

Energie und Fluktuationen im kanonischen Ensemble

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

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

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

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

$$\Gamma F = -\beta \ln Z_c$$

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

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

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

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

$$= dE - dTS - TdS$$

$$= \underbrace{dE - p dV + \mu dN}_{\cancel{TS} - SdT - TdS}$$

$$= -SdT - p dV + \mu dN$$

Bem: $f(a, b)$

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

$$\Rightarrow \langle E_c \rangle = \bar{F} - T \frac{\partial F}{\partial T} \Big|_{V, N}$$

| Konsistent mit der makroskop. |
| Thermodynamik! |

Spezial:

Kinische Energie

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

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

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

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

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

$$\Rightarrow \left\langle p_{i,\alpha} \frac{\partial H}{\partial p_{i,\alpha}} \right\rangle = \frac{2,3 T}{h^{3N} N! Z_c} \int d\Gamma e^{-\beta H}$$

$$= k_B T$$

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

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

Allgemein:

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

Fluktuationen der Gesamtenergie

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

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

$$= \frac{1}{Z_c \hbar^{3N} N!} \int d\Gamma H(\Gamma)^2 e^{-\beta H(\Gamma)} - \left(\frac{1}{Z_c} \frac{\partial Z_c}{\partial \beta} \right)^2$$

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

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

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

Aus d. makroskop. Thermodyn:

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

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

Fluktuationen der Gesamtenergie liefern die Wärmekapazität!

Das ist ein Beispiel für ein

Fluktuation - Dissipation - Theorem!

Wichtig:

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

$$\Rightarrow C_V > 0$$

(Stabilitäts Bedingung!)

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

$$\xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$$

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

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

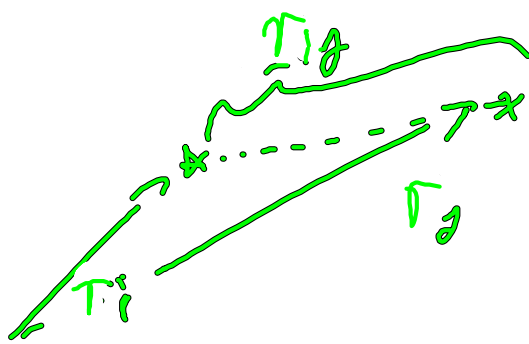
\Rightarrow Relative Fluktuationen existieren
in großen Systemen extensiv!

Ausnahme: Phasenübergang 2. Ordnung.

Kanonische Zustandssumme eines klassischen Fluids

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

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



$$r_{ij} = r_i - r_j$$

$$r_{ij} = |r_{ij}|$$

$$\Rightarrow Z_c = \frac{1}{h^{3N} N!} \int dp_1 \dots dp_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}} \\ \times \int dq_1 \dots dq_N e^{-\beta H^{pot}}$$

Der erste Faktor ist ein Produkt von
Gamm-Integralen, welche man analytisch
lösen kann!

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

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

"thermische de-Broglie
Wellenlänge"

Begründung für die klassische Behandlung?

Voraussetzungen:

mittlere Teilchen-
abster

>>

räumliche Ausdehnung
des Wellenpakets
eines QM-Teilchens

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

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

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

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

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

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

→ Nicht zu große Dichte!

→ Nicht zu hohe Temperatur und Masse!

