VII.3.3 Großkanonisches Ensemble

Schließlich entspricht das sogenannte *großkanonische Ensemble* einer Gesamtheit von Systemen mit exakt bekanntem Volumen $\mathcal{V}$ und im Durchschnitt bekannter Teilchenzahl $\langle N \rangle$ und Energie$\langle E \rangle$.

Dieses Ensemble ist geeignet, um *offene Systeme* zu beschreiben, die Teilchen und Energie mit ihrer Umgebung austauschen können. Ein Beispiel davon ist ein durch eine immaterielle Fläche abgegrenzter Teil eines Gases, wobei der Rest des Gases die Rolle der Umgebung spielt.

Um ein quantenmechanisches System mit variierender Teilchenzahl zu beschreiben, führt man zunächst den zugehörigen *Fock*[(ar)]*-Raum* ein, der als die äußere direkte Summe der Hilbert-Räume für feste Teilchenzahlen definiert ist:

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_0 \oplus \mathscr{H}_1 \oplus \cdots \oplus \mathscr{H}_N \oplus \cdots . \tag{VII.24}$$

Insbesondere muss man einen eindimensionalen Raum $\mathscr{H}_0$ berücksichtigen, der die Abwesenheit von Teilchen entspricht: $\mathscr{H}_0$ wird durch das *Vakuum* $|0\rangle$ aufgespannt.

[(ar)] V. A. Fock (oder Fok), 1898–1974

Auf dem Fock-Raum (VII.24) definiert man den *Teilchenzahloperator* $\hat{\mathsf{N}}$, dessen Eigenwerte bzw. Eigenzustände die natürlichen Zahlen (einschließlich Null) bzw. die Zustände mit fester Teilchenzahl sind. Zudem wird angenommen, dass der Hamilton-Operator die Teilchenzahl nicht ändert: dann ist $\hat{\mathsf{H}}$ die direkte Summe von Hamilton-Operatoren $\hat{\mathsf{H}}_N$ auf jedem Hilbert-Raum $\mathscr{H}_N$, und $\hat{\mathsf{H}}$ kommutiert mit $\hat{\mathsf{N}}$. Die Nebenbedingungen auf den Dichteoperator $\hat{\rho}$ auf dem Fock-Raum $\mathscr{H}$ lauten dann

$$\mathrm{Tr}\big(\hat{\rho}\hat{\mathsf{N}}\big) = \langle N \rangle\,, \qquad \mathrm{Tr}\big(\hat{\rho}\hat{\mathsf{H}}\big) = \langle E \rangle\,, \tag{VII.25}$$

wobei der Lagrange-Multiplikator, der mit der Bedingung an den Erwartungswert der Teilchenzahl assoziiert ist, gewöhnlich als $-\alpha$ bezeichnet wird.

Mithilfe einer Basis aus Eigenzuständen des Teilchenzahloperators $\hat{\mathsf{N}}$ prüft man einfach, dass die Bedingungen (VII.25) als

$$\sum_N N \mathrm{Tr}_N\big(\hat{\rho}_N\big) = \langle N \rangle\,, \qquad \sum_N \mathrm{Tr}_N\big(\hat{\rho}_N \hat{\mathsf{H}}_N\big) = \langle E \rangle$$

umgeschrieben werden können, wobei $\hat{\rho}_N$ bzw. Tr_N die Einschränkung von $\hat{\rho}$ auf $\mathscr{H}_N$ bzw. die partielle Spur (vgl. § VI.3.3) über $\mathscr{H}_N$ bezeichnet. Außerdem ist $\mathrm{Tr}_N(\hat{\rho}_N)$ die Wahrscheinlichkeit, genau N Teilchen im System zu finden.

Bemerkung: Die angenommene Kommutativität von Teilchenzahloperator und Hamilton-Operator bedeutet, dass die Teilchenzahl eine *Erhaltungsgröße* ist.

