

1,3 Verallgemeinerte kanonische Verteilung

Motivation : Makroskop. thermodyn. Zustand ist gegeben durch Mittelwerte $\langle M(x) \rangle$ von Mikro-observablen $M(x)$, interpretiert als Zufallsvariable
Rückschlüsse von $\langle M(x) \rangle$ auf die Wahrscheinlichkeitsverteilung $g(x)$?

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

→ Verallgemeinerung des Laplace'schen Prinzips vom unzureichenden Grund

(Minimum der Shannon-Info. $I(g)$
= Maximum des Nichtwissens $S(g)$
liefert Gleichverteilung)

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

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

Annahme : Jedes Elementarereignis A_i hat gleiche a-priori-Wahrscheinlichkeit

d.h. ohne zus. Kenntnis $\langle M^v \rangle$ gilt Gleichverteilung über den A_i .

Informationstheoret. Prinzip (Jaynes, 1922-1978):

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

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

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

$$\langle M^v \rangle = \sum_{i=1}^N P_i M_i^v \quad (v=1, \dots, m)$$

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

$$\sum_i \delta P_i = 0 \quad \text{Lagrange-Mult. } \lambda = -(\gamma + 1) \quad 1$$

$$\sum_i M_i^v \delta P_i = 0 \quad \text{" " } \lambda_v \quad m$$

$$\Rightarrow \sum_i (\ln P_i - \gamma + \lambda_v M_i^v) \delta P_i \stackrel{!}{=} 0$$

Summationskonv. über v !

$N - m - 1$
da δP_i 's
unabh.

$$\Rightarrow \boxed{P_i = \exp(\gamma - \lambda_v M_i^v)}$$

verallgemeinerte kanon. Verteilung

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

Kontinuierliche Energiemenge

$I(\rho) = \int d^d x \rho(x) \ln \rho(x) \stackrel{!}{=} \text{Minimum}$
unter den Nebenbed. $\int d^d x \rho(x) = 1$

$$\int d^d x \rho(x) M^{\nu}(x) = \langle M^{\nu} \rangle \quad (\nu=1, \dots, n)$$

Funktionalvariation $\delta \rho(x)$:

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

$$\int d^d x \delta \rho = 0$$

$$\int d^d x M^{\nu}(x) \delta \rho = 0$$

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

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

Legendre - Transform: Sei $\varphi(t)$ eine Bahn.

Dann $M := \frac{d\varphi}{dt}$ die Geschwindigkeit.

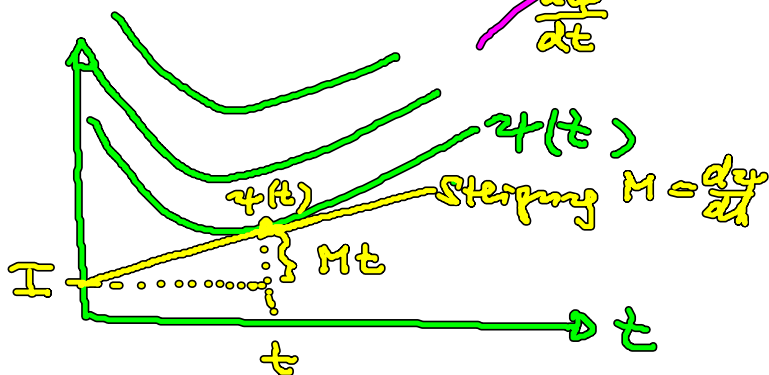
Aus $\varphi(M)$ liest sich die Bahn $\varphi(t)$ nicht

rekonstruieren, jedoch aus $\boxed{I(M) = \varphi(t) - Mt}$
mit $t = t(M)$

$$\frac{dI}{dM} = \frac{d\varphi}{dt} \frac{dt}{dM} - M \frac{dt}{dM} - t$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{dI}{dM} = -t}$$

$$\Rightarrow M(t)$$



Anwendung auf verallg. kanon. Verteilung:

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

$$\text{Normierung: } \sum_i P_i = 1 \Rightarrow$$

$$e^{-\psi} = \sum_i e^{-\lambda_\nu M_i^\nu} = \underline{Z}$$

$$\sum_i \exp(\psi - \lambda_\nu M_i^\nu) = 1$$
$$e^\psi \sum_i e^{-\lambda_\nu M_i^\nu}$$

Z heißt Zustandssumme

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

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

$\lambda_1, \dots, \lambda_n$ sind Parameter

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

Beispiel: $x = (q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}) \in \Gamma$ 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 :

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

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

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

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

$$\frac{\partial \psi}{\partial \lambda_\nu} = \langle M^\nu \rangle$$

\Rightarrow Legendre-Transform
(verallgemeinert auf mehrere Var.)

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

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

$I(M) \rightarrow I = \psi - \lambda_\nu \langle M^\nu \rangle$ Legendre-Transform. von ψ

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

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

$\langle H^v \rangle$

Zusammengefasst:

$$dI = -\lambda_v d\langle H^v \rangle$$

(Thermodyn.: Gibbs'sche Fundamentalgleichung)