

$$\Rightarrow \frac{\partial f}{\partial p_n} = -\ln p_n - 1 - \lambda - \beta \varepsilon_n = 0$$

$$\frac{\partial f}{\partial \lambda} = 1 - \sum_n p_n = 0$$

$$\frac{\partial f}{\partial \beta} = E - \sum_n \varepsilon_n p_n = 0$$

\ Nebenbedingungen beim Extremum
automatisch erfüllt

$$\text{l. Gl.} = p_n = e^{-1-\lambda-\beta\varepsilon_n} = \frac{1}{z} e^{-\beta\varepsilon_n} \quad z = e^{1+\lambda}$$

$$\Rightarrow 1 = \sum_n p_n = \frac{1}{z} \sum_n e^{-\beta\varepsilon_n} \Rightarrow z = \sum_n e^{-\beta\varepsilon_n} = \text{"Zustandssumme"} \\ = e^{1+\lambda} \\ \rightarrow \text{damit ist } \lambda \text{ festgelegt}$$

β wird durch die zweite Nebenbedingung $\sum_n \varepsilon_n p_n = E$ festgelegt:

Wenn $\varepsilon_1 \leq E \leq \varepsilon_N$, dann gibt es immer eine Lösung dann für die Funktion

$$g(\beta) := \frac{1}{z} \sum_{k=1}^N \varepsilon_k e^{-\beta\varepsilon_k}$$

gilt

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} g(\beta) = \varepsilon_1$$

$$\lim_{\beta \rightarrow -\infty} g(\beta) = \varepsilon_N$$

und $g(\beta)$ fällt monoton da

$$\begin{aligned} \frac{dg}{d\beta} &= -\frac{1}{z} \sum_{k=1}^N \varepsilon_k^2 e^{-\beta\varepsilon_k} + \frac{1}{z^2} \left(\sum_{k=1}^N \varepsilon_k e^{-\beta\varepsilon_k} \right)^2 = \\ &= -\sum_{k=1}^N \varepsilon_k^2 p_k + \left(\sum_{k=1}^N \varepsilon_k p_k \right)^2 = \\ &= -\sum_{k=1}^N \left[\varepsilon_k^2 - 2\varepsilon_k \sum_{j=1}^N \varepsilon_j p_j + \left(\sum_{j=1}^N \varepsilon_j p_j \right)^2 \right] p_k \\ &= -\sum_{k=1}^N \left(\varepsilon_k - \sum_{j=1}^N \varepsilon_j p_j \right)^2 p_k \leq 0 \end{aligned}$$

Explizite Demonstration daß die Boltzmann-Verteilung
tatsächlich S unter der Nebenbedingung $E = \sum_k p_k \epsilon_k = \text{fix}$
maximiert: Sei $\tilde{S} = S(\tilde{p}_1, \tilde{p}_2, \dots)$

$$0 \leq \sum_k \tilde{p}_k \ln \frac{\tilde{p}_k}{p_k} = \sum_k \tilde{p}_k \ln \tilde{p}_k - \sum_k \tilde{p}_k \ln p_k$$

↙
Siehe vorheriger
Beweis für beliebige
Verteilungen

$$= -\tilde{S} + \sum_k \tilde{p}_k (\ln z + \beta \epsilon_k) \quad = -\tilde{S} + \sum_k p_k (\ln z + \beta \epsilon_k)$$

↙
 p_k = Boltzmann-Verteilung

↙
Nebenbedingungen

$$\sum_k p_k = \sum_k \tilde{p}_k = 1$$

$$\sum_k \tilde{p}_k \epsilon_k = \sum_k p_k \epsilon_k$$

$$= -\tilde{S} - \sum_k p_k \ln p_k = -\tilde{S} + S(p_1, p_2, \dots)$$

↓

$$\ln p_k = -\ln z - \beta \epsilon_k$$

$$\Rightarrow S(\tilde{p}_1, \tilde{p}_2, \dots) \leq S(p_1, p_2, \dots)$$

Boltzmann-Verteilung - allgemeine Eigenschaften

$$p_k = \frac{1}{z} e^{-\beta \epsilon_k} \quad \text{mit} \quad z = \sum_k e^{-\beta \epsilon_k}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad T = \text{absolute Temperatur}$$

$$\frac{\partial z}{\partial \beta} = - \sum_k \epsilon_k e^{-\beta \epsilon_k} = - z \sum_k \epsilon_k p_k = - z E$$

$$\Rightarrow E = - \frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial \beta} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z$$

$$\begin{aligned} S &= - \sum_k p_k \ln p_k = - \sum_k p_k (-\ln z - \beta \epsilon_k) = \\ &= \ln z + \beta E \end{aligned}$$

Anwendungen

1.) Magnetisierung - Paramagnetismus

Ein magnetisches Moment μ befindet sich in einem Magnetfeld B .
In der Quantenmechanik gibt es dann zwei Energiezustände mit Energie $E_{\pm} = \pm \mu B$ (parallel oder antiparallele Ausrichtung)

Die Boltzmann-Verteilung bei Temperatur T ergibt dann

$$\begin{aligned} p_{\pm} &= \frac{1}{z} e^{\mp \mu B / k_B T} \\ z &= e^{-\mu B / k_B T} + e^{\mu B / k_B T} = \\ &= 2 \cosh \frac{\mu B}{k_B T} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow E = \mu B (p_+ - p_-) = \mu B \frac{e^{-\mu B / k_B T} - e^{\mu B / k_B T}}{e^{-\mu B / k_B T} + e^{\mu B / k_B T}} = -\mu B \tanh \frac{\mu B}{k_B T}$$

$$\text{mittlere Magnetisierung} \quad M = \mu (p_+ - p_-) = -\mu \tanh \frac{\mu B}{k_B T} = \frac{E}{B}$$

$$\text{Entropie} \quad S = \ln z + \beta E = \ln \left(2 \cosh \frac{\mu B}{k_B T} \right) - \frac{\mu B}{k_B T} \tanh \frac{\mu B}{k_B T}$$

Spezifische Wärme $C = \frac{\partial E}{\partial T} = -\beta \frac{1}{\cosh^2 \frac{\beta B}{k_B T}} \left(-\frac{\beta B}{k_B T^2} \right)$

$$= k_B \left(\frac{\beta B}{k_B T \cosh \frac{\beta B}{k_B T}} \right)^2$$

hat Maximum bei $T_B = \frac{\beta B}{k_B}$

2.) Ideales einatomiges Gas mit N Atomen

$$E_k = \sum_{n=1}^N \frac{\vec{p}_n^2}{2m}$$

Die Anzahl der Zustände in einem Phasenraumelement $dx dp_x$ pro Freiheitsgrad sei $\frac{dx dp_x}{h}$ (in der Quantenmechanik ist h das Planck'sche Wirkungsquantum)

$$\begin{aligned} \Rightarrow Z &= \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta \sum_{n=1}^N \vec{p}_n^2 / 2m} d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_N d^3 \vec{p}_1 \dots d^3 \vec{p}_N \\ &= \frac{V^N}{h^{3N}} \left(\int e^{-\beta \vec{p}^2 / 2m} d^3 \vec{p} \right)^N \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Nun ist } \int e^{-\beta \vec{p}^2 / 2m} d^3 \vec{p} &= \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta p_x^2 / 2m} dp_x \right)^3 = \\ &= \left(\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{m}{\beta}}} e^{-\beta p_x^2 / 2m} dp_x}_{\text{Gauß-Integral} = 1} \right)^3 = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

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

$$\Rightarrow \ln Z = N \left[\ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m}{h^2} \right]$$

$$\Rightarrow E = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} N k_B T$$