1.3 Verallgemeinerte kanonische Verteilung

Motivation: Makroskop. thermodyn. Zustand ist gegeben durch Mittelwerte $\langle M(x) \rangle$ von Mikroobservablen $M(x)$, interpretiert als Zufallsvariablen. Rückschlüsse von $\langle M(x) \rangle$ auf die Wahrscheinlichkeitsverteilung $\varrho(x)$?

Methode: vorurteilsfreie Schätzung (Jaynes 1957)
(unbiased guess; Prinzip des maximalen Nichtwissens)

→ Verallgemeinerung des Laplace'schen Prinzips vom unzureichenden Grund
(Minimum der Shannon-Info. $I(\varrho)$
= Maximum des Nichtwissens $S(\varrho)$
liefert Gleichverteilung)

Jetzt: Zusätzlich zur Normierung von P_i sind Mittelwerte von n Zufallsvariablen M_i^ν $(\nu = 1, \dots, n)$ gegeben:

$$\langle M^\nu \rangle = \sum_{i=1}^{N} P_i M_i^\nu \qquad \nu = 1, 2, \dots, n$$
$$(n \ll N)$$

Annahme: Jedes Elementarereignis A_i hat gleiche <u>a-priori</u>-Wahrscheinlichkeit

d.h. <u>ohne</u> zus. Kenntnis $\langle M^\nu \rangle$ gilt Gleichverteilung über den A_i.

Informationstheoret. Prinzip (Jaynes, 1922–1998):

Suche die Wahrscheinl. verteilung, die unter Erfüllung aller bekannten Angaben als Nebenbed. die minimale Information enthält.

Also: $I(P) = \sum_{i=1}^{N} P_i \ln P_i \overset{!}{=} \text{Minimum}$

Nebenbed.: $\sum_{i=1}^{N} P_i = 1$

$$\langle M^\nu \rangle = \sum_{i=1}^{N} P_i M_i^\nu \qquad (\nu = 1, \ldots, m)$$

Variation: $\delta I = \sum_{i=1}^{N} \left(\ln P_i + \frac{P_i}{P_i} \right) \delta P_i = \sum (\ln P_i + 1) \delta P_i$

$\sum_i \delta P_i = 0$ Lagrange-Mult. $\lambda = -(\psi + 1)$ 1

$\sum_i M_i^\nu \delta P_i = 0$ "   " λ_ν m

$\Rightarrow \sum_i (\ln P_i - \psi + \underbrace{\lambda_\nu M_i^\nu}) \delta P_i \overset{!}{=} 0$

Summationskonv. über ν!

$N-m-1$ der δP_i's unabh.

$$\Rightarrow \boxed{P_i = \exp(\psi - \lambda_\nu M_i^\nu)}$$

verallgemeinerte kanon. Verteilung

Die Lagrange-Multiplikatoren ψ, λ_ν sind durch die $m+1$ Nebenbed. eindeutig bestimmt.

Kontinuierliche Ereignismenge

$$I(\rho) = \int d^dx\, \rho(x) \ln \rho(x) \overset{!}{=} \text{Minimum}$$

unter den Nebenbed. $\int d^dx\, \rho(x) = 1$

$$\int d^dx\, \rho(x) M^\nu(x) = \langle M^\nu \rangle$$

$(\nu = 1, \dots, m)$

Funktionalvariation $\delta\rho(x)$:

$$\delta I = \int d^dx\, (\ln\rho + 1)\, \delta\rho$$

$$\int d^dx\, \delta\rho = 0$$

$$\int d^dx\, M^\nu(x)\, \delta\rho = 0$$

$$\Rightarrow \int d^dx\, (\ln\rho - \psi + \lambda_\nu M^\nu)\, \delta\rho \overset{!}{=} 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\rho(x) = \exp(\psi - \lambda_\nu M^\nu(x))}$$

Legendre-Trafo

Sei $\psi(t)$ eine Bahn.

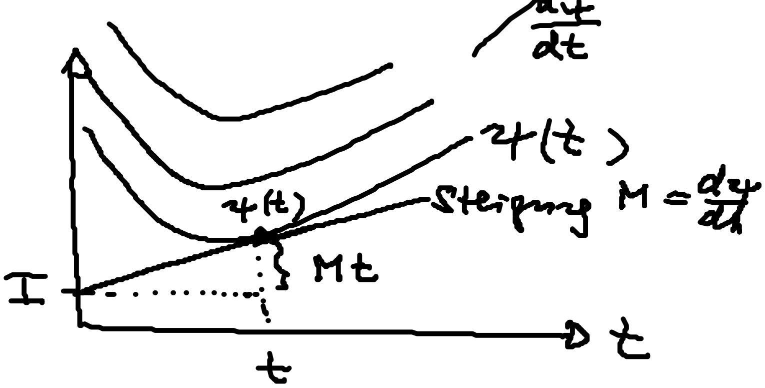
Dann $\boxed{M := \frac{d\psi}{dt}}$ die Geschwind.

