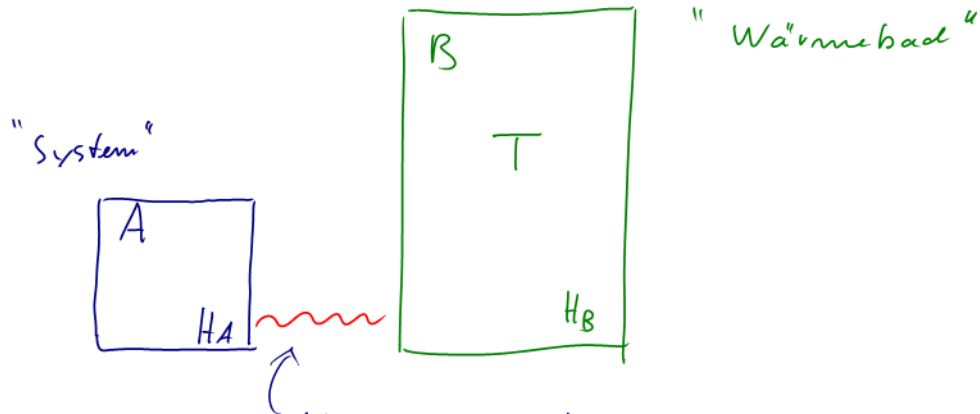


Kanonische Verteilung (alt.: kanonisches Ensemble, Boltzmann- verteilung)

- beschreibt thermodynamisches Gleichgewicht eines Systems bei gegebener Temperatur
- wesentlich einfacher in der Anwendung als mikrokanonische Verteilung
- meistverwendete Verteilung in der Physik
- theoretische Grundlage: mikrokan. Verteilung !

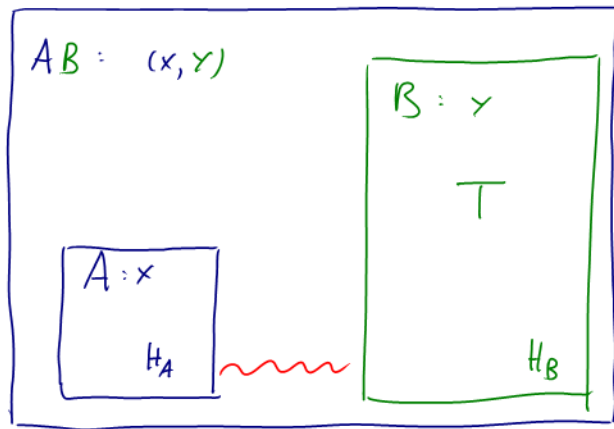
System A ("System") befindet sich im Gleichgewicht mit
sehr großem System B ("Wärmebad") der Temperatur T :



thermische Kopplung $\rightarrow$ A und B im Gleichgewicht
 $\rightarrow T_A \stackrel{!}{=} T_B = T$

Mit welcher Wkt. $p(x)$ liegt System A im Mikrozustand x vor?

$$\rightarrow \langle A \rangle_T = \int_{\Gamma_A} dx \, A(x) p(x)$$



$$A : T_A, H_A(x)$$

$$B : T_B, H_B(y)$$

$$AB : T_A \times T_B,$$

$$H(x, y) = H_A(x) + H_B(y) + \cancel{H_{int}}$$

↗ vernachlässigbar!

AB im Gleichgewicht bei konstanter Gesamtenergie $E = E_A + E_B$

→ mikrokan. Wktsdichte: $n_{AB}(x, y) = \frac{1}{Z(E)} \delta(H(x, y) - E)$ ✓

→ $n_A(x) = \int_{T_B} dy n_{AB}(x, y) = \textcircled{?}$

$$\begin{aligned}
 n_A(x) &= \int_{\Gamma_B} d\gamma \, n_{AB}(x, \gamma) = \frac{1}{Z(E)} \int_{\Gamma_B} d\gamma \, \delta(\underbrace{H(x, \gamma)}_{H_A(x) + H_B(\gamma)} - E) \\
 &= \frac{1}{Z(E)} \int_{\Gamma_B} d\gamma \, \delta(H_B(\gamma) - (E - H_A(x))) = \frac{Z_B(E - H_A(x))}{Z(E)} \quad \text{✓}
 \end{aligned}$$

