VII.2.3 Gleichgewichtsentropie

Die statistische Entropie (VI.28) für den Gleichgewichtsdichteoperator (VII.6), die hiernach *Gleichgewichtsentropie* genannt wird, lässt sich einfach mithilfe der Zustandssumme (VII.7) ausdrücken. Somit gilt

$$S = -k_B \langle \ln\, \hat{\mathsf{\rho}} \rangle = k_B \ln\, Z(\{\lambda_i\}) + k_B \sum_j \lambda_j \, \langle O_j \rangle \,,$$

[24] Genauer sollte man $\hat{\mathsf{O}}_i = \bigoplus_m \hat{\mathbb{1}}_{\Sigma_1} \otimes \cdots \otimes \hat{\mathbb{1}}_{\Sigma_{m-1}} \otimes \hat{\mathsf{O}}_i^{(m)} \otimes \hat{\mathbb{1}}_{\Sigma_{m+1}} \otimes \cdots$ mit $\hat{\mathbb{1}}_{\Sigma_{m'}}$ der Identität auf $\Sigma_{m'}$ schreiben.

d.h.

$$\boxed{S = k_B \ln Z(\{\lambda_i\}) - k_B \sum_j \lambda_j \frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_j}(\{\lambda_i\}).} \tag{VII.12}$$

Bemerkung: Wenn man ein System bestehend aus nicht-wechselwirkenden Systemen betrachtet, folgt aus Gl. (VII.12) unter Berücksichtigung von Gl. (VII.11), dass die Gleichgewichtsentropie des Gesamtsystems gleich der Summe aus den Gleichgewichtsentropien der Teilsysteme ist, entsprechend der Additivitäts-Eigenschaft (VI.30) der statistischen Entropie.

Man kann jetzt untersuchen, was passiert, wenn der Gleichgewichtszustand verschoben wird. Es seien also infinitesimale Veränderungen $\mathrm{d}\langle O_i \rangle$ der Parameter $\langle O_i \rangle$, die einen Makrozustand im thermodynamischen Gleichgewicht charakterisieren. Diese Variationen führen allgemein zu einer Verschiebung der Wahrscheinlichkeitsverteilung, die die statistische Entropie maximiert, d.h. zu einer Verschiebung des Gleichgewichtszustands. Dies wiederum bedeutet, dass die Parameter λ_i für den Gleichgewichtszustand um $\mathrm{d}\lambda_i$ verschoben werden.

Gemäß Gl. (VII.8) gilt dann

$$\mathrm{d} \ln Z(\{\lambda_i\}) = -\sum_j \langle O_j \rangle \, \mathrm{d}\lambda_j, \tag{VII.13}$$

d.h. für die Variation der Gleichgewichtsentropie (VII.12)

$$\mathrm{d}S = k_B \sum_j \lambda_j \, \mathrm{d}\langle O_j \rangle \,, \tag{VII.14}$$

was sofort zum Ergebnis

$$\lambda_j = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial \langle O_j \rangle} \tag{VII.15}$$

führt. Die Beziehungen (VII.13) und (VII.14) zeigen, dass die natürlichen Variablen für $\ln Z$ bzw. für die Entropie S die Parameter λ_i bzw. die Erwartungswerte $\langle O_i \rangle$ sind. Dann bedeutet Gl. (VII.15), dass die Lagrange-Multiplikatoren Maße für die Variationen der statistischen Entropie bei einer Verschiebung des Gleichgewichts bilden.

Schließlich führen Gl. (VII.8), (VII.12) und (VII.15) insgesamt zu

$$\ln\, Z(\{\lambda_i\}) = \frac{1}{k_B}\, S - \frac{1}{k_B} \sum_j \langle O_j \rangle \frac{\partial S}{\partial \langle O_j \rangle}. \tag{VII.16}$$

Der Vergleich dieser Beziehung mit Gl. (VII.12) zeigt die Existenz einer Symmetrie zwischen einerseits der Funktion S/k_B der Variablen $\langle O_j \rangle$ und andererseits der Funktion $\ln Z$ der Variablen λ_j. Je nachdem, ob die $\langle O_j \rangle$ oder die λ_j experimentell einfacher zu kontrollieren sind, ist es einfacher entweder mit S oder mit $\ln Z$ zu arbeiten.

