

III.2. Großkanonisches Funktional

Hintergrund:

- großkanonische Verteilungsfunktion (Wahrscheinlichkeitsdichte), klassisch

$$f_0 = \frac{1}{Z_{GK}} e^{-\beta(H - \mu N)} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

μ chemisches Potential

$$= f_0(T, V, \mu, \underbrace{dN}_{\text{mechanische Parameter}}, \underbrace{dp_j}_{\text{mechanische Konfiguration}})$$

Kontinua Impulse

Verteilungsfunktion im Gleichgewicht!

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

Ausgangspunkt der Impulsintegration $= \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{e^{\beta \mu V}}{\lambda^3} \right)^N \frac{1}{N!} \int dN e^{-\beta H}$

$$= \mathcal{T}_{V, GK} e^{-\beta(H - \mu N)}$$

Hamiltonfunktion: $H = H_{kin} + V + \underbrace{\Phi_{ext}}_{\sum_{i=1}^N \Phi_{ext}(r_i)}$

Wiederholung

kinetisch: $V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N U(r_i, r_j)$

Es gilt: $\mathcal{T}_{V, GK} f_0 = 1$

Mittelwert: $\langle A \rangle_{GK} = \frac{\mathcal{T}_{V, GK} f_0 A}{\mathcal{T}_{V, GK} f_0} = \mathcal{T}_{V, GK} (f_0 A)$

speziell
Teilchen-Dichte (im Gleichgewicht)

$$\rho_0(\underline{r}) = \langle \hat{\rho}(\underline{r}) \rangle \quad \text{mit} \quad \hat{\rho}(\underline{r}) = \sum_{i=1}^N d(\underline{r} - \underline{r}_i)$$

mikroskop. Dichtegenerator

Schlüsselformel: $\Omega = -k_B T \ln Z_{G\mu}$

großkanonische freie Energie des Systems
(bei festen Parametern T, V, μ)

Führe nun das großkanonische Funktional ein (noch nicht "Dichtefunktional")

$\Omega[f]$ mit f : zunächst beliebige Verteilungsfunktion,
die von $T, V, \mu, \beta, \beta\mu$ abhängt

also nicht notwendigerweise $f = f_0$!

Fordere zunächst nur Normierung:

$$\text{Tr} f = 1$$

Diese im
Folgenden den Index
"GK" weg, da
wir immer
großkanonisch
arbeiten

Definition:

$$\Omega[f] = \text{Tr} \left(f (H - \mu N + \beta^{-1} \ln f) \right) \quad (*)$$

Eigenschaften:

• Für $f = f_0$ gilt $\Omega[f_0] = \Omega = -k_B T \ln Z_{G\mu}$

denn:

aus (*) $\Omega[f_0] = \text{Tr} (f_0 (H - \mu N + \beta^{-1} \ln f_0))$

benutze $f_0 = \frac{1}{Z_{G\mu}} e^{-\beta(H - \mu N)}$

$$= \text{Tr} (f_0 (\cancel{H - \mu N} - \beta^{-1} \ln Z_{G\mu} - (\cancel{H - \mu N})))$$

$$\begin{aligned}
&= \text{Tr}(f_0 (-\beta^{-1} \ln Z_{GU})) \\
&= -\beta^{-1} \ln Z_{GU} \underbrace{\text{Tr} f_0}_1 \\
&= -\frac{1}{\beta} \ln Z_{GU} = \Omega \quad \text{g.e.d.}
\end{aligned}$$

ist unabhängig von der Kartographie

• Für $f \neq f_0$ (aber immer noch $\text{Tr} f = 1$)
dann gilt $\Omega[f] > \Omega[f_0]$

Um dies zu zeigen, benütze man die Gibbs'sche Ungleichung (Nebenrechnung)

betrachte $A = \text{Tr}(f_1 (\ln f_1 - \ln f_2))$ mit $\text{Tr} f_1 = \text{Tr} f_2 = 1$

falls $x = \frac{f_1}{f_2}$

$$\Rightarrow A = \text{Tr}(f_1 \ln \frac{f_1}{f_2}) = \text{Tr}(f_2 \times \ln x)$$

wegen $\text{Tr} f_1 = \text{Tr} f_2 = 1$ gilt $\text{Tr}(f_1 - f_2) = 0$
 $\Leftrightarrow \text{Tr}(f_2 (1-x)) = 0$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow A &= \text{Tr}(f_2 \times \ln x) + 0 \\
&= \text{Tr}(f_2 \times \ln x) + \underbrace{\text{Tr}(f_2 (1-x))}_0 \\
&= \text{Tr}(f_2 (x \ln x - (x-1)))
\end{aligned}$$

es gilt:

$$x \ln x \geq x - 1$$

$\Rightarrow A \geq 0$ ($A=0$ bei $x=1$ d.h. $f_1=f_2$)

