

Wh: grosskanon. Ensemble

T, V, μ

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

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

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

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

(analog: Free Energy $F = -k_B T \ln Z_F$)

Mittelwert:

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

Bemerkung:

Die Definitionen $J = -k_B T \ln Z_{GH}$ ist für stochastische Systeme wieder äquivalent zu thermodyn.

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

denn

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

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

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

$$\frac{\int dE \Omega(E, V, N) e^{-\beta E}}{e^{k_B^{-1} S(E, V, N)}}$$

siehe vorherigen Schritt beim kanon. Ensemble

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

beachte:

- Ω wächst sehr schnell mit E und mit N !
- $e^{-\beta E}$ fällt sehr schnell ab " "
- $e^{\beta \mu N}$ fällt sehr schnell ab in N !
(beachte: $E \sim N$)
da μ typischerweise negativ!
(z.B. ideales Gas: $\beta \mu = \ln \frac{p}{p_0}$)

⇒ Wir können davon ausgehen,
dass der Integrand / Summand

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

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

⇒ Ersetze (wieder) den Integrand durch den Wert am Maximum!

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

⇒ Großkanonisches Potential in dieser Näherung ($N \rightarrow \infty$)

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

(+ logarithmische Konstanten)

also wie in der Thermodynamik

$$J = \bar{E} - TS - \mu \bar{N}$$

mittlere Teilchenzahl und Teilchenzahl fluktuieren

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

$$\Rightarrow \langle N \rangle = \frac{1}{Z_{GK}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{(k_B^N N!)} (k_B T)$$

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \left(\int d\Gamma^N e^{-\beta(H(\Gamma^N) - \mu N)} \right)$$

$$= \frac{1}{Z_{GN}} k_B T \frac{\partial Z_{GN}}{\partial \mu} = k_B T \frac{\partial \ln Z_{GN}}{\partial \mu} = - \frac{\partial J}{\partial \mu}$$

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

Teilchenzahlfluktuation

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

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

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

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

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 Limit!
 ($\langle N \rangle \rightarrow \infty$)

beachte:

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

Auch hier (im großkanonischen Fall)

Teil der Zahl fluktuieren 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.

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

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

benutze:

μ, P sind intensive Größen

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

$$S = \frac{N}{V} \quad \text{intrinsik}$$

T

betrachte damit Ableitungen von μ

$$\frac{\partial \mu}{\partial N} \Big|_{T, V} \stackrel{\text{Kettenregel}}{=} \frac{\partial \mu}{\partial S} \Big|_T \frac{\partial S}{\partial N} \Big|_V = \frac{1}{V} \frac{\partial \mu}{\partial S} \Big|_T$$

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

Kombiniere

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

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

nächster Schritt:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

III. Ensemble in der Quantenstatistik

III.1. Der Dichtoperator

Mikrozustand des Systems

Vektor im Hilbertraum $|\psi\rangle = |\psi(q_1, \dots, q_f)\rangle$ } Orts bzw. Spinvariablen

Problem:

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

→ Analog zur klassischen Theorie:

Betrachte statt eines einzigen Vielteilchensystem

eine ~~Vielzahl~~ Vielzahl (Z) gleichartiger,
entkoppelter Systeme in Zustände

$$| \psi_k \rangle \quad \Rightarrow \quad \text{Statistische Ensemble}$$

$k=1, \dots, Z$

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

aber nicht notwendigerweise

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

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

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

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

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

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

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

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

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

⇒ Teilchen p_k

Schreibe (*) um

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

Zerlegung nach Vons
 $\langle \alpha | \beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow \langle A \rangle &= \sum_{k=1}^{\infty} p_k \sum_{\alpha} \langle \psi_k | \alpha \rangle \langle \alpha | \hat{A} | \psi_k \rangle \\
 &= \sum_{k=1}^{\infty} p_k \sum_{\alpha} \langle \alpha | \hat{A} | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \alpha \rangle \\
 &= \sum_{\alpha} \langle \alpha | \hat{A} \left(\sum_{k=1}^{\infty} p_k | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \right) | \alpha \rangle \quad (*)
 \end{aligned}$$

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

statistischer Operator (Dichtematrix)

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

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

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

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

⇒ Wähle immer günstige Basis, z.B. Eigenzustände
von H !

analog zu

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

im klassischen Fall

Eigenschaften des Dichtegenerators

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

$$= \sum_{k=1}^2 p_k \sum_{\alpha} \langle \alpha | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \alpha \rangle$$

$$= \sum_{k=1}^2 p_k \underbrace{\sum_{\alpha} \langle \psi_k | \alpha \rangle \langle \alpha | \psi_k \rangle}_{\langle \psi_k | 1 | \psi_k \rangle}$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow \sum_{k=1}^{\infty} p_k &= \sum_{k=1}^{\infty} p_k \underbrace{\langle \frac{1}{k} | \frac{1}{k} \rangle}_1 \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} p_k = 1\end{aligned}$$