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

$$\rightarrow n_A(x) = \frac{1}{Z(E)} \exp\left(S_B(E - H_A(x)) / k \right), \quad (1)$$

da $H_A(x) \ll E$ entwickeln wir: $\Gamma = \frac{1}{T}$!

$$S_B(E - H_A(x)) = S_B(E) - \boxed{\frac{\partial S_B(E)}{\partial E}} H_A(x) + \cancel{\frac{1}{2} \frac{\partial^2 S_B}{\partial E^2} H_A^2(x)} + \dots$$

$$\text{d.h. } S_B(E - H_A(x)) = S_B(E) - \frac{1}{T} H_A(x) \quad (\text{solange "B"} \gg \text{"A"})$$

eingesetzt in (1) ergibt:

$$\underline{n_A(x)} = \frac{Z_B(E)}{Z(E)} e^{-H_A(x)/kT} \quad !$$

← unabhängig von x → durch Normierung bestimmt: $\int_{\Gamma_x} dx \, n_A(x) = 1$

→ kanonische Verteilung

Ein System im thermodyn. Gleichgewicht der Temperatur T befindet sich mit kanonischer Wahrscheinlichkeit

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

im Mikrozustand x ; $Z(T)$ ist die kanonische Zustandssumme, gegeben durch

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

→ kanonischer Erwartungswert einer Größe A :

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

im Falle diskreter Mikrozustände $x_0, x_1, x_2, \dots$ mit Energien $E_0, E_1, \dots$
($\hat{=}$ Energieeigenzustände $|\varphi_0\rangle, |\varphi_1\rangle, \dots$ mit Eigenenergien $E_0, E_1, \dots$) :

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

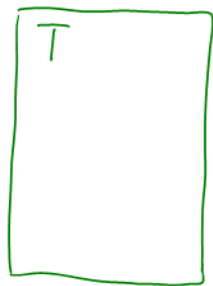
$$Z(T) = \sum_i e^{-E_i/kT}$$

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

Bemerkung: obige Herleitung der kanonischen Wtdichte $p(x)$ macht keinerlei Annahmen über die Größe des Systems A !
(wohl aber über die Größe des Wärmebads (System B): dieses muss makroskopisch und groß im Vergleich zu A sein.)

→ kanonische Wtdichte $p(x)$ gilt auch für ein mikro-skopisches System in thermischen Kontakt mit Wärmebad der Temperatur T , - solange die Kopplung hinreichend schwach ist!

Bsp.:



← einzelner Spin: $S = \pm 1 \rightarrow p(\pm 1) = \dots$

S. 4.

inverse Temperatur $\beta = \frac{1}{kT}$ für kanonische Verteilung oft zweckmäßig:

$$p(x) = \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta H(x)}$$
$$Z(\beta) = \int_{\Gamma} dx e^{-\beta H(x)}$$

$$(\text{bzw. } p_i = \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta E_i})$$

$$(\text{bzw. } Z(\beta) = \sum_i e^{-\beta E_i})$$

→ praktische Formel für kanon. Erwartungswert der Energie:

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

⌈ vgl. mit:

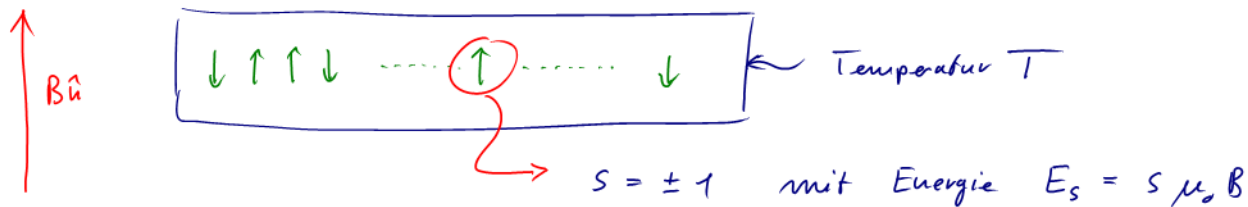
$$\beta = \frac{\partial}{\partial E} \ln Z(E)$$

↗ mikrokanonisch!