Unter den oben diskutierten Voraussetzungen führt Gl. (VII.6) zum Dichteoperator im thermodynamischen Gleichgewicht

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha)}\, \mathrm{e}^{-\beta\hat{\mathsf{H}}+\alpha\hat{\mathsf{N}}}. \tag{VII.26a}$$

Dann ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines N-Teilchen-Energieeigenzustands $|\phi_{m,j}^{(N)}\rangle$ mit der Energie $E_m^{(N)}$ durch

$$p_m^{(N)} = \frac{1}{Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha)}\, \mathrm{e}^{-\beta E_m^{(N)}+\alpha N} \tag{VII.26b}$$

gegeben. Die *großkanonische Zustandssumme* lautet

$$\boxed{Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = \mathrm{Tr}\Big(\mathrm{e}^{-\beta\hat{\mathsf{H}}+\alpha\hat{\mathsf{N}}}\Big) = \sum_N \mathrm{e}^{\alpha N} \sum_{m_N, j} \mathrm{e}^{-\beta E_{m_N}^{(N)}} = \sum_N \mathrm{e}^{\alpha N} Z_N(\beta, \mathcal{V}),} \tag{VII.26c}$$

wobei bei fester N die Summe über m_N bzw. j über alle Energieniveaus bzw. über alle entartete Energieeigenzustände jedes Niveaus läuft. In der letzten Gleichung wurde die kanonische Zustandssumme (VII.19c) eingeführt.

Die Erwartungswerte der Energie und der Teilchenzahl folgen aus dem partiellen Ableiten von $\ln Z$ nach dem jeweiligen Lagrange-Multiplikator [Gl. (VII.8)]

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}(\beta, \mathcal{V}, \alpha), \tag{VII.27}$$

$$\langle N \rangle = \frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha}(\beta, \mathcal{V}, \alpha). \tag{VII.28}$$

Gleichung (VII.12) gibt dann für die statistische Entropie des Gleichgewichtszustands

$$S = k_B \ln Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha) + k_B \beta \langle E \rangle - k_B \alpha \langle N \rangle\,, \tag{VII.29}$$

woraus sich die Lagrange-Multiplikatoren β und α herleiten lassen:

$$\beta = \frac{1}{k_B}\frac{\partial S}{\partial \langle E \rangle}, \tag{VII.30}$$

$$\alpha = -\frac{1}{k_B}\frac{\partial S}{\partial \langle N \rangle}. \tag{VII.31}$$

Die Varianzen der Verteilungen von der Energie und der Teilchenzahl werden durch Gl. (VII.9) gegeben:

$$\left\langle \left(\hat{\mathsf{H}} - \langle E \rangle \right)^2 \right\rangle = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = -\frac{k_B \dfrac{\partial^2 S}{\partial \langle N \rangle^2}}{\dfrac{\partial^2 S}{\partial \langle E \rangle^2} \dfrac{\partial^2 S}{\partial \langle N \rangle^2} - \left(\dfrac{\partial^2 S}{\partial \langle E \rangle \, \partial \langle N \rangle} \right)^2}, \tag{VII.32}$$

$$\left\langle \left(\hat{\mathsf{N}} - \langle N \rangle \right)^2 \right\rangle = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \alpha^2}(\beta, \mathcal{V}, \alpha) = -\frac{k_B \dfrac{\partial^2 S}{\partial \langle E \rangle^2}}{\dfrac{\partial^2 S}{\partial \langle E \rangle^2} \dfrac{\partial^2 S}{\partial \langle N \rangle^2} - \left(\dfrac{\partial^2 S}{\partial \langle E \rangle \, \partial \langle N \rangle} \right)^2}. \tag{VII.33}$$

Der Vergleich von Gl. (VII.32) mit Gl. (VII.23) zeigt, dass die Fluktuation der Energie größer im großkanonischen als im kanonischen Ensemble ist. Dies folgt aus der zusätzliche Unsicherheit über die Teilchenzahl im ersteren Fall.

Bemerkungen:

$*$ Wie im Fall des kanonischen Ensembles ist $\ln Z$ bzw. $\langle E \rangle$ eine konvexe [Gl. (VII.32)] bzw. eine monoton fallende [Gl. (VII.27)] Funktion von β.