Wir wollten zeigen: $\Omega[f] > \Omega[f_0]$ für $f \neq f_0$

Motivation für den "Variablenwechsel" * von f zu g ?

- f hängt noch von der gesamten mikroskopischen Konfiguration ab: $(\{r_i\}, \{p_i\}, N)$

- die Einpartikeldichte ist nun eine Variable als Funktion des Ortes!

(z.B. im Gleichgewicht

$$g_0(r) = \langle \hat{g}(r) \rangle = \langle \sum_{i=1}^N \delta(r - r_i) \rangle$$

Ausgangspunkt

- Die Gleichgewichtsverteilung $f_0(T, V, \mu, \{N_i\}, \{p_i\}, N)$, und damit auch die Größe $\Omega[f_0] = \Omega$ kann als Funktional des externen Potentials Φ_{ext} betrachtet werden

$$\text{dann: } f_0 = \frac{1}{Z_{\text{can}}} e^{-\beta(H(\{r_i\}, \{p_i\}) - \mu N)}$$

$$\text{und } H = H_{\text{kin}} + V + \underbrace{\sum_{i=1}^N \Phi_{\text{ext}}(r_i)}_{\substack{\text{"}\Phi_{\text{ext}}(r)\text{"} \\ \text{funktionale Form des} \\ \text{externen Potentials}}}$$

- Damit ist auch die Gleichgewichtsdichte

$$g_0(r) = \langle \hat{g}(r) \rangle = \langle \sum_{i=1}^N \delta(r - r_i) \rangle$$

ein Funktional von $\Phi_{\text{ext}}(r)$, denn $\langle \dots \rangle$ ist definiert durch f_0 und damit durch Φ_{ext} !

Zeig nun:

Die Verteilung f_0 kann umgekehrt auch als Funktional der Gleichgewichtsdichte betrachtet werden!

Das geht aber nun, weil Φ_{ext} eindeutig durch $g_0(r)$ bestimmt ist!

Beweis durch Widerspruch.

nehme dazu an, dass zwei verschiedene externe Potentiale $\Phi_{\text{ext}}, \Phi'_{\text{ext}}$ zur selben Gleichgewichtsichte führen!

Zugehörige Hamiltonians:
$$\left. \begin{aligned} H &= H_{\text{kin}} + V + \Phi_{\text{ext}} \\ H' &= H_{\text{kin}} + V + \Phi'_{\text{ext}} \end{aligned} \right\} \Rightarrow H' = H - \Phi_{\text{ext}} + \Phi'_{\text{ext}} \quad (*)$$

Zugehörige Verteilungen: f, f'

Wobei wir annehmen, dass f und f' jeweils die Gleichgewichtsverteilung zu Φ_{ext} bzw. Φ'_{ext} sind (und dass sie normiert sind)

Benutze die Definition des grosskanonischen Teilchenals (siehe Vorl. II-2.)

$$\Omega[f'] = \text{Tr} \left(f' (H' - \mu N + \beta^{-1} \ln f') \right)$$

aufgrund des Minimalprinzips für das Teilchenal Ω gilt

$$\begin{aligned} \text{Erinnerung:} \\ \Omega[f] &\leq \Omega[f'] \\ \text{für } H, H' \end{aligned}$$

$$\Omega[f'] < \text{Tr} \left(f (H' - \mu N + \beta^{-1} \ln f) \right) \quad (**)$$

wird f streng genommen nicht die richtige Verteilung zu H' ist!

