Energie und Fluktuationen im kanonischen Ensemble

Bem: Im Gegensatz zu dem mikrokanonischen Ensemble, ist die Energie im kanonischen Ensemble nicht konstant!

Totale Energie:

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

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

$$= - \frac{1}{Z_c} \frac{\partial Z_c}{\partial \beta}$$

$$\langle E \rangle_c = \underline{\underline{- \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_c}}$$

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

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

$$\Rightarrow \langle E_c \rangle = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_c = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(-(k_B T)^{-1} F\right)$$

$$\left\lceil F = -\beta \ln Z_c \right\rfloor$$

$$= k_B T^2 \left(-\left(-\frac{1}{k_B T^2}\right) F - (k_B T)^{-1} \frac{\partial F}{\partial T} \right)$$

$$= F - T \cdot \left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{V,N}$$

$$F(T, V, N) = E - TS$$

$$dF = \frac{\partial F}{\partial T} dT + \frac{\partial F}{\partial V} dV + \frac{\partial F}{\partial N} dN = d(E - TS)$$

$$= \underbrace{dE}_{} - dTS - TdS$$

$$= \overbrace{\cancel{TdS} - pdV + \mu dN}$$

$$- SdT - \cancel{TdS}$$

$$= -SdT - pdV + \mu dN$$

<u>Bem</u>: $f(a,b)$

$\Rightarrow df = \frac{\partial f}{\partial a} da + \frac{\partial f}{\partial b} db$

$$\Rightarrow \langle E_c \rangle = F - T \underbrace{\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{N,V}}_{S}$$

| Konsistent mit der makroskop. Thermodynamik! |

Speziell:

Kinetische Energie

$$H_{kin} = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{\alpha=1}^{3} \frac{p_{i,\alpha}^2}{2m}$$

$$= \sum_i \sum_\alpha \frac{1}{2} p_{i,\alpha} \cdot \frac{\partial H_{kin}}{\partial p_{i\alpha}}$$

Jetzt:
$$\left\langle p_{i,\alpha} \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}} \right\rangle_c = \frac{1}{h^{3N} N!} \frac{1}{Z_c} \int d\Gamma \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}} p_{i\alpha} e^{-\beta H(\Gamma)}$$

$$= \frac{1}{h^{3N} N!} \frac{1}{Z_c} \int d\Gamma\, p_{i,\alpha} (-\beta^{-1}) \frac{\partial}{\partial p_{i,\alpha}} e^{-\beta H(\Gamma)}$$

$$= \frac{1}{h^{3N} N!} \frac{1}{Z_c} \left(\underbrace{\left[-\beta^{-1} p_{i\alpha} e^{-\beta H} \right]}_{\xrightarrow{p_{i,\alpha} \to \pm\infty} 0} + \beta^{-1} \int d\Gamma\, e^{-\beta H} \right)$$

$$\Rightarrow \left\langle p_{i,\alpha} \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}} \right\rangle = \frac{k_B T}{h^{3N} N!} \frac{1}{Z_c} \int d\Gamma\, e^{-\beta H}$$

$$= k_B T$$

$$\langle H_{kin} \rangle = \sum_{i=1}^{N} \sum_{\alpha=1}^{3} \frac{1}{2} \langle p_{i,\alpha} \frac{\partial H}{\partial p_{i\alpha}} \rangle$$

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

Allgemein:

Jeder Freiheitsgrad, der im Hamiltonian quadratisch beiträgt, liefert einen Beitrag von $\underline{\frac{1}{2} k_B T}$ zur Gesamtenergie!

Fluktuationen der Gesamtenergie

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle_c = \langle (E - \langle E_c \rangle)^2 \rangle$$

$$= \langle E^2 \rangle_c - (\langle E \rangle_c)^2$$

$$= \frac{1}{Z_c h^{3N} N!} \int d\Gamma \, H(\Gamma)^2 e^{-\beta H(\Gamma)} - \underbrace{(\langle E \rangle)^2}_{\frac{1}{Z_c} \frac{\partial Z_c}{\partial \beta}}$$

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

$$= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z_c} \frac{\partial Z_c}{\partial \beta} \right) = \underline{\underline{-\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle_c}} \;!!$$

Bem: $\frac{\partial E}{\partial \beta} = -k_B T^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$

Aus d. makroskop. Thermodyn:

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

$$\boxed{\langle (\Delta E)^2 \rangle_c = k_B T^2 C_V}$$

Fluktuationen der Gesamtenergie liefern die Wärmekapazität!

Das ist ein Beispiel für ein Fluktuations-Dissipations-Theorem!

Wichtig:

$$(\Delta E)^2 = (E - \langle E \rangle)^2 \quad \text{positiv!}$$

$$\Rightarrow C_V > 0$$

(Stabilitäts Bedingung!)

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta E)^2 \rangle}}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{k_B T^2 C_V}}{\langle E \rangle} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow[N \to \infty]{} 0$$

$\langle E \rangle$: ist extensiv, i.e. $\langle E \rangle \sim N$

$$\Rightarrow C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \sim N \quad \text{(da } T \text{ intensiv ist!)}$$

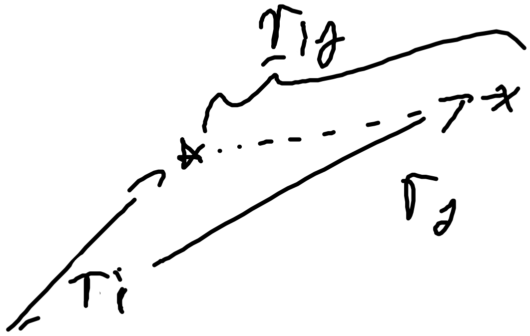
$\Rightarrow$ Relative Fluktuationen ~~er~~ sind in großen Systemen extrem klein!

Ausnahme: Phasenübergang 2. Ordnung.

Kanonische Zustandssumme eines klassischen Fluids

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

$$H(\Gamma) = \sum_i \frac{\underline{p}_i^2}{2m} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j \neq i} u(r_{ij})}_{H^{ex}(\{q\})}$$



$$\underline{r}_{ij} = \underline{r}_i - \underline{r}_j$$

$$r_{ij} = |\underline{r}_{ij}|$$

$$\Rightarrow Z_c = \frac{1}{h^{3N} N!} \times \int d\underline{p}_1 \ldots d\underline{p}_N \, e^{-\beta \sum_{i=1}^{N} \frac{\underline{p}_i^2}{2m}}$$

$$\times \int d\underline{q}_1 \ldots d\underline{q}_N \, e^{-\beta H^{ex}}$$

Der erste Faktor ist ein Produkt von Gauss-Integralen, welches man analytisch lösen kann!

$$\Rightarrow Z_c = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \underbrace{\int dq_1 \ldots dq_N \, e^{-\beta H^{pot}}}_{\text{„configurational integral"}}$$

$$\lambda := \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

„thermische de-Broglie Wellenlänge"

Begründung für die klassische Behandlung?

Voraussetzungen:

mittlere Teilchenabstand $\gg$ räumliche Ausdehnung des Wellenpakets eines QM-Teilchens

$V^{1/3} \sim \rho^{1/3}$

N const, $\rho = \frac{N}{V}$

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

$$= \frac{h}{\sqrt{3 m k_B T}}$$

$$\rho^{-1/3} \gg \lambda = \frac{h}{\sqrt{3 m k_B T}}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\rho \lambda^3 \ll 1}$$

→ Nicht zu große Dichten!

→ Nicht zu kleine Temperaturen und Massen!

- - - - - - - - - - - - - - - - -