allgemeines zur kanonischen Verteilung:

1) Γ diskret $\leadsto$ $\rho_T(x_i)$ = Wkt, dass System im Zustand x_i

= "Besetzungswkt des Zustands x_i"

2)
$$\frac{\rho_T(x_i)}{\rho_T(x_j)} = \frac{e^{-H(x_i)/kT}/Z(T)}{e^{-H(x_j)/kT}/Z(T)} = \frac{e^{-H(x_i)/kT}}{e^{-H(x_j)/kT}}$$

3) kan. Verteilung auch für mikroskopische Systeme; sofern W.W. mit Wärmebad vernachlässigbar.

4) "inverse Temperatur": β, def. durch

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

für kan. Verteilung zweckmäßiger:

$$\boxed{\begin{aligned} Z(T) &\equiv Z(\beta) = \int d\Gamma\, e^{-\beta H(x)} \\ \rho_T(x) &\equiv \rho_\beta(x) = \frac{e^{-\beta H(x)}}{Z(\beta)} \end{aligned}}$$

5) mittlere Energie: einfache Berechnung mittels

$$\boxed{\langle E \rangle_\beta = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta)}$$

denn: $\langle E \rangle_\beta = \int d\Gamma\, H(x)\, \rho_\beta(x) = \frac{1}{Z(\beta)} \int d\Gamma\, H(x)\, e^{-\beta H(x)}$

$$= -\frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial}{\partial \beta} \int d\Gamma\, e^{-\beta H(x)} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta)$$

Beispiele

1) Ideales Gas: mittlere Energie eines Teilchens bei Temperatur T?

Teilchen ist im therm.-dyn. Gleichgewicht mit restlichen $N-1$ Teilchen!

$$x = (\vec{r}, \vec{p}) \in G \times \mathbb{R}^3 \,, \qquad |G| = \int d^3\vec{r} = V$$

$$H_1(x) = |\vec{p}|^2/2m = \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2)$$

$$\to Z(\beta) = \int_G d^3\vec{r} \int_{\mathbb{R}^3} d^3p \; e^{-\beta H_1(x)}$$

$$= V \cdot \int dp_1 \, e^{-\beta p_1^2/2m} \int dp_2 \, e^{-\beta p_2^2/2m} \int dp_3 \cdots$$

$$= V \Big(\underbrace{\int dp \, e^{-\beta p^2/2m}}_{\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}} \Big)^3 = V \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}$$

$$\to \langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta) = -\frac{\partial}{\partial \beta}\left(-\frac{3}{2}\ln\beta\right) = \frac{3}{2\beta}$$

$$= \underline{\underline{\frac{3}{2} k_B T}} \,. \quad \checkmark$$

2) harmonischer Oszillator der Frequenz ω, quantenmechanisch:

Zustände $|\varphi_n\rangle$, $n = 0, 1, 2, \ldots$ mit

Energien $E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$

wir verschieben Energieskala um $\hbar\omega/2$,

$$\to \quad E_n = \hbar\omega \cdot n$$

dann

$$Z(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n}$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\beta\hbar\omega}\right)^n = \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right)^{-1}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} q^n = \frac{1}{1-q}$$

$$\rightarrow \quad \langle E \rangle = \frac{\hbar\omega\, e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}, \quad \text{d.h.}$$

$$\boxed{\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}} \qquad (*)$$

für hohe Temperatur, $k_B T \gg \hbar\omega$:

$$\rightarrow \beta\hbar\omega \ll 1 \quad \rightarrow \quad e^{\beta\hbar\omega} \approx 1 + \beta\hbar\omega$$

$$\rightarrow \boxed{\langle E \rangle = \frac{1}{\beta} = k_B T} \quad \hat{=} \text{ klass. Verhalten}$$

für tiefe Temperaturen, $k_B T \ll \hbar\omega$:

$$\rightarrow \beta\hbar\omega \gg 1 \quad \rightarrow \quad e^{\beta\hbar\omega} - 1 \approx e^{\beta\hbar\omega}$$

$$\rightarrow \boxed{\langle E \rangle = \hbar\omega\, e^{-\beta\hbar\omega}}$$

3) Hohlraumstrahlung = el.-mag. Strahlung im therm.-dyn. Gleichgewicht.

Eigenmode der Frequenz ω der el.-mag. Strahlung

$\hat{=}$ harm. Oszillator der Frequenz ω,

trägt nach (*) bei Temperatur T im Mittel die Energie

$$E_\omega = \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1};$$

was im wesentlichen schon die Plancksche Strahlungsformel ist:

$$\rho_T(\nu) = \underbrace{\frac{8\pi}{c^3}\,\nu^2}\;\underbrace{\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}}_{(*)}$$

durch Abzählung der Eigenmoden mit Frequenz ν