Großkanon.: T, V, μ konstant

$\Rightarrow N$ fluktuiert !

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

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

$$J = -k_B T \ln Z_{GK} \underset{N\to\infty}{=} F - \mu N = E - TS - \mu N$$

mittlere Teilchenzahl:

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

$$Z_{GK}$$

$$-\frac{k_B T}{Z_{GK}}\frac{\partial Z_{GK}}{\partial \mu} = k_B T\,\frac{\partial \ln Z_{GK}}{\partial \mu} = -\frac{\partial J}{\partial \mu}$$

Bem:
Analog zu $\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z_K}{\partial \beta}$
im kanon. Ensemble

(Konsistent mit der vorherigen Betrachtung des Differentials von J!)

~~mann~~ man nennt μ und N
„konjugierte Variablen" !

$$e^{-\beta(H(\Gamma) - \mu N)}$$

(analog zu β und H)

Teilchenzahl fluktuation

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

$$= \frac{1}{Z_{GK}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma\, N^2 e^{-\beta(H-\mu N)} - \langle N \rangle^2$$

$$= (k_B T)^2 \frac{1}{Z_{GK}} \frac{\partial^2 Z_{GK}}{\partial \mu^2} - \underbrace{\langle N \rangle^2}_{\sim}$$

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

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

analog zum kanon. Fall:

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle_K = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta}$$

Es folgt sofort:

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta N)^2 \rangle}}{\langle N \rangle} = \frac{k_B T \sqrt{\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}}}{\langle N \rangle} \sim \sqrt{\frac{1}{\langle N \rangle}}$$

beachte $\langle N \rangle$ extensiv

μ intensiv

Bezug zwischen Teilchenzahlfluktuationen und einer thermodyn. Suszeptibilität

hier: Isotherme Kompressibilität

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

T const

(analog: $\langle (\Delta E)^2 \rangle \sim C_V$ Wärmekapazität)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\Big|_{N,V}\right)$$

Zeige den Zusammenhang wie folgt:

Ausgangspunkt:

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

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

in der thermodyn. Betrachtung

Beachte, dass μ <u>intensive</u> Größe

$\Rightarrow$ μ hängt auch nur von intensiven Größen ab!

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

(z.B. ideales Gas: $\ln \rho\lambda^3 = \beta\mu$

$$= \frac{\mu}{k_B T}$$

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

mit $\rho = \frac{N}{V}$ Teilchendichte

Folgerungen: Kettenregel

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

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

Kombiniere:

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

invertiere:

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

also:

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

$*$

Um die Verbindung zum Druck P herzustellen, beachte:

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

(aus $dF = -S\,dT - P\,dV + \mu\,dN$)

$$\frac{\partial^2 F}{\partial N\,\partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V\,\partial N} \Rightarrow \left.\frac{\partial \mu}{\partial V}\right|_{T,N} = -\left.\frac{\partial P}{\partial N}\right|_{T,V}$$

gemischte 2. Ableitungen sind gleich!

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

Setze ein in $*$

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

benutze wieder, dass P (ebenso wie μ) eine intensive Größe ist $\Rightarrow P(\rho, T)$

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

$$\Rightarrow \langle (\Delta N)^2 \rangle = k_B T (-1) \left(\frac{N}{V}\right)^2 \left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_{T,N}$$

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

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

isotherme Kompressibilität

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

analog zu $\langle (\Delta E)^2 \rangle_k \sim C_V$ im kan. Fall!

III. Ensemble in der Quantenstatistik

III.1. Der Dichteoperator

Mikrozustand eines qm Systems
(Quantenmechan.)

$$|\psi\rangle = |\psi(q_1, \dots, q_f)\rangle$$ Vektor im Hilbertraum

z.B. Orts-, Spinvariablen

Problem: Für ein makroskop. (Vielteilchensystem) ist $|\psi\rangle$ i.a. nicht bekannt!

<u>Ensemble-Idee</u>:

Betrachte statt eines Systems (und dessen Zeitabhängigkeit) eine Vielzahl (Z) gleichartiger, entkoppelter Systeme in Zuständen $|\psi_k\rangle$, $k = 1, \dots, Z$

Ensemble

Annahme: $\langle\psi_k|\psi_k\rangle = 1$ normiert, aber nicht notwendigerweise $\langle\psi_k|\psi_l\rangle = \delta_{kl}$

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

$$p_k = \frac{Z_k}{Z}$$

mit Z_k: Zahl der Systeme im Zustand $|\psi_k\rangle$

es gilt: $0 \leq p_k \leq 1$

$$\sum_{k=1}^{Z} p_k = \frac{1}{Z} \sum_{k=1}^{Z} z_k = 1$$

Betrachte nun:
Ensemblemittelwert 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, dass es in der QM
2 Arten von Mittelungen gibt (für ein Vielteilchensystem)

a) quantenmechan. Mittelung (Erwartungswert)
$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$, da Orte, Impulse nicht genau festgelegt werden können

