Das großkanonische Ensemble

Idee: Ähnlich wie beim kanonischen Ensemble, jedoch Wärme- & Teilchenaustausch zwischen Bad und System

→ Nur das Volumen des Bades ist wirklich vorgegeben, innere Energie & Teilchenzahl werden als frei (weil muss da) betrachtet

System wird Temperatur des Bades übernehmen, da Bad >> Syst.

Um $U = \langle E \rangle = \mathrm{Tr}\, \varrho H = \sum_n w_n E_n$ und $\bar{N} = \langle N \rangle = \mathrm{Tr}\, \varrho N = \sum_n w_n N_n$ gleichzeitig zu messen, muss eine Basis $|n\rangle$ existieren, in der sowohl H, als auch N diagonal $\Rightarrow [H,N]=0$, $E_n |n\rangle = H|n\rangle$, $N_n|n\rangle = N|n\rangle$

Entropie unter Bedingungen $U = \sum_n w_n E_n$, $\bar{N} = \sum_n w_n N_n$, $1 = \sum_n w_n$ maximieren

$$S_L = S + \lambda\left(1 - \sum_n w_n\right) + \alpha\left(U - \sum_n w_n E_n\right) + \gamma\left(\bar{N} - \sum_n w_n N_n\right) \quad ; \quad S = -k_B \sum_n w_n \ln w_n$$

$$0 \overset{!}{=} \frac{\partial S_L}{\partial w_m} = -k_B(\ln w_m + 1) - \alpha E_m - \gamma N_m$$

$$\Leftrightarrow \quad w_n = \frac{1}{Z_g} \exp\Big(-\underbrace{\frac{\alpha}{k_B}}_{\equiv \beta} E_n - \underbrace{\frac{\gamma}{k_B}}_{\equiv -\beta\mu} N_n\Big) \quad ; \quad \frac{1}{Z_g} = \text{const, sodass } \sum_n w_n = 1$$

$$\Leftrightarrow \mu = -\frac{\gamma}{k_B \beta}, \quad \frac{\partial \mu}{\partial \beta} = \frac{\gamma}{k_B \beta^2} = -\frac{\mu}{\beta}$$

$$Z_g = \sum_n Z_g \cdot w_n = \sum_n \exp\left[-\beta(E_n - \mu N_n)\right]$$

β, μ finden:

- $U = \frac{1}{Z_g} \sum_n \exp[-\beta(E_n - \mu N_n)]\, E_n$; erzeugende Fkt: $-\partial_\beta \ln Z_g = \frac{1}{Z_g} \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} \Big(E_n - \underbrace{\mu N_n - \beta \overbrace{\tfrac{\partial \mu}{\partial \beta}}^{= -\frac{\mu}{\beta}} N_n}_{=0}\Big) = U$

- $\bar{N} = \frac{1}{Z_g} \sum_n \exp[-\beta(E_n - \mu N_n)]\, N_n$; erzeugende Fkt: $\frac{1}{\beta} \partial_\mu \ln Z_g = \frac{1}{\beta Z_g} \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} N_n \beta = \bar{N}$

- $S = -k_B \sum_n w_n \ln w_n = + \frac{k_B}{Z_g} \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} \left(\beta(E_n - \mu N_n) + \ln Z_g\right)$

$$= k_B\left(\ln Z_g + \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} \beta(E_n - \mu N_n)\right) = k_B\left(\ln Z_g + \beta U - \mu\beta\bar{N}\right)$$

$$\therefore \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}\Big|_{V,\bar{N}} = k_B\Big(\beta + \frac{\partial \beta}{\partial U}\Big(\underbrace{\partial_\beta \ln Z_g}_{= -U} + \underbrace{U - \mu\bar{N} - \beta \overbrace{\tfrac{\partial \mu}{\partial \beta}}^{= -\frac{\mu}{\beta}} \bar{N}}_{= U}\Big)\Big)$$

$$= k_B \beta$$

$$\Leftrightarrow \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

chem. Pot.:

$$\therefore -\frac{\mu_c}{T} = \frac{\partial S}{\partial \bar{N}}\Big|_{V,U} = k_B\Big(-\mu\beta + \frac{\partial \mu}{\partial \bar{N}}\Big(\underbrace{\partial_\mu \ln Z_g}_{= \beta\bar{N}} - \beta\bar{N}\Big)\Big) = -\frac{k_B \mu}{k_B T} = -\frac{\mu}{T}$$

$$\Leftrightarrow \quad \mu = \mu_c \quad \text{– chem. Potential}$$

Die Dichtematrix des Systems ist also

$$\varrho = \sum_n w_n |n\rangle\langle n| = \frac{1}{Z_g}\sum_n \exp(-\beta(E_n - \mu N_n))|n\rangle\langle n| = \frac{1}{Z_g} \sum_n \exp(-\beta(H - \mu N)) \underbrace{|n\rangle\langle n|}_{= 1}$$

$$= \frac{1}{Z_g} \exp\left[-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})\right], \quad Z_g = \mathrm{Tr}\, Z_g \cdot \varrho = \mathrm{Tr}\left[\exp -\beta(H - \mu N)\right]$$

Potential im großkan. Ensemble:

$$S(T, V, \mu) = k_B \ln Z_g + \frac{\overset{= U^{-1}(T)}{U}}{T} - \frac{\mu}{T} N \quad \Leftrightarrow \quad \Omega(T, V, \mu) = U - \mu N - ST = -k_B T \ln Z_g$$

Im thermodynamischen Limes $(N \to \infty)$ ist auch das großkanonische Ensemble äquivalent zum mikrokanonischen und kanonischen Ensemble. Analog zum kanonischen Ensemble kann man zeigen, dass die relativen Fehler im Vgl. zu mikrokanonisch verschwinden:

$$\frac{\sigma_E}{E} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \to 0 \quad ; \quad \frac{\sigma_N}{N} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \to 0 \quad (N \to \infty)$$