$*$ Falls es unterschiedliche Arten von Teilchen gibt, mit jeweiligen im Durchschnitt bekannten Zahlen N_a, $N_b \ldots$, muss für jede Art eine Nebenbedingung und dementsprechend ein Lagrange-Multiplikator eingeführt werden. Dann lautet die Zustandssumme

$$Z(\beta, \mathcal{V}, \alpha_a, \alpha_b, \ldots) = \mathrm{Tr}\left(\mathrm{e}^{-\beta \hat{\mathsf{H}} + \alpha_a \hat{\mathsf{N}}_a + \alpha_b \hat{\mathsf{N}}_b + \cdots} \right). \tag{VII.34}$$

Hier muss man die möglichen mikroskopischen Prozesse präzis identifizieren, um festzustellen, welchen Teilchenarten Lagrange-Multiplikatoren zuzuordnen sind. Wenn es sich bei a, $b \ldots$ um stabile Moleküle handelt, dann können α_a, $\alpha_b \ldots$ mit ihnen assoziiert werden. Wenn chemische Reaktionen die Moleküle ineinander umwandeln können, dann sind die Molekülanzahlen keine Erhaltungsgrößen. Dementsprechend müssen die Lagrange-Multiplikatoren den Anzahlen der (nicht-umwandelbaren) konstituierenden Atomen zugeordnet werden.

VII.3.4 Vergleich der unterschiedlichen statistischen Ensembles

In den § VII.3.1–VII.3.3 wurden drei unterschiedliche Beschreibungen eines physikalisches Systems eingeführt, mit fester oder fluktuierender Energie bzw. Teilchenzahl. In der Praxis ist es für ein gegebenes System nicht immer deutlich, welche Bedingungen genau und welche im Durchschnitt erfüllt sind. Für ein makroskopisches System ($N \gg 1$) sind aber alle Ensembles in den meisten Fällen äquivalent, so dass man tatsächlich die Beschreibung wählen kann, die zu den einfachsten Berechnungen führt.

Der erste, schwierige Schritt des Beweises besteht im Zeigen, dass $\ln Z/\mathcal{V}$ einen endlichen Wert im Limes $\mathcal{V} \to \infty$ bei konstanter $E/\mathcal{V}$, konstanter $N/\mathcal{V}$ und konstanten Lagrange-Multiplikatoren hat, d.h. dass $\ln Z$ eine extensive Größe ist. Dies ist nur dann möglich, wenn die mikroskopischen Wechselwirkungen zum einen abstoßend bei kleinen Abständen, zum anderen anziehend bei großen Entfernungen sind, mit einer zusätzlichen Bedingung über das Verhalten im letzteren Fall.

Sei also $\ln Z$ extensiv. Dagegen sind die Lagrange-Multiplikatoren λ_i intensive Größen, so dass die Ableitungen von $\ln Z$ nach den λ_i noch extensiv sind, d.h. proportional zur Teilchenzahl N. Dann zeigt z.B. Gl. (VII.23), dass die relative Fluktuation von der Energie wie $1/\sqrt{N}$ abnimmt, d.h. sie wird vernachlässigbar für große N.

Bemerkungen:

∗ Die Berechnungen sind oft einfacher im großkanonischen Ensemble.

∗ Wenn die Teilchenzahl nicht groß ist, können die verschiedenen Ensembles zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Dann muss man die richtige Beschreibung identifizieren.

VII.3.5 Gleichgewichtsverteilungen der klassischen statistischen Mechanik

Im Rahmen der klassischen Mechanik lässt sich der Formalismus der § (VII.1)–(VII.2) relativ einfach anpassen.

VII.3.5 a Gleichgewichtsverteilung und Zustandssumme

Dazu soll eine klassische Phasenraumwahrscheinlichkeitsdichte ρ (vgl. Abschn. VII.2) den quantenmechanischen Dichteoperator $\hat{\rho}$ ersetzen. Dementsprechend geht man aus einer diskreten zu einer kontinuierlichen Beschreibung über. Die Spur wird durch ein Integral über den Phasenraum ersetzt, und die Entropie wird zu einem Funktional der Verteilung ρ, anstatt einer Funktion des endlichdimensionalen Operators $\hat{\rho}$.

Der Dichteoperator für den Gleichgewichtszustand (VII.6) wird durch die klassische Verteilung

$$\boxed{\rho\big(\{q_i\},\{p_i\}\big) = \frac{1}{Z}\,\mathrm{e}^{-\sum_j \lambda_j O_j(\{q_i\},\{p_i\})}} \tag{VII.35a}$$

ersetzt. Dabei sind die $\{O_j\}$ die im Durchschnitt bekannten Observablen auf dem Phasenraum, und die Zustandssumme ist gegeben durch

$$\boxed{Z = \sum_N \int \mathrm{e}^{-\sum_j \lambda_j O_j(\{q_i\},\{p_i\})}\,\mathrm{d}^{6N}\mathcal{V}.} \tag{VII.35b}$$

Die Eigenschaften der Zustandssumme Z und deren Beziehungen mit den Erwartungswerten, Varianzen, usw. bleiben dieselben wie in § VII.2.2.

