College Statistische Fysica 1. Najaar 1998 en 1999

P.J.M. Bongaarts

(*grond.tex*)

1 september 1998; met correcties en aanvullingen 12 december 1999

GRONDBEGRIPPEN VAN DE STATISTISCHE FYSICA - ENSEMBLES

Deze notitie geeft een samenvatting van de grondbegrippen van de statistische fysica, in het bijzonder van de ensembletheorie in de klassieke en quantum statistische mechanica en komt, afgezien van enkele apart aangegeven kleinere onderdelen, in de plaats van Hoofdstuk 1 van de syllabus van Denteneer waarop dit college verder is gebaseerd. Zie ook nog mijn notitie *Hulpmateriaal bij het college Statistische Fysica 1.* (*hulp.tex*).

Inhoud

1. INLEIDING

In de statistische fysica vergelijken we twee niveaus van waarneming: het *macroscopische* en het *microscopische* niveau.

Met *macroscopische systemen* bedoelen we fysische systemen die direct - 'met het blote oog' - kunnen worden waargenomen. We denken daarbij in het bijzonder aan systemen die door een *klein aantal toestandsvariabelen* beschreven kunnen worden, hoeveelheid massa, volume, temperatuur, druk. Een typisch voorbeeld is een vat met gas of vloeistof, met een bepaald de druk en temperatuur, of een brok metaal dat zich in een magnetisch veld bevindt en als gevolg daarvan gemagnetiseerd is. We beperken ons verder tot *evenwichtssituaties*, waarbij alle toestandsgrootheden constant zijn in de tijd en waarbij er bovendien ruimtelijke homogeniteit is.

Belangrijke eigenschappen van zulke systemen kunnen worden beschreven door de *thermodynamica*, een theoretisch kader waarin uit enkele algemeen aanvaarde en door experimenten bevestigde algemene wetten verbanden tussen de verschillende grootheden kunnen worden afgeleid, dit alles zonder dat men iets te hoeft aan te nemen over de wijze waarop de materie is samengesteld uit atomen en moleculen. De thermodynamica is dan ook al in de negentiende eeuw onwikkeld, voordat men werkelijk inzicht had in wat men het *microscopische niveau* van de natuurkunde kan noemen, de wereld van atomen en moleculen, en terwijl men zelfs niet algemeen overtuigd was dat er inderdaad atomen en moleculen bestonden.

Rond het begin van de twintigste eeuw groeide het inzicht dat er in termen van atomen en moleculen een meer fundamentele beschrijving van van fysische verschijnselen mogelijk was. Dit leidde tot het streven de wetmatigheden van de macroscopische fysica, in het bijzonder die van de thermodynamica, streng uit de miscropische werkelijkheid af te leiden. Hiermee was de *statistische mechanica* geboren. De pioniers waren James Clerk Maxwell (1831-1879), en vooral Ludwig Boltzmann (1844-1906) en Josiah Willard Gibbs (1839-1903). Tegenwoordig spreekt men vaak, iets algemener, van *statistische fysica* i.p.v. *statistische mechanica*.

Samenvattend kan men zeggen:

De statistische fysica legt het verband tussen de microscopische beschrijving van fysische systemen op niveau van atomen en moleculen en en de beschrijving op het macroscopische niveau van de thermodynamica. In het bijzonder streeft men daarbij naar het afleiden van de wetten van de thermodynamica uit de door klassieke en quantummechanica beschreven interacties tussen de afzonderlijke atomen en moleculen. Voor specifieke systemen probeert men nieuwe macroscopische eigenschappen en relaties te vinden, die de thermodynamica niet kan geven. Belangrijke hulpmiddelen zijn daarbij methoden en begrippen uit de kansrekening.

Zie voor verdere inleidende opmerkingen over de statistische fysica de syllabus, Hoofdstuk 1, 1.1. Inleiding, p. 7 - 9, en voor een beknopt overzicht van de thermodynamica *Thermodynamica* in *Hulpmateriaal bij het college Statistische Fysica 1.*

2. ENSEMBLES IN DE KLASSIEKE STATISTISCHE MECHANICA

We nemen als uitgangspunt een klassiek mechanisch systeem, bestaande uit N puntdeeltjes, die zich bewegen onder invloed van een potentiaal. Op ieder tijdstip wordt de toestand van het systeem gegeven door $3N$ plaatscoördinaten

$$\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N = (x_1, y_1, z_1), \ldots, (x_N, y_N, z_N).$$

en $3N$ kanonieke impulsen

$$\vec{p}_1, \ldots, \vec{p}_N = (p_{x_1}, p_{y_1}, p_{z_1}), \ldots, (p_{x_N}, p_{y_N}, p_{z_N}).$$