Bemerkung: Wenn man $-S/k_B$ anstatt S/k_B betrachtet, werden Gl. (VII.8) und (VII.15) ebenfalls symmetrisch. Dann erkennt man, dass die Transformation, die $-S(\{\langle O_i \rangle\})/k_B$ in $\ln Z(\{\lambda_i\})$ oder umgekehrt umwandelt, eine Legendre-Transformation ist.

VII.3 Übliche statistische Ensembles

In diesem Abschnitt werden einige oft vorkommende statistische Ensembles eingeführt zusammen mit ihren Eigenschaften.

VII.3.1 Mikrokanonisches Ensemble

Sei zunächst ein (quasi-)isoliertes System, dessen Gleichgewichtszustand durch genau bekannte Teilchenzahl N und Volumen $\mathcal{V}$, sowie eine fast exakt bekannte Energie E charakterisiert ist. Diese

Bedingungen beschränken den Raum der möglichen Mikrozustände für das System zu einem Hilbert-Raum $\mathscr{H}$. Sei $W(E,\mathcal{V},N)$ die Dimension von $\mathscr{H}$.

Gemäß Gl. (VII.6) und (VII.7) lautet die Gleichgewichtsverteilung für dieses System

$$\hat{\rho} = \frac{1}{W(E,\mathcal{V},N)}\,\hat{\mathbb{1}}_{\mathscr{H}}, \tag{VII.17a}$$

mit der Identität $\hat{\mathbb{1}}_{\mathscr{H}}$ auf dem Hilbert-Raum $\mathscr{H}$, während die Zustandssumme Z hier gleich der Dimension $W(E,\mathcal{V},N)$ ist. Somit ist die Wahrscheinlichkeit für die Mikrozustände gleichförmig:

$$p_1 = p_2 = \cdots = p_{W(E,\mathcal{V},N)} = \frac{1}{W(E,\mathcal{V},N)}. \tag{VII.17b}$$

Diese Wahrscheinlichkeitsverteilung wird traditionell *mikrokanonische Verteilung* genannt, und die entsprechende Gesamtheit von gleich präparierten Systemen mit bekannten N, $\mathcal{V}$ und E wird als *mikrokanonisches Ensemble* bezeichnet.

Die statistische Entropie für die mikrokanonische Verteilung (VII.17) ist [vgl. Gl. (VII.12)]

$$S = k_B \ln W(E,\mathcal{V},N), \tag{VII.18}$$

in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Boltzmann.

Bemerkungen:

∗ Die Ergebnisse dieses Paragraphen zeigen (obgleich auf verwickelte Weise!), dass das Maximum der statistischen Entropie tatsächlich für die gleichförmige Wahrscheinlichkeitsverteilung auftritt.

∗ Die statistische Entropie (VII.18) könnte auch von der Breite δE der Unsicherheit auf die Energie abhängen, denn die Anzahl der Mikrozustände $W(E,\mathcal{V},N)$ ist für $\delta E/E \ll 1$ ungefähr proportional zu δE. In der Tat ist diese Abhängigkeit aber vernachlässigbar.

VII.3.2 Kanonisches Ensemble

Dieses Paragraph befasst sich mit Systemen, deren Teilchenzahl N und Volumen $\mathcal{V}$ genau bekannt sind, während nur der Erwartungswert $\langle E\rangle \equiv \langle \hat{\mathsf{H}}_N\rangle$ deren Energie angegeben ist. Dabei ist $\hat{\mathsf{H}}_N$ der Hamilton-Operator für das System, dessen Eigenwerte bzw. -zustände als E_m bzw. $|\phi_{m,j}\rangle$ bezeichnet werden. Hier wurde der Index j eingeführt, um die weiteren Quantenzahlen darzustellen: insbesondere können mehrere (linear unabhängige) Eigenzustände die gleiche Energie E_m haben; der entsprechende Entartungsgrad wird als $g(E_m)$ bezeichnet.

