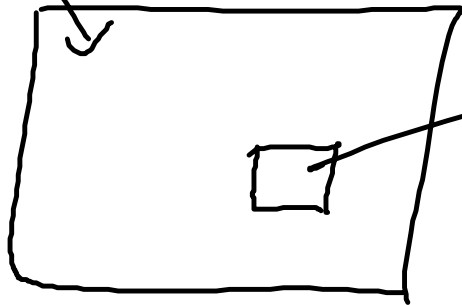


Wkt. Kanon. Ensemble:

T, V, N Konstant

System 2 ("Bad")



System 1: Das interessante System!

Kann Wärme austauschen mit dem Bad

$$\Rightarrow T_1 = T_2$$

Gesamtsystem isoliert

$$S_{HK}(T_1, T_2) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, V, N)}, & E \leq H_1(\Gamma_1) + H_2(\Gamma_2) \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$$\Omega = \frac{1}{h^{3N_1} N_1! h^{3N_2} N_2!} \int d\Gamma_1 \int d\Gamma_2 \quad \begin{matrix} E \leq H_1 + H_2 \\ \leq E + \Delta E \end{matrix}$$

reduzierte Verteilung für das interessierende System 1

$$g(\Gamma_1) = \frac{1}{h^{3N_2} N_2!} \int_{E - H_1(\Gamma_1) \leq H_2(\Gamma_2) \leq E + \Delta E - H_1(\Gamma_1)} d\Gamma_2 S_{HK}(\Gamma_1, \Gamma_2)$$

Ausintegrieren der "irrelevanten" Freiheitsgrade

$$= \frac{\Omega_2(E - H_1(T_1))}{\Omega(E, V, U)}$$

mit $\Omega_2 = \frac{1}{h^{3N_2} N_2!} \int_{E - H_1 \leq H_2 \leq E + \delta E - H_1} d\Gamma_2$

Zentrale Idee:

System 2 (Bad) ist sehr viel größer als System 1

d.h. $N_2 \gg N_1$

$V_2 \gg V_1$

da Energien extensiv!

$\Rightarrow E_2 \gg H_1(T_1)$ für alle denkbaren Mikrozustände in 1

und damit

$E \gg H_1(T_1)$ für alle T_1
 (Summe der Energien der Einzelsysteme)

Wir ~~entwickeln~~ entwickeln

den Logarithmus von $\Omega_2(E - H_1(\Gamma_1))$

um $H_1(\Gamma_1) = 0$

Betrachte Logarithmus, da dessen Taylorentwicklung
schnell konvergiert

Also:

$$\begin{aligned} \ln \Omega_2(E - H_1(\Gamma_1)) \\ \textcircled{*} \approx \ln \Omega_2(E) - \frac{\partial \ln \Omega_2(E - H_1)}{\partial E} \Big|_{H_1=0} \cdot H_1(\Gamma_1) \\ + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln \Omega_2(E - H_1)}{\partial E^2} \Big|_{H_1=0} (H_1(\Gamma_1))^2 + \mathcal{O}(H_1^3) \end{aligned}$$

Term nullter Ordnung:

$$\ln \Omega_2(E) =$$

$$\ln \left(\frac{1}{h^{3N_2} N_2!} \int_{E \leq H_2(\Gamma_2) \leq E + \delta E} d\Gamma_2 \right)$$

$$= \frac{1}{V_B} S_2(E, V_2, N_2) \quad \text{Entropie des Bades!}$$

benutze $S = k_B \ln \Omega$

unabhängig von T_1 !!

Term 1. Ordnung (Koeffizient dazu)

$$\left. \frac{\partial \ln \Omega_2(E - H_1)}{\partial E} \right|_{H_1=0} = \left. V_B^{-1} \frac{\partial S_2(E, H_1)}{\partial E} \right|_{H_1=0}$$

$$= V_B^{-1} \frac{\partial S_2}{\partial E} = \frac{1}{V_B} \frac{1}{T_2}$$

$$= \frac{1}{V_B T} \equiv \beta$$

benutze $T_1 = T_2 = T$
im Gleichgewicht

Koeffizient ist
unabhängig von
Teilchenzahl, Volumen
 \Rightarrow intensiv!

Koeffizient 2. Ordnung

$$\frac{\partial^2 \ln \Omega_2(E=H_1)}{\partial E^2} \Big|_{H_1=0} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\beta}{k_B T} \right) \Big|_{V_2, N_2} \quad \text{benutze } T=T(E)$$

$$= -\frac{1}{(k_B T)^2} k_B \frac{\partial T}{\partial E} \Big|_{V_2, N_2}$$

benutze:

$$\frac{\partial E}{\partial T} \Big|_{V, N} = C_V$$

Wärmekapazität bei konstantem Volumen!