Dat betekent dat we de toestand van het systeem op ieder moment kunnen voorstellen door een punt in de $6N$-dimensionale Euclidische ruimte. Deze ruimte, vaak aangegeven als Γ of Γ^N, noemt men de *faseruimte* van het systeem. De evolutie van het systeem in de tijd wordt voorgesteld door een kromme in de faseruimte; deze kromme wordt bepaald door de Hamilton-vergelijkingen, een stelsel van $6N$ differentiaalvergelijkingen, die equivalent zijn aan de Newtonse bewegingsvergelijkingen. Ieder fasepunt kan beginvoorwaarde zijn; er is precies één kromme die door dat punt gaat. Het geheel van alle tijdsevoluties, d.w.z. alle door de Hamilton-vergelijkingen bepaalde krommen, bij alle mogelijke beginvoorwaarden, vormt een 'stroming' in de faseruimte. Voor die stroming geldt een belangrijke stelling, die we hier zonder bewijs vermelden:

STELLING VAN LIOUVILLE: *De oplossingen van de Hamilton-vergelijkingen geven een stroming in de faseruimte. Onder die stroming blijft het volume van ieder (zich t.g.v. die stroming verplaatsend) deel van de faseruimte constant.*

Deze stelling onderstreept nog eens het nut van het gebruiken van kanonieke impulsen en coordinaten i.p.v. snelheden en plaatsen.

Zie *Klassieke Mechanica* in *Hulpmateriaal ...* , voor een beknopt overzicht van de klassieke mechanica.

Tot hiertoe hebben we gedacht aan een willekeurig systeem van N deeltjes. Laten we nu onze aandacht richten op de beschrijving van een macroscopisch systeem, bijvoorbeeld een container met volume V met daarin een hoeveelheid M van een gas, bij een zekere (absolute) temperatuur T en met een druk P. We weten dat dit systeem microscopisch zou kunnen worden beschreven door een systeem van N deeltjes, waarbij N zeer groot is, van de orde van 10^{23}. Laten we even aannemen dat we bij de beschrijving van dit systeem nog niet onze toevlucht hoeven te nemen tot de quantummechanica en dus genoeg hebben aan de klassieke mechanica. *Als* we de microscopische toestand op een bepaald tijdstip zouden kennen, *dan* zouden we *in principe* - door 6×10^{23} differentiaalvergelijkingen op te lossen - deze microscopische toestand op ieder later tijdstip kunnen bepalen. Maar we kunnen onmogelijk zo'n microscopische toestand door meting precies vaststellen. Bovendien, het kennen van die toestand zou totaal oninteressant zijn. We willen de *macroscopische* eigenschappen van het systeem begrijpen. We weten bijvoorbeeld dat de druk de resultante is van de botsingen van de afzonderlijke moleculen tegen de wand van het vat, dat de temperatuur iets te maken heeft met de gemiddelde kinetische energie van de moleculen. Dit soort dingen willen we graag quantitatief precies verkrijgen uit wat we weten over de wisselwerking tussen de moleculen. In het bijzonder willen we de *toestandsvergelijking* $P = P(V,T)$ voor specifieke soorten gassen afleiden. Het is duidelijk dat hiervoor één of andere *middelingsprocedure* over de microscopische gegevens zullen moeten gebruiken. Om dit te doen heeft men het begrip *ensemble* ontwikkeld.

Stel dat een fysisch systeem wordt waargenomen in een bepaalde macroscopische toestand. Men kan dan niet precies zeggen in welke microscopische toestand het zich bevindt. In feite zijn er zeer veel verschillende 'micro-toestanden' denkbaar die met de gegeven macro-toestand zouden kunnen corresponderen; sommige daarvan zijn wat dit betreft waarschijnlijker dan andere. Men veronderstelt daarom dat een bepaalde macro-toestand gekarakteriseerd kan worden door een *waarschijnlijkheidsverdeling* over de mogelijke micro-toestanden, d.w.z. een kansverdeling in de $6N$-dimensionale faseruimte. Zo'n kansverdeling noemt men een *ensemble*.