Eine solche Anordnung ist deutlich mehr realistisch als die Situation des vorigen Paragraphen und entspricht Systemen, die mit deren Umgebung gekoppelt sind. Dabei spielt die letztere die Rolle eines *Wärmebads*, d.h. eines viel größeren Systems, dessen Energieinhalt sich durch die Austausche mit dem kleinen System nicht ändert.

Eine Gesamtheit solcher Systeme wird *kanonisches Ensemble* oder *Gibbs-Ensemble* genannt.

Zunächst liefert Gl. (VII.6) den Dichteoperator für den Gleichgewichtszustand

$$\hat{\rho}_N = \frac{1}{Z_N(\beta,\mathcal{V})}\,\mathrm{e}^{-\beta\hat{\mathsf{H}}_N} \tag{VII.19a}$$

entsprechend für einen Mikrozustand $|\phi_{m,j}\rangle$ der Wahrscheinlichkeit

$$p_m = \frac{1}{Z_N(\beta,\mathcal{V})}\,\mathrm{e}^{-\beta E_m}, \tag{VII.19b}$$

mit der *kanonischen Zustandssumme* (VII.7)

$$\boxed{Z_N(\beta,\mathcal{V}) = \mathrm{Tr}\Big(\mathrm{e}^{-\beta\hat{\mathsf{H}}_N}\Big) = \sum_{m,j}\mathrm{e}^{-\beta E_m} = \sum_{E_m} g(E_m)\,\mathrm{e}^{-\beta E_m},} \tag{VII.19c}$$

wobei sich die zweite Gleichung in der Energieeigenbasis einfach prüfen lässt, während die dritte die mögliche Entartung der Energieniveaus in Betracht zieht.

Bemerkung: Bei den zwei Ausdrücken der kanonischen Zustandssumme in Gl. (VII.19c) muss man aufpassen, dass es sich einerseits um eine Summe über Mikrozustände, andererseits um eine Summe über Energieniveaus handelt.

Gemäß Gl. (VII.8) gibt eine partielle Ableitung von $\ln Z_N$ den Erwartungswert der Energie des Systems:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta}(\beta, \mathcal{V}). \tag{VII.20}$$

Dann lautet die statistische Entropie (VII.12) des Gleichgewichtszustands

$$S = k_B \ln Z_N(\beta, \mathcal{V}) + k_B \beta \langle E \rangle , \tag{VII.21}$$

woraus sich der Lagrange-Multiplikator β herleiten lässt:

$$k_B \beta = \frac{\partial S}{\partial \langle E \rangle}, \tag{VII.22}$$

wobei man aber nicht vergessen soll, dass β von $\langle E \rangle$ abhängt.

In der Tat lautet die Ableitung der Gleichgewichtsentropie (VII.21)

$$\frac{\partial S}{\partial \langle E \rangle} = k_B \left[\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta}(\beta, \mathcal{V}) + \langle E \rangle \right] \frac{\partial \beta}{\partial \langle E \rangle} + k_B \beta = k_B \beta,$$

wobei Gl. (VII.20) benutzt wurde.

Schließlich kann man die Streuung der Fluktuationen der Energie um ihren Erwartungswert durch die Varianz

$$\left\langle \left(\hat{\mathsf{H}}_N - \langle E \rangle \right)^2 \right\rangle = \frac{\partial^2 \ln Z_N}{\partial \beta^2}(\beta, \mathcal{V}) = -\frac{k_B}{\partial^2 S / \partial \langle E \rangle^2} \tag{VII.23}$$

charakterisieren, wobei die erste Gleichung eine direkte Anwendung der allgemeinen Formel (VII.9) ist, während die zweite aus Gl. (VII.20), abgeleitet nach β, und (VII.22), abgeleitet nach $\langle E \rangle$, folgt.

Bemerkung: Laut Gl. (VII.23) ist die zweifache Ableitung von ln Z_N nach β immer nicht-negativ, d.h. ln Z_N ist eine konvexe Funktion von β. Dann ist die mittlere Energie (VII.20) eine monoton abnehmende Funktion von β.