Z.B. ideales Gas
 $E = \frac{3}{2} N k_B T$
 $T = \frac{2}{3} (N k_B)^{-1} E$

Beispiel für eine sogenannte thermodynamische Suszeptibilität

benutze:

$$\frac{\partial T}{\partial E} \Big|_{V, N} = \frac{1}{\frac{\partial E}{\partial T} \Big|_{V, N}}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 \ln \Omega_2(E)}{\partial E^2} = -\frac{1}{\underbrace{k_B T^2}_{\text{intensiv}}} \frac{1}{C_V}$$

beachte:

C_V ist eine extensive Größe! Denn: $C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{N, V}$
Energie ist extensiv ($\sim N$), T ist intensiv

also

$$C_V \sim N \quad || \quad \dots$$

$$\rightarrow \frac{\partial^2 \ln \Omega_2(E)}{\partial E^2} \sim \frac{1}{N}$$

Der Term 2. Ordnung in der Taylorentwickl.
des Logarithmus wird für sehr große Systeme
vernachlässigbar klein!

\Rightarrow Aus (*)

$$\ln \Omega_2(E - H_1(\Gamma_1))$$

$$\approx \underbrace{\ln \Omega_2(E)}_{0.\text{te Ordnung}} - \beta H_1(\Gamma_1) + \cancel{O(\beta H_1^2)}$$

$$-\beta H_1(\Gamma_1) \left[\beta = \frac{1}{k_B T} \right]$$

$$\Rightarrow \Omega_2(E - H_1(\Gamma_1)) \approx \Omega_2(E) e^{-\beta H_1(\Gamma_1)}$$

Einssetzen in Ausdruck für die reduzierte Verteilung des Systems 1

$$\Rightarrow g(\Gamma_1) = \frac{\Omega_2(E, V_2, N_2) e^{-\beta H_1(\Gamma_1)}}{\underbrace{\Omega(E, V, N)}_{\text{Faktor (unabhängig von dem expliziten Mikrozustand } \Gamma_1)}} \underbrace{e^{-\beta H_1(\Gamma_1)}}_{\text{Potenzialenergie}}$$

Definiere nun die kanonische Verteilung

$$g_K(\Gamma) = \frac{1}{Z_K} e^{-\beta H(\Gamma)}$$

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

Bemerkungen:

- Die Abhängigkeit von den Mikrozuständen des jetzt interessierenden Systems \mathcal{S} erfolgt nun noch über den Boltzmannfaktor

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

- Das ^{ursprüngliche} große System ("Bad") geht nun noch über $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ein

- Z_N Normierungskonstante: Kanonische Zustandssumme

Formel für Mittelwert =

$$\langle A \rangle_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma A(\Gamma) \rho(\Gamma)$$

Kanonischer
Ensemble-Mittelwert

II.10 Mittlere Energie, Schwankungen

Im Gegensatz zum mikrokanon. Fall ist die Energie fest nicht mehr variabel!

$$\begin{aligned}\langle E \rangle_N &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma H(\Gamma) \frac{e^{-\beta H(\Gamma)}}{Z_N} \\ &= \frac{1}{Z_N} \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma e^{-\beta H(\Gamma)} \right) \right) \\ &= - \frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N\end{aligned}$$

Kettenregel

$\Rightarrow \langle E \rangle$ kann also direkt aus Z_N berechnet werden
 $Z_N(T, V, N) = Z_N(\beta, V, N)$

Schwankungen der Energie

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle_N = \langle E^2 \rangle_N - \langle E \rangle_N^2$$

$$= \frac{1}{Z_N} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma (H(\Gamma))^2 e^{-\beta H(\Gamma)} - \langle E \rangle_N^2$$

$$= \frac{1}{Z_N} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \left(\frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma e^{-\beta H(\Gamma)} \right) - \langle E \rangle_N^2$$

$$= \frac{1}{Z_N} \frac{\partial^2 Z_N}{\partial \beta^2} - \left(\frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} \right)$$

$$\rightarrow \langle (\Delta E)^2 \rangle_N = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z_N$$

$$= - \frac{\partial \langle E \rangle_N}{\partial \beta}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \Rightarrow \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2}$$

$$= k_B T^2 \frac{\partial \langle E \rangle_N}{\partial T}$$

(**)

D.h., Ableitung der mittleren Energie nach der inversen Temperatur ergibt die 'Kvaranliegen'!

Zusammenhang zur Thermodynamik:

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

Die Thermodynamik "weiß nichts" von Fluktuationen

Anwendung:

Wir können in $\langle \Delta E \rangle_K$ durch E ersetzen

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle_K = \langle E^2 \rangle_K - \langle E \rangle_K^2$$

$\approx k_B T^2 C_V$ gilt für sehr große Systeme!

Die Fluktuationen der Energie

entsprechen also einer thermodyn.

Suszeptibilität, nämlich der Wärmekapazität!

Beispiel für ein sogenanntes Fluktuation-Dissipationstheorem
(statisch)

Folgerungen für die Teilchenzahlabhängigkeiten
von den relativen Schwankungen der Energie?

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle_N = \underbrace{k_B T^2 C_V}_{\text{intensiv}} \sim N \quad \text{extensiv} \quad !!$$

Die Schwankung an sich wird also nicht
für große Systeme!

aber:

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta E)^2 \rangle_N}}{\langle E \rangle_N} = \frac{\sqrt{k_B T^2 C_V}}{\langle E \rangle_N} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Energie ist extensiv

Die relative Schwankung verschwindet
wie $\frac{1}{\sqrt{N}}$ im thermodynamischen Limit!
 $N \rightarrow \infty$