⌈ denn

$$- \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta) = - \frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial}{\partial \beta} Z(\beta) = - \frac{1}{Z(\beta)} \underbrace{\frac{\partial}{\partial \beta}}_{\substack{\text{Leibniz} \\ \text{diff.}}} \int_{\Gamma} dx e^{-\beta H(x)} = \frac{1}{Z(\beta)} \int_{\Gamma} dx H(x) e^{-\beta H(x)} = \langle H \rangle_T$$

Beispiel 1: Magnetisierung eines Spins im Paramagneten der Temp. T
 $Z \stackrel{!}{=} \text{Magnetisierung per Spin:}$



$$\rightarrow Z(\beta) = e^{-\beta E_{+1}} + e^{-\beta E_{-1}} = e^{-\beta \mu_0 B} + e^{+\beta \mu_0 B}$$

$$n_+ \equiv n(+1) = \frac{e^{-\beta E_{+1}}}{Z(\beta)} = \frac{e^{-\beta \mu_0 B}}{Z(\beta)}$$

$$n_- \equiv n(-1) = \frac{e^{-\beta E_{-1}}}{Z(\beta)} = \frac{e^{+\beta \mu_0 B}}{Z(\beta)}$$

$$\rightarrow \langle m \rangle_T = \sum_{S=\pm 1} S n(S) = \frac{e^{-\beta \mu_0 B} - e^{+\beta \mu_0 B}}{e^{-\beta \mu_0 B} + e^{+\beta \mu_0 B}} = - \tanh \left(\underbrace{\beta \mu_0 B}_{\parallel \frac{\mu_0 B}{kT}} \right)$$

also wie zuvor:

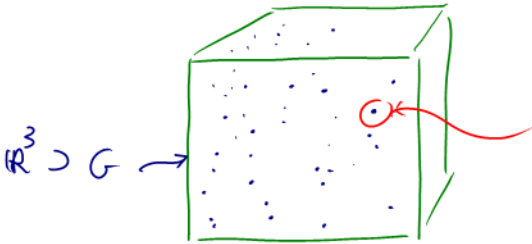
$$\langle m \rangle_T = - \tanh \left(\frac{\mu_0 B}{kT} \right)$$

↑ mittels mikrokanonischen Verf.

$\frac{\mu_0 B}{kT}$!

Beispiel 2: Energie eines Teilchens eines idealen Gases der Temp. T

$Z \stackrel{!}{=} \text{Energie per Teilchen}$



$$x = (\vec{r}, \vec{p}) \in G \times \mathbb{R}^3 \equiv T_1$$

$$H(x) = |\vec{p}|^2 / 2m$$

$$\text{Vol}(G) = \int_G d^3r = V$$

→ kanon. Zust. summe: $Z(\beta) = \int_{T_1} dx e^{-\beta H(x)} = \underbrace{\int_G d^3r}_{=V} \int_{\mathbb{R}^3} d^3p e^{-\beta |\vec{p}|^2 / 2m}$;

„Impulsintegral“: $\int_{\mathbb{R}^3} d^3p e^{-\beta |\vec{p}|^2 / 2m} = \int_{\mathbb{R}} dp_x \int_{\mathbb{R}} dp_y \int_{\mathbb{R}} dp_z e^{-\frac{\beta}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}$

$$= \int_{\mathbb{R}} dp_x e^{-\frac{\beta}{2m} p_x^2} \int_{\mathbb{R}} dp_y e^{-\frac{\beta}{2m} p_y^2} \int_{\mathbb{R}} dp_z e^{-\frac{\beta}{2m} p_z^2} = \left(\underbrace{\int_{\mathbb{R}} dp e^{-\frac{\beta}{2m} p^2}}_{\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}} \right)^3 = \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2}$$

folglich $Z(\beta) = V \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2} \rightarrow \ln Z(\beta) = -\frac{3}{2} \ln \beta + c$

$\rightarrow \boxed{\langle E \rangle_T \stackrel{!}{=} -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta) = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} kT \quad !}$

↑
"praktische Formel"

in Übereinstimmung mit mikrokanonischen Ergebnis ✓