Schreibe die rechte Seite um

$$\begin{aligned} & \text{Tr} \left(f (H' - \mu N + \beta^{-1} \ln f) \right) \\ &= \text{Tr} \left(f (H - \Phi_{\text{ext}} + \Phi'_{\text{ext}} - \mu N + \beta^{-1} \ln f) \right) \\ &= \underbrace{\text{Tr} \left(f (H - \mu N + \beta^{-1} \ln f) \right)}_{\Omega[f]} + \text{Tr} \left(f (\Phi'_{\text{ext}} - \Phi_{\text{ext}}) \right) \\ &= \Omega[f] + \langle \Phi'_{\text{ext}} - \Phi_{\text{ext}} \rangle_{\text{Mittelwert in } f} \\ &= \Omega[f] + \left\langle \sum_{i=1}^N \Phi'_{\text{ext}}(r_i) - \sum_{i=1}^N \Phi_{\text{ext}}(r_i) \right\rangle \end{aligned}$$

umschreiben mit Hilfe des Dichteoperators
bzw. der Einheitsdichte

$$\rho_0(\underline{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) \right\rangle$$

$$= \Omega [f] + \left\langle \int d\underline{r} \sum_{i=1}^N \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) (\phi_{\text{ext}}'(\underline{r}) - \phi_{\text{ext}}(\underline{r})) \right\rangle$$

$$= \Omega [f] + \left\langle \int d\underline{r} \hat{\rho}(\underline{r}) (\phi_{\text{ext}}'(\underline{r}) - \phi_{\text{ext}}(\underline{r})) \right\rangle$$

mikroskop. Konfiguration
steht jetzt in $\hat{\rho}$!

$$= \Omega [f] + \int d\underline{r} \underbrace{\langle \hat{\rho}(\underline{r}) \rangle}_{\rho_0(\underline{r})} (\phi_{\text{ext}}'(\underline{r}) - \phi_{\text{ext}}(\underline{r}))$$

$$= \Omega [f] + \int d\underline{r} \rho_0(\underline{r}) (\phi_{\text{ext}}'(\underline{r}) - \phi_{\text{ext}}(\underline{r}))$$

Erinnerung: Wir haben angenommen, dass ϕ_{ext}' und ϕ_{ext}
zur selben Gleichgewichts-dichte führen!

Vergleiche mit $(*)$

$$(1) \quad \Omega [f'] < \Omega [f] + \int d\underline{r} \rho_0(\underline{r}) (\phi_{\text{ext}}'(\underline{r}) - \phi_{\text{ext}}(\underline{r}))$$

analog gilt:

$$\Omega [f] = \text{Tr} (f (H - \mu N + \beta^{-1} Q_{\text{ext}} f)) < \Omega [f'] + \text{Tr} f' (\phi_{\text{ext}} - \phi_{\text{ext}}')$$

$$\Leftrightarrow \Omega [f] < \Omega [f'] + \int d\underline{r} \rho_0(\underline{r}) (\phi_{\text{ext}}(\underline{r}) - \phi_{\text{ext}}'(\underline{r})) \quad (2)$$

addiere ① und ②

$$\Omega[f] + \Omega[f'] < \Omega[f] + \Omega[f'] + \underbrace{\int dV \rho_0(z) (\phi_{\text{ext}}'(z) - \phi_{\text{ext}}(z) + \phi_{\text{ext}}(z) - \phi_{\text{ext}}'(z))}_{\text{Null!}}$$

Ergebnis durch Überlegen kann nicht richtig sein! Null!

⇒ Annahme, dass ϕ_{ext} und $\phi_{\text{ext}}' \neq \phi_{\text{ext}}$ (und damit auch f und f') zur selben Gleichgewichtsdichte $\rho_0(z)$ führen, ist falsch!

⇒ $\phi_{\text{ext}}(z)$ ist eindeutig durch $\rho_0(z)$ bestimmt !!

Damit folgt auch

Das grosskanonische Funktional kann nicht nur als Funktional der Verteilungsfunktion f bzw. des zugehörigen externen Potentials ϕ_{ext} , sondern alternativ auch als Funktional der Gleichgewichtsdichte $\rho_0(z)$ betrachtet werden!

Wir können also schreiben:

$$\Omega[f_0] \longrightarrow \Omega[\rho_0] \quad \begin{array}{l} \text{grosskanon.} \\ \text{Freie Energie} \end{array}$$

Funktional im Gleichgewicht

und allgemeiner

$$\Omega[f] \longrightarrow \Omega[\rho] \quad (\text{"Variationwechsel"})$$

Frage nun: Wie sieht das Funktional $\Omega[\rho]$ aus?