§3 *Shannonentropie und Boltzmannverteilung*

Nach Shannon kann die Entropie S oder die Information I als Funktion der N Wahrscheinlichkeiten p_n durch

$$I = -\sum_{n=1}^{N} p_n \log_2 p_n$$

angeben werden. Im vorherigen Abschnitt hatten wir benutzt, daß alle Wahrscheinlichkeiten durch $p_n = 1/N$ bestimmt werden, um für die Entropie den größten Wert zu erreichen. Dabei waren nur solche physikalischen Zustände mit fester Energie E zugelassen. Im thermodynamischer Sprechweise nennt man diese Zustände zur festen Energie eine *mikrokanonische* Gesamtheit oder ein *mikrokanonisches Ensemble* von Zuständen.

Im folgenden werden wir studieren, wie man mit der *kanonischen* Gesamtheit ein thermodynamisches Potential berechenen kann. Das *kanonischen Ensemble* enthält Zustände verschiedener Energie, die mit der Wahrscheinlichkeit $p_n \propto \exp(-E_n/k_B T)$. Wir wollen zunächst verstehen, wie man zu dieser Formel für die Wahrscheinlichkeit p_n kommt. Da die Energie nicht konstant ist, kann man nur den Mittelwert der Energie $\bar{E}$ festlegen. Wenn ein großes System aus Untersystemen besteht, so ist die Gesamtenergie zwar konstant, die Energie kann sich auf die Untersysteme in verschiedener Weise verteilen. Die Mittelung über Zustände verschiedener Energie wäre dann für solch ein Untersystem die richtige Prozedur. Man hat also eine weitere Bedingungen an die Wahrscheinlichkeiten, nämlich

$$\sum_{n=1}^{N} E_n \, p_n = \bar{E}$$

neben der Normierungsbedingung $\sum_{n=1}^{N} p_n = 1$ bei der Suche des Maximums der Entropie zu berücksichtigen.

Nach der Methode von Lagrange bildet man $S_{\lambda,\beta}$, so daß die Differentiation nach λ und nach β die Nebenbedingungen ergeben würden,

$$\mathcal{S}_{\lambda,\beta}/k_B = -\sum_{n=1}^{N} p_n \ln p_n + \lambda \left(\sum_{n=1}^{N} p_n - 1 \right) + \beta \left(\bar{E} - \sum_{n=1}^{N} E_n \, p_n \right)$$

und differenziert nach p_n

$$\frac{\partial}{\partial p_n} \mathcal{S}_\lambda = -\ln p_n + (\lambda - 1) - \beta E_n = 0 \qquad \to \qquad p_n = \mathrm{e}^{\lambda-1} \, \mathrm{e}^{-\beta E_n} = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_n}}{Z}$$

und setzt die Ableitung gleich Null. Man erhält also die exponentielle Abhängigkeit der p_n von der Energie. Für die Boltzmanngewichte ist $\beta = 1/k_B T$, was noch zu zeigen ist. Zunächst sind durch die Wahl von Z als

$$Z = \sum_{n=1}^{N} \mathrm{e}^{-\beta E_n}$$

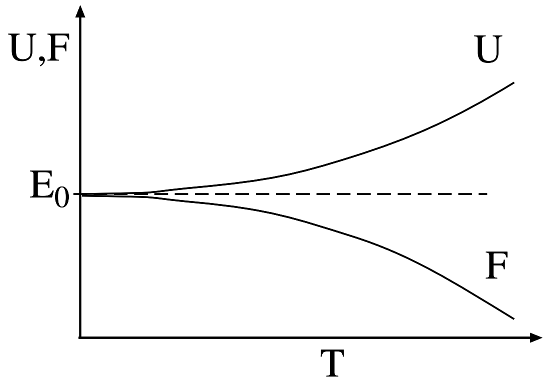
die p_n richtig normiert. Daß man ein Maximum gefunden hat, erkennt man an der zweiten Ableitungen, die wie im vorherigen Abschnitt gezeigt negativ sind. Der Wert der Entropie selbst ist, wobei nun $\ln p_n = -\beta E_n - \ln Z$ gilt,

$$\mathcal{S}/k_B = -\sum_{n=1}^{N} p_n \ln p_n = \beta \bar{E} + \ln Z \qquad \to \qquad -\frac{1}{\beta} \ln Z = \bar{E} - \frac{1}{k_B \beta} \mathcal{S} \quad .$$

