

## Schwankungen (kanonisch):

In kanonischen Ensemble sind Teilchenzahl und Volumen fest vorgegeben, ebenso die innere Energie.

Nicht fest vorgegeben ist jedoch die Temperatur des Systems, da Wärmeaustausch mit Bad erlaubt.

Die innere Energie ist der Erwartungswert der Energie des Systems:

$$U = \langle E \rangle = \sum_n w_n E_n = \text{Tr } \hat{H} = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad \text{, siehe erzeugende Funktionen in kan. Ensemble}$$

Was passiert mit  $U$ , wenn man "an der Temperatur wackelt"  $\rightarrow$  schwankt  
 $\rightarrow$  einfacher, aber äquivalent: was passiert, wenn man an  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  wackelt

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial U}{\partial \beta} \right|_{V,N} &= \left. \frac{\partial}{\partial \beta} \left( - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \right|_{V,N} = - \frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 - \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \bigg|_{V,N} = - \langle E \rangle^2 - \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \left( \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \right) = - \langle E \rangle^2 - \langle E^2 \rangle \\ &= - \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{V,N} = - \text{Var } E \end{aligned}$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial \beta} \right|_{V,N} = \frac{\partial T}{\partial \beta} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V,N} \stackrel{T = \frac{1}{k_B \beta}}{=} - \frac{1}{k_B} \frac{1}{\beta^2} C_V = - k_B T^2 C_V$$

$$\text{Var } E = k_B T^2 C_V$$

da  $k_B = \text{const.}$ ,  $T$ -extensive Größe,  $C_V$  extensiv ( $\propto N$ )  
 gilt:

$$\text{Var } E = \sigma_E^2 \propto N \Rightarrow \frac{\sigma_E}{\langle E \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Da außerdem  $U$  extensiv,  $U \propto N$  gilt in Mittel

$$\frac{\sigma_E}{\langle E \rangle} \propto \frac{\sqrt{C_V}}{U} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0 \quad (N \rightarrow \infty) \text{ , also im thermodynamischen Limes } \rightarrow$$

Im thermodynamischen Limes ~~verschwindet~~ <sup>verschwindet</sup> also der relative Fehler, den man durch Betrachtung des kanonischen Ensembles im Vgl. zum mikrokanonischen Ensemble macht.

Dann sind mikrokanonisches und kanonisches Ensemble äquivalent!