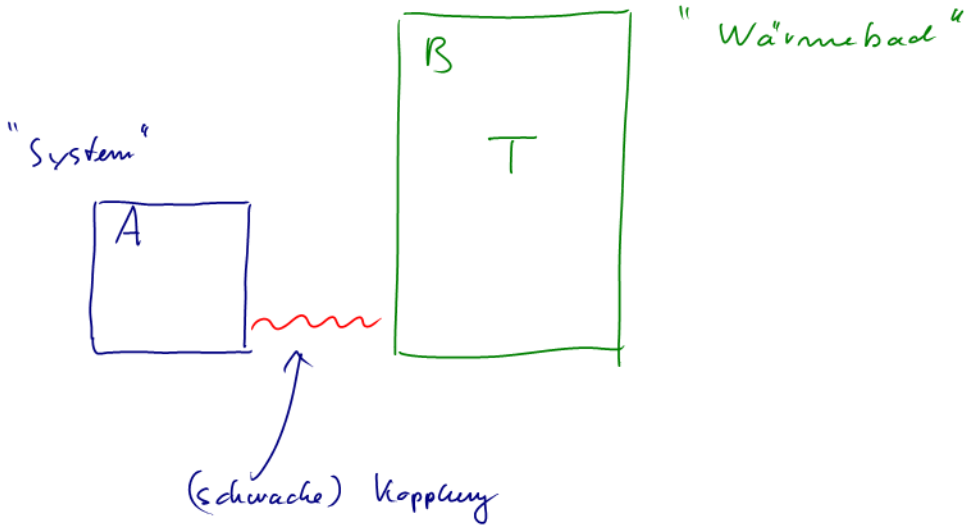
Kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilung (Boltzmann-verteilung)

beschreibt Gleichgewicht eines System bei gegebener Temperatur T:



System A sei im Gleichgewicht mit beliebig großem Wärmebad B der Temperatur T

klass. Beschreibung:

$$A: \quad \Gamma_A, \quad H_A(x)$$

$$B: \quad \Gamma_B, \quad H_B(y)$$

$$AB: \quad \Gamma_A \times \Gamma_B, \quad H(x,y) = H_A(x) + H_B(y) + \cancel{H_{int}}$$

sei vernachlässigbar klein!

AB im Gleichgewicht im Zustand (x,y) mit mikrokanonischer Wkt

$$\rho_{AB}(x,y) = \frac{1}{Z(E)} \delta(H(x,y) - E), \qquad (*)$$

wobei E die konst. Gesamtenergie von A und B.

Mit welcher Wkt. $p(x_0)$ liegt A im Zustand $x_0 \in \Gamma_A$ vor?

$$\underline{\underline{p(x_0)}} \overset{!}{=} \int_{\Gamma_B} dy\; p(x_0, y) \overset{(*)}{=} \frac{1}{Z(E)} \int_{\Gamma_B} dy\; \delta(H(x_0,y) - E)$$

$$= \frac{1}{Z(E)} \int_{\Gamma_B} dy\; \delta(H_A(x_0) + H_B(y) - E)$$

$$= \frac{1}{Z(E)} \underbrace{\int_{\Gamma_B} dy\; \delta\big(H_B(y) - (E - H_A(x_0))\big)}_{\overset{!}{=}\; Z_B(E - H_A(x_0))} = \underline{\underline{\frac{Z_B(E - H_A(x_0))}{Z(E)}}}$$

wegen $S_B(E_B) \equiv k \ln Z_B(E_B)$ ist $Z_B(E_B) = e^{S_B(E_B)/k}$,

somit
$$p(x_0) = \frac{1}{Z(E)} \exp\big(S_B(E - H_A(x_0))/k \big);$$

da $H_A(x_0) \ll E$ entwickeln wir

$$S_B(E - H_A(x_0)) = S_B(E) - \underbrace{\boxed{\frac{\partial S_B(E)}{\partial E}}}_{\overset{!}{=}\; \frac{1}{T}} H_A(x_0) + \cancel{\frac{1}{2}\frac{\partial^2 S_B}{\partial E^2} H_A^2(x_0)}$$

$$\rightarrow \boxed{p(x_0) = \frac{e^{S_B(E)/k}}{Z(E)}\; e^{-H_A(x_0)/kT}}$$

bestimmt durch $\int_{\Gamma_A} dx\; p(x) \overset{!}{=} 1$

→ <u>kanonische Verteilung</u> (eines System mit Phasenraum Γ, Hamiltonfkt $H(x)$) bei <u>Temperatur T</u> :