Wenn man für $\beta = 1/k_B T$ wählt, dann ist die letzte Formel die bekannte thermodynamische Relation $F = U - T\,S$, wobei offensichtlich $U = \bar{E}$ ist. Für die *freie Energie* F erhält man also

$$\boxed{F = -k_B T \,\ln Z \qquad \text{mit} \qquad Z = \sum_{n=1}^{N} \mathrm{e}^{-\beta E_n}} \quad .$$

Eigentlich ist bei den letzten Überlegungen nur eingegangen, daß die Entropie die Differenz von innerer Energie und freier Energie ist, natürlich durch die absolute Temperatur dividiert, dh. $\mathcal{S} = (U - F)/T$. Die Energie U steigt zu höheren Temperaturen an, weil bei der eben besprochenen Mittelungspozedur Zustände mit höherer Temperatur beitragen. Die Freie Energie nimmt jedoch mit steigender Temperatur ab, da nach den Überlegung der Thermodynamik $\partial F/\partial T = -\mathcal{S}$ ist, und nach der Konstruktion á la Shannon die Entropie positiv ist. Konstruiert man die freie Energie mit Hilfe der Zustandssumme, dann sollten natürlich die rein phänomenologisch hergeleiteten Beziehungen gelten.



Schematisches Temperaturabhängigkeit der inneren Energie $U = \bar{E}$ und der freien Energie F

Daß $\partial F/\partial T = -\mathcal{S}$ gültig ist haben wir gesehen. Bleibt zu zeigen, daß die Ableitung nach einem äußeren Parameter ξ, z.B. das Magnetfeld H oder das Volumen V eine vernünftige statistische Definition bekommt. Nach der obigen Definition von F als Logarithmus der Zustandssumme multipliziert mit $-k_B T$ erhält man

$$\frac{\partial F}{\partial \xi} = \sum_{n=1}^{N} \mathrm{e}^{-\beta E_n} \frac{\partial E_n}{\partial \xi} \Big/ \sum_{n=1}^{N} \mathrm{e}^{-\beta E_n} = \left\langle \frac{\partial E_n}{\partial \xi} \right\rangle \quad .$$

Für das totale Differential von $F(T, \xi)$ erhält man also

$$dF = -S\,dT + \left\langle \frac{\partial E_n}{\partial \xi} \right\rangle d\xi \quad .$$

Zum Abschluß wollen wir die Formeln für den Paramagneten, die wir aus dem vorherigen Abschnitt schon kennen, mit Hilfe der kanonischen Mittelung herleiten. Die Zustandssumme Z ist mit den Energien der K Spins $E_+^{(\nu)} = -\mu H$ und $E_-^{(\nu)} = +\mu H$ für $1 \le \nu \le K$

$$Z = \sum_{\pm} \mathrm{e}^{-\beta E_\pm^{(1)}} \sum_{\pm} \mathrm{e}^{-\beta E_\pm^{(2)}} \cdots \sum_{\pm} \mathrm{e}^{-\beta E_\pm^{(K)}} = \prod_{1}^{K} \left[2\cosh\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)\right] = \left[2\cosh\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)\right]^K \quad .$$

Die Summe erstreckt sich über die 2^K Möglichkeiten die Spins zu arangieren. Das Problem ist hier so einfach, weil es keinerlei Wechselwirkungsenergie zwischen den Spins gibt. Für die freie Energie pro Spin f erhält man dann

$$F/K = f = -k_B T \ln\cosh(\mu H/k_B T) \quad ,$$

woraus sich dann alle weiteren Formeln herleiten lassen ...