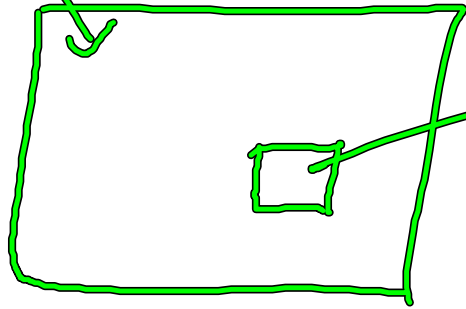


Wk. Kanon. Ensemble:

$T, V, N$  Konst.

System 2 (Bad)



System 1: Das interessante System!

Kann Wärme austauschen mit dem Bad

$$\rightarrow T_1 = T_2$$

Gesamtsystem isoliert

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

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

reduzierte Verteilung für das interessierende System 1

$$g(\Gamma_1) = \frac{1}{h^{3N_2} N_2!} \int d\Gamma_2 S_{HK}(\Gamma_1, \Gamma_2) \quad \begin{matrix} E - H_1(\Gamma_1) \in H_2(\Gamma_2) \subseteq E + \Delta E - H_1(\Gamma_1) \end{matrix}$$

Ausklammern der "relevanten" Freiheitsgrade

$$= \frac{\Omega_2(E - H_1(\Gamma_1))}{\Omega(E, V, U)}$$

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

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!

$\Rightarrow E_2 \gg H_1(\Gamma_1)$  für alle denkbaren Mikrozustände in 1!

und damit

$E \gg H_1(\Gamma_1)$  für alle  $\Gamma_1$   
 (Summe der Energien der Einzelteile)

Wir ~~entwickeln~~ entwickeln

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

um  $H_1(\Gamma_1) \Rightarrow 0$

Betrachte Logarithmus, da dessen Taylorentwicklung  
schnell konvergiert

Also:

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

Term nullter Ordnung:

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

$$\ln \left( \frac{1}{h^{3N/2} N_2!} \int_{E \leq H_2(\Gamma_2) \leq E + \delta E} d\Gamma_2 \right)$$

$$= \frac{1}{V_3} S_2(E, V_2, N_2)$$
 Entropie des Bades!  
 benutzt  $S = k_B \ln \Omega$   
 unabhängig von  $T_1$  !!

Term 1. Ordnung (Koeffizient dazu)

$$\frac{\partial \ln \Omega_2(E - H_1)}{\partial E} \Bigg|_{H_1=0} = \frac{1}{V_3} \frac{\partial S_2(E, H_1)}{\partial E} \Bigg|_{H_1=0}$$

$$= \frac{1}{V_3} \frac{\partial S_2}{\partial E} = \frac{1}{V_3} \frac{1}{T_2}$$

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

benutzt  
 $T_1 = T_2 = T$   
 im Gleichgewicht

Koeffizient ist  
 unabhängig von  
 Teilchenzahl, Volumen  
 $\Rightarrow$  intensiv!

Koeffizient 2. Ordnung

$$\frac{\partial^2 \ln \Omega_2(E=H_1)}{\partial E^2} \Big|_{H=0} = \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{1}{k_B T} \right) \Big|_{V, N} \quad \text{benutze } T=T(E)$$

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

benutze:

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

Wärmekapazität

bei konstantem Volumen!

Beispiel für eine sogenannte thermodynamische Suszeptibilität

ZB ideale G<sub>2</sub>

$E = \frac{3}{2} N k_B T$

$T = \frac{2}{3} \frac{E}{N k_B}$

benutze:

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

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

beachte:

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

also

$$C_V \sim N \quad || \quad \therefore$$

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

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

$\Rightarrow$  Aus (\*)

$$\ln \Omega_2(E - H_1(P_1))$$

$$\approx \underbrace{\ln \Omega_2(E)}_{\text{0te Ordnung}} - \beta H_1(\Gamma_1) + \cancel{\beta H_1^2} + \underbrace{-\beta H_1(\Gamma_1)}_{\left[ \beta = \frac{1}{k_B T} \right]}$$

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

Einsetzen in Ausdruck für die reduzierte Verteilung des Systems 1

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

Definiere nun die kanonische Verteilung

$$g_k(\Gamma) = \frac{1}{z_k} e^{-\beta H(\Gamma)}$$

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

## Bemerkungen:

- Die Abhängigkeit von der Mikroentropie des jetzt betrachteten Systems  $\mathcal{S}$  erfolgt nur noch über den Boltzmannfaktor

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

- Das <sup>ursprüngliche</sup> große System ("Bad") geht nur noch über  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  ein

- $Z_k$  Normierungskonstante: kanonische Zustandssumme

Formel für Mittelwert:

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

kanonische  
Ensemble-Mittelwert



## II.10 Mittlere Energie, Schwankungen

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

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

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

$$= - \frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N$$

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 mittleren Temperatur ergibt die Varianzkovarianz!

Zusammenhang zur Thermodynamik:

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

Die Thermodynamik "weiß nichts" von Fluktuationen

Anwendung:

Wir können in  $\textcircled{***}$   $\langle E \rangle_k$  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 ein  
große Systeme!

Die Fluktuationen der Energie  
entsprechen also einer thermody.

Suszeptibilität, nämlich der Wärmekapazität!

Beispiel für ein separates Fluktuation-Dissipationstheorem  
(siehe)

Folgerungen für die Teilchenzahlabhängigkeit  
von den relativen Schwankungen der Energie?

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

Die Schwankung an sich wird also nicht  
für große Systeme!

also:

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

extensiv ist extensiv

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