}^{Z} p_k \sum_{\alpha} \langle \psi_k | \alpha \rangle \langle \alpha | \hat{A} | \psi_k \rangle$$

$$= \sum_{k=1}^{Z} p_k \sum_{\alpha} \langle \alpha | \hat{A} | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \alpha \rangle$$

$$= \sum_{\alpha} \langle \alpha | \hat{A} \sum_{k=1}^{Z} p_k | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \alpha \rangle \quad (**)$$

definiere $\boxed{\hat{\rho} = \sum_{k=1}^{Z} p_k | \psi_k \rangle \langle \psi_k |}$

statistischer Operator (Dichteoperator)

$$\langle A \rangle = \sum_{\alpha} \langle \alpha | \hat{A} \hat{\rho} | \alpha \rangle$$

Summe über Diagonalelemente des Operatorprodukts $\hat{A}\hat{\rho}$

$$\Rightarrow \boxed{\langle A \rangle = Sp(\hat{A}\hat{\rho}) = Sp(\hat{\rho}\hat{A})}$$

(beachte: Spur ist unabhängig von der Basis !!)

$\Rightarrow$ Wähle immer günstige Basis, z.B. Eigenzustände von H !

analog zu

$$\langle A \rangle = \int d\Gamma\, \rho(\Gamma)\, A(\Gamma)$$

im klassischen Fall

<u>Eigenschaften des Dichteoperators</u>

$$\begin{aligned}
Sp\,\hat{\rho} &= \sum_\alpha \langle \alpha | \hat{\rho} | \alpha \rangle \\
&= \sum_{k=1}^{z} p_k \sum_\alpha \langle \alpha | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \alpha \rangle \\
&= \sum_{k=1}^{z} p_k \underbrace{\sum_\alpha \langle \psi_k | \alpha \rangle \langle \alpha | \psi_k \rangle}_{\langle \psi_k | \hat{1} | \psi_k \rangle}
\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \operatorname{Sp} \hat{\rho} = \sum_{k=1}^{2} p_k \underbrace{\langle \psi_k | \psi_k \rangle}_{1}$$

$$= \sum_{k=1}^{2} p_k = 1$$