Diese Mittelung hat man bereits für 1 Teilchen!

b) Statistische Mittelung über das Ensemble
→ Gewicht p_k

Schreibe nun ⊛ noch um

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

Zerlegung nach VONS

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

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

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

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

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

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

definiere nun:

$$\boxed{\hat{\rho} = \sum_{n=1}^{Z} p_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n|}$$

"Statistischer Operator"

oder "Dichteoperator" — analog zur klass. Phasenraumdichte $\rho(\Gamma)$

Damit:

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

Summe über die Diagonalelemente des Operators $\hat{A}\hat{\rho}$!

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

Analog. klass.

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

Beachte auch: Die Spur ist unabhängig von der gewählten Basis $|\alpha\rangle$

Eigenschaften von $\hat{\rho}$

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

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

Def. von $\hat\rho$

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

$$= \sum_{k=1}^{Z} p_k \langle\psi_k|\underbrace{\sum_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha|}_{\hat 1}\psi_k\rangle \qquad \boxed{\hat 1|\psi_k\rangle = |\psi_k\rangle}$$

$$= \sum_{k=1}^{Z} p_k \overbrace{\langle\psi_k|\psi_k\rangle}^{1}$$

$$\mathrm{Sp}\,\hat\rho = \sum_{k=1}^{Z} p_k = 1$$

Dichteoperator ist normiert!

$$\mathrm{Sp}\,\hat\rho^2 = \ldots\ldots = \sum_{k=1}^{Z}\sum_{l=1}^{Z} p_k p_l |\psi_k\rangle\langle\psi_k|\psi_l\rangle\langle\psi_l|$$

$$\neq \hat\rho \qquad \text{im allgemeinen!}$$

Damit folgt (hier ohne Beweis): $\mathrm{Sp}\,\hat{\rho}^2 \leq \mathrm{Sp}\,\hat{\rho} = 1$

Ausnahme: 'reine Zustände'

$\iff$ alle p_k sind Null bis auf eins

$$p_k = \delta_{k,l}$$

$$\hat{\rho}_{\text{rein}} = \sum_{k=1}^{Z} \delta_{k,l} |\psi_k\rangle\langle\psi_k| = |\psi_l\rangle\langle\psi_l|$$

Projektionsoperator

dann $\hat{\rho}^2_{\text{rein}} = |\psi_l\rangle\underbrace{\langle\psi_l|\psi_l\rangle}_{1}\langle\psi_l| = \hat{\rho}_{\text{rein}}$

$$\Rightarrow \mathrm{Sp}\,\hat{\rho}^2_{\text{rein}} = \mathrm{Sp}\,\hat{\rho}_{\text{rein}}$$

Zeitentwicklung des Dichteoperators

$$\hat{\rho}(t) = \sum_{k=1}^{Z} p_k |\psi_k(t)\rangle\langle\psi_k(t)|$$

es gilt die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_k(t)\rangle = \hat{H} \, |\psi_k(t)\rangle$$

$$\Rightarrow \langle \psi_k(t)| \hat{H} = - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi_k(t)|$$

Damit

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = i\hbar \sum_{k=1}^{z} p_k \Big(|\tfrac{\partial}{\partial t} \psi_k(t)\rangle \langle \psi_k(t)| + |\psi_k(t)\rangle \langle \tfrac{\partial}{\partial t} \psi_k(t)| \Big)$$

Produktregel

$$\underset{\text{Schrödinger}}{=} \sum_{k=1}^{z} p_k \Big(\hat{H} |\psi_k(t)\rangle \langle \psi_k(t)| - |\psi_k(t)\rangle \langle \psi_k(t)| \hat{H} \Big)$$

$$= \hat{H} \underbrace{\sum_{k=1}^{z} p_k |\psi_k(t)\rangle \langle \psi_k(t)|}_{\hat{\rho}} - \underbrace{\sum_k p_k |\psi_k(t)\rangle \langle \psi_k(t)|}_{\hat{\rho}} \hat{H}$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = \hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H} = [\hat{H}, \hat{\rho}] \text{ Kommutator}$$

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}(t) = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H},\hat{\rho}]}$$

Von-Neumann-Gleichung

- Im Gleichgewicht gilt $\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t} = 0$ vertauschen also Hamiltonoperator und Dichteoperator!

$\Rightarrow$ $\hat{H}$ und $\hat{\rho}$ haben dann dieselben Eigenzustände

- Analogie zur klass. Statistik $\frac{\partial}{\partial t}\rho(\Gamma,t) = \{H,\rho\}$ Liouville