Beispielsweise gilt für das klassische kanonische bzw. großkanonische Ensemble

$$\rho_N = \frac{\mathrm{e}^{-\beta H_N}}{Z_N(\beta,\mathcal{V})} \quad \text{mit} \quad Z_N(\beta,\mathcal{V}) = \int \mathrm{e}^{-\beta H_N}\,\mathrm{d}^{6N}\mathcal{V}, \tag{VII.36}$$

bzw. $\rho = \big\{\tilde{\rho}_N\big\}_{N\in\mathbb{N}}$ mit

$$\tilde{\rho}_N = \frac{\mathrm{e}^{-\beta H_N+\alpha N}}{Z(\beta,\mathcal{V},\alpha)} \quad \text{mit} \quad Z(\beta,\mathcal{V},\alpha) = \sum_N \int \mathrm{e}^{-\beta H_N+\alpha N}\,\mathrm{d}^{6N}\mathcal{V} = \sum_N \mathrm{e}^{\alpha N} Z_N(\beta,\mathcal{V}). \tag{VII.37}$$

VII.3.5 b Anwendung: Isotherm-isobares Ensemble

Ein wichtiges Anwendungsbeispiel des klassischen Formalismus ist der Fall eines Systems mit genau bekannter Teilchenzahl N, während dessen Energie und Volumen nur im Durchschnitt bekannt sind. Dabei handelt es sich um das *isotherm-isobare Ensemble*, das beispielsweise ein System mit beweglichen Wänden im Kontakt mit einem Wärmebad beschreibt.

Dem Volumen wird ein Lagrange-Multiplikator $\lambda \equiv \beta\mathcal{P}$ zugeordnet, und die entsprechende Gleichgewichtsverteilung lautet (der Kürze halber werden die Phasenraum-Variablen $\{q_i\}$, $\{p_i\}$ nicht geschrieben)

$$\rho_{\mathrm{ii}} = \frac{1}{Z_{\mathrm{ii}}(\beta,N,\mathcal{P})}\,\mathrm{e}^{-\beta H_N-\beta\mathcal{P}\mathcal{V}}, \tag{VII.38a}$$

mit der Hamilton-Funktion H_N und dem (fluktuierenden) Volumen $\mathcal{V}$. Die zugehörige Zustandssumme lautet [vgl. die letzte Gleichung von Gl. (VII.26c)]

$$Z_{\mathrm{ii}}(\beta,N,\mathcal{P}) = \frac{1}{\mathcal{V}_0}\int Z_N(\beta,\mathcal{V})\,\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{P}\mathcal{V}}\,\mathrm{d}\mathcal{V}. \tag{VII.38b}$$

Dabei ist $1/\mathcal{V}_0$ eine geeignete dimensionierte Normierungskonstante und $Z_N(\beta, \mathcal{V})$ die kanonische Zustandssumme.

In Gl. (VII.38b) wird über ein dreidimensionales Volumen integriert, während das Integral in der allgemeinen Formel (VII.35b) über ein $6N$-dimensionales Phasenraumvolumen läuft. Die Herleitung der Ersteren aus der Letzteren besteht somit im Ausintegrieren der $3N$ Impulskoordinaten — was prinzipiell ziemlich trivial ist — sowie von $3N-3$ Ortskoordinaten. Der letztere Schritt ist nicht einfach, insbesondere wegen der nötigen richtigen Berücksichtigung des durch die Teilchen besetzten Volumens (s. z.B. Refs. [30, 31, 32]).

Literatur zum Kapitel VII

- Fließbach, *Statistische Physik* [3], Kapitel 22.
- Huang, *Statistical Mechanics* [5], Kapitel 6, 7 & 8.3.
- Landau & Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik. Band V: Statistische Physik* [7], Kap. III §28.
- Nolting [9], Kapitel 1.2, 1.4, 1.5, 2.2–2.4.
- Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics* [10], Kap. 6.1–6.5, 6.9.
- Schwabl, *Statistische Mechanik* [23], Kap. 2.2, 2.3, 2.6, 2.7.