Aus $\psi(M)$ läßt sich die Bahn $\psi(t)$ nicht rekonstruieren, jedoch aus $\boxed{I(M) = \psi(t) - Mt}$

mit $t = t(M)$

$$\frac{dI}{dM} = \cancel{\frac{d\psi}{dt}\frac{dt}{dM}} - \cancel{\underbrace{M}_{=\frac{d\psi}{dt}}\frac{dt}{dM}} - t \Rightarrow \boxed{\frac{dI}{dM} = -t}$$

$$\Rightarrow M(t)$$



Anwendung auf verallg. kanon. Verteilung:

$$P_i = \exp(\Psi - \lambda_\nu M_i^\nu)$$

Normierung: $\sum_i P_i = 1 \Rightarrow \boxed{e^{-\Psi} = \sum_i e^{-\lambda_\nu M_i^\nu} \equiv \underline{Z}}$

Z heißt Zustandssumme

$$\sum_i \exp(\Psi - \lambda_\nu M_i^\nu) = 1$$

$$e^{\Psi} \sum_i e^{-\lambda_\nu M_i^\nu}$$

also gilt $\Psi = \Psi(\lambda_1, \dots, \lambda_m)$ und
P_i ist durch $\lambda_1, \dots, \lambda_m$ vollständig parametrisiert.

<u>NB</u>: P_i bzw. $\rho(x)$ wirkt auf dem Raum der Zufallsvar. M_i^ν bzw. $x \in \mathbb{R}^d$

$\lambda_1, \dots, \lambda_m$ sind Parameter

$\langle M^\nu \rangle$ sind Erwartungswerte $\in \mathbb{R}$

<u>Beispiel</u>: $x = (q_1 \cdots q_{3N}, p_1 \cdots p_{3N}) \in \Gamma$ Phasenraum der kanon. konjug. Var.

$$M(x) = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{p_i^2}{2m} + V(q_i) \right)$$ mikrosk. Hamiltonfkt.

$\langle M \rangle$ mittlere Energie (innere Energie)

Shannon-Info:

$$I(P) = \sum_i P_i \ln P_i = \sum_i P_i(\psi - \lambda_\nu M_i^\nu) = \psi - \lambda_\nu \sum_i P_i M_i^\nu$$

$$\boxed{I = \psi(\lambda_1, \dots \lambda_m) - \lambda_\nu \langle M^\nu \rangle}$$

Aus $\psi(\lambda_1 \dots \lambda_m) = -\ln \sum_i e^{-\lambda_\mu M_i^\mu}$ folgt

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_\nu}\psi = -\frac{\sum_i (-M_i^\nu)\exp(-\lambda_\mu M_i^\mu)}{\underbrace{\sum_i \exp(-\lambda_\mu M_i^\mu)}_{e^{-\psi}}} = \sum_i M_i^\nu \underbrace{\exp(\psi - \lambda_\mu M_i^\mu)}_{P_i}$$

$$\boxed{\frac{\partial \psi}{\partial \lambda_\nu} = \langle M^\nu \rangle}$$ $\Longrightarrow$ Legendre-Trafo (verallgemeinert auf mehrere Var.)

$\psi(t) \longrightarrow \psi(\lambda_1, \dots, \lambda_m)$ Var. λ_ν

$M \longrightarrow \langle M^\nu \rangle = \frac{\partial \psi}{\partial \lambda_\nu}$ neue Var. $\langle M^\nu \rangle$

$I(M) \longrightarrow I = \underline{\psi} - \underline{\lambda_\nu \langle M^\nu \rangle}$ Legendre-Transform. von ψ

Es folgt $$\boxed{\frac{\partial I}{\partial \langle M^\nu \rangle} = -\lambda_\nu}$$

wegen $$\frac{\partial I}{\partial \langle M^\nu \rangle} = \cancel{\frac{\partial \psi}{\partial \lambda_\mu}\frac{\partial \lambda_\mu}{\partial \langle M^\nu \rangle}} - \cancel{\frac{\partial \lambda_\mu}{\partial \langle M^\nu \rangle}\langle M^\nu \rangle} - \lambda_\nu$$

$\langle M^\mu \rangle$

Zusammengefaßt:

$$\boxed{dI = -\lambda_\nu \, d\langle M^\nu \rangle}$$

(Thermodyn.: Gibbs'sche Fundamentalgleichung)