- $$\rho(x) = \frac{1}{Z(T)} e^{-H(x)/kT}$$

- <u>kanonische Zustandssumme</u>

$$Z(T) = \int_\Gamma dx \; e^{-H(x)/kT}$$

→ <u>kanonischer Erwartungswert</u> einer Größe A :

$$\langle A \rangle_T = \int_\Gamma dx \, \rho(x) A(x) = \frac{1}{Z(T)} \int_\Gamma dx \, A(x) \, e^{-H(x)/kT}$$

Falls Phasenraum <u>diskret</u> : $\Gamma = \{ x_1, x_2, \dots \}$

$(\hat{=} \{ |\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, \dots \})$

mit Energien $E_1, E_2, \dots$:

- $$\rho_i = \frac{1}{Z(T)} e^{-E_i/kT}$$

- $$Z(T) = \sum_i e^{-E_i/kT}$$

- $$\langle A \rangle_T = \sum_i A_i \rho_i = \frac{1}{Z(T)} \sum_i A_i \, e^{-E_i/kT}$$

Beispiel: Magnetisierung eines Spins:

$$B\hat{z}\uparrow \qquad \uparrow\ \downarrow\ \downarrow\ \uparrow\ \cdots\cdots\ \underset{l}{\uparrow}\ \cdots\cdots\ \downarrow$$

$s_l = \pm 1$, $\quad E_\pm = \pm \mu_0 B$

$$\to \quad \langle m \rangle_T = \sum_{s_l = \pm 1} s_l \, \frac{e^{-\mu_0 B s_l}}{Z(T)}$$

$$= \frac{1}{e^{\mu_0 B / kT} + e^{-\mu_0 B / kT}} \cdot \left(- e^{\mu_0 B / kT} + e^{-\mu_0 B / kT} \right)$$

$$= - \tanh\left(\frac{\mu_0 B}{kT} \right)$$ (genau wie oben!)

Inverse Temperatur, mittlere Energie

$$\beta := \frac{1}{kT}$$

$$\to \quad Z(T) \equiv Z(\beta) = \int_\Gamma dx \, e^{-\beta H(x)}$$

$$\to \quad \rho(x) = \frac{e^{-\beta H(x)}}{Z(\beta)}$$

$$\to \quad E \equiv \langle E \rangle = \frac{1}{Z(\beta)} \int_\Gamma dx \, H(x) \, e^{-\beta H(x)}$$

$-\partial/\partial\beta$

$$= - \frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial}{\partial \beta} \underbrace{\int_\Gamma dx \, e^{-\beta H(x)}}_{= Z(\beta)\ !}$$

wegen $\quad \frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial Z(\beta)}{\partial \beta} \overset{!}{=} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta) \quad$ also

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

<u>Beispiel</u>: mittlere Energie eines <u>Gasteilchens</u> bei Temp. T:

$H(\vec{q},\vec{p}) = |\vec{p}|^2/2m \,, \quad \vec{q} \in G \,, \quad \mathrm{Vol}(G) = V$

$$\rightarrow \quad Z(\beta) = \int_{\Gamma} d^3\vec{q}\, d^3\vec{p}\; e^{-\beta |\vec{p}|^2/2m} = V \Big(\underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dp\; e^{-\beta p^2/2m}}_{= \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}} \Big)^3$$

$$= V \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}$$

$$\rightarrow \quad \boxed{E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(V \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right) = +\frac{3}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} kT}$$

(genau wie zuvor!)