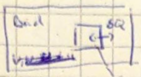
Das kanonische Ensemble

Problem mit mikrokanonisch: In Realität existieren keine vollständig abgeschlossenen Systeme
$\rightarrow$ Problem vor allem wegen Wärmeaustausch

Idee: Betrachtung eines Systems, welches bzgl. Teilchenzahl N und Volumen V abgeschlossen ist, jedoch Wärmeaustausch mit einem viel größeren System („Bad") macht:



Syst. N, V fest

Zusätzlich zu N und V soll außerdem die innere Energie U vorgegeben werden können.

$$U^{sys} = \langle E^{sys} \rangle = Tr(\rho^{sys} H^{sys}) \quad \text{wird vorgegeben} \qquad \text{(siehe Dichtematrix von Teilsystemen)}$$
$$= \sum_n w_n E_n$$

Mit der fundamentalen Relation der TD ergibt sich die Forderung:

Die Entropie des ~~Gesamt~~ kleinen Systems (also nicht Bad+Sys, sondern nur Sys) muss unter folgenden Bedingungen maximiert werden:

- $Tr\, \rho = 1 \left(= \sum_n w_n\right)$ (da schlussendlich nur Syst. interessant, Bad nur zur Herleitung nötig)
- $Tr(\rho H) = U$, fixiert $\left(= \sum_n w_n E_n\right)$
  $\hat{=}\; E_n = E_n(V, N)$

Notation:
$\rho = \rho^{sys}$
$U = U^{sys}$
$H = H^{sys}$

Die Entropie ergibt sich mit Lagrangemultiplikatoren zu:

$$S = S + \lambda\left(1 - \sum_n w_n\right) + \alpha\left(U - \sum_n w_n E_n\right) \quad ; \quad S = -k_B \sum_n w_n \ln w_n$$

Maximieren:

$$0 = \frac{\partial S}{\partial w_m} = -k_B(1 + \ln w_m) - \lambda - \alpha E_m \iff w_m = \exp\Big(\underbrace{-1 - \frac{\lambda}{k_B}}_{=\text{const. bzgl. } m} - \underbrace{\frac{\alpha}{k_B}}_{=\beta} E_m\Big)$$

$$\Rightarrow w_m = \underbrace{\frac{1}{Z}}_{\text{const.}} \cdot e^{-\beta E_m}$$

Da $w_m \hat{=}$ WSK: $\sum_m w_m = 1 \Rightarrow \underbrace{Z}_{\text{„kanonische Zustandssumme"}} = \sum_m e^{-\beta E_m} \iff w_m = \frac{e^{-\beta E_m}}{\sum_m e^{-\beta E_m}}$

β?:

- $U = \sum_n w_n E_n = \frac{1}{Z}\sum_n e^{-\beta E_n} \cdot E_n$; erzeugende Fkt: $U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{1}{Z}\sum_n (-E_n) e^{-\beta E_n} = \sum_n w_n E_n$
- $S = -k_B \sum_n w_n \ln w_n = +k_B \underbrace{\sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z}(+\beta E_n}_{=\beta U} + \ln Z) = k_B\Big(\beta U + \ln Z \cdot \underbrace{\frac{\sum_n e^{-\beta E_n}}{Z}}_{=1}\Big)$

  mit $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}\Big|_{N,V} = k_B\Big(\beta + U\frac{\partial \beta}{\partial U} + \underbrace{\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}}_{=-U, \text{ siehe erzeugende Fkt}} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial U}\Big) = k_B \beta$

  $$\Rightarrow \underline{\beta = \frac{1}{k_B T}}$$

$E_n |n\rangle = H|n\rangle$, $\underline{\rho} = \sum_n w_n |n\rangle\langle n| \Rightarrow \frac{1}{Z}\sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)|n\rangle\langle n| = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right)\underbrace{\sum_n |n\rangle\langle n|}_{=1}$
$$= \underline{\frac{1}{Z}\exp -\frac{H}{k_B T}}$$

$$1 = Tr\,\rho = \frac{1}{Z}\, Tr \exp -\frac{H}{k_B T} \iff \underline{Z = Tr \exp -\frac{H}{k_B T}}$$

Potential: $S(\underbrace{T}_{=U^{-1}(T)}, V, N) = \frac{U}{T} + k_B \ln Z \iff \underline{F(T, V, N)} = U - TS = \underline{-k_B \ln Z}$

Das sind genau die Dinge, die vorgegeben werden können!

Siehe auch: mikrokanonisches Ensemble
Dichtematrix von Teilsystemen
Fundamentale Relation der Thermodynamik