Een ensemble in de klassieke statistische mechanica is dus niets anders dan een *waarschijnlijkheidsverdeling* in de faseruimte Γ^N, een *kansdichtheid*

$$\rho(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \ldots, \vec{p}_N).$$

We voeren een wat compactere notatie in voor de kanonieke coördinaten en impulsen, n.l.

$$\begin{aligned}\vec{r} &= \vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N \\ \vec{p} &= \vec{p}_1, \ldots, \vec{p}_N\end{aligned}$$

De kansdichtheid ρ wordt dan geschreven als

$$\rho(\vec{r}, \vec{p}).$$

Als we voor een infinitesimaal integratievolume ook

$$\begin{aligned}d\vec{r} &= d\vec{r}_1 \ldots d\vec{r}_N \\ d\vec{p} &= d\vec{p}_1 \ldots d\vec{p}_N\end{aligned}$$

als compactere notatie invoeren, betekent zo'n kansdichtheid dat

$$\rho(\vec{r},\vec{p})d\vec{r}d\vec{p}$$

de kans is dat het systeem zich in een micro-toestand bevindt gelegen in het het 'infinitesimale' faseruimtevolume $d\vec{r}d\vec{p}$, of dat de integraal

$$\int_G \rho(\vec{r},\vec{p})\, d\vec{r}d\vec{p}$$

de kans is dat de microtoestand van het systeem zich in het (eindige) $6N$-dimensionale fasevolume G bevindt. (Zoals iedere kansverdeling is ook $\rho(\vec{r},\vec{p})$ *genormeerd*, d.w.z. de integraal over de hele faseruimte is 1.)

Zie voor een samenvatting van de belangrijkste begrippen van de kansrekening *Kansrekening* in *Hulpmateriaal ...* .

Met behulp van $\rho(\vec{r},\vec{p})$ kan men gemiddelden van allerlei grootheden uitrekenen. Zo is b.v. de gemiddelde kinetische energie van het j-de deeltje

$$\int \frac{p_j^2}{2m}\rho(\vec{r},\vec{p})d\vec{r}d\vec{p}.$$

Zo'n gemiddelde is echter niet interessant, omdat het toch niet gemeten kan worden. Interessanter zijn gemiddelden van *totale* grootheden, bijvoorbeeld het gemiddelde van de totale energie

$$\overline{E} = \int H(\vec{r},\vec{p})\rho(\vec{r},\vec{p})d\vec{r}d\vec{p}.$$

Men kan verwachten dat deze $\overline{E}$ met de inwendige energie U van de macroscopische thermodynamische beschrijving van het systeem zal corresponderen.

De punten van de faseruimte, $6N$ kanonieke coördinaten en impulsen van het microscopische systeem op een bepaald tijdstip, bewegen zich onder invloed van de Hamilton-vergelijkingen. In het algemeen zal een ensemble behorende bij een macroscopisch systeem met de gezamenlijke door de Hamilton-vergelijkingen bepaalde beweging van de fasepunten meegaan, dus tijdsafhankelijk zijn. Bij een macroscopische evenwichtstoestand, waarbij de macroscopische variabelen constant zijn in de tijd, hoort altijd een ensemble dat ook constant is. Omdat we ons alleen met thermodynamica van systemen in evenwicht zullen bezighouden, kunnen we ons ook beperken tot *stationnaire* ensembles. Voor een stationnair ensemble zijn alle gemiddelden van fysische grootheden constant, dit ondanks het feit dat de deeltjes van het systeem in de microscopische beschrijving niet in rust zijn. Stationnaire ensembles zijn bijvoorbeeld ensembles waarvan de kansdichtheid een functie is van de Hamiltoniaan, d.w.z. van de vorm

$$\rho(\vec{r},\vec{p}) = \rho(H(\vec{r},\vec{p})).$$

Tenslotte nog een opmerking over algemene, d.w.z. niet-stationnaire ensembles. Geef de kanonieke plaatsen en impulsen en hun differentialen voor het gemak aan als

$$
\begin{aligned}
q &= (q_1, \ldots, q_{3N}) = \vec{r} \\
p &= (p_1, \ldots, p_{3N}) = \vec{p} \\
dq &= (dq_1, \ldots, dq_{3N}) = d\vec{r} \\
dp &= (dp_1, \ldots, dp_{3N}) = d\vec{p}
\end{aligned}
$$

Een kansdichtheid beweegt mee met de 'stroming' van de fasepunten. Volgens de stelling van Liouville verandert daarbij het integratievolume $dqdp$ niet. De kans dat het systeem zich op een bepaald tijdstip op (of rond) een fasepunt (q, p) bevindt is gelijk aan de kans dat het zich t seconden *eerder* op (of om) het punt $(q(-t), p(-t))$ bevondt. Dat betekent dat een ensemble dat op een bepaald moment gegeven is als $\rho(q, p)$ er t seconden later zal uitzien als $\rho_t(q, p) = \rho(q(-t), p(-t))$. Er geldt daarom

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_t = \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho_t}{\partial q_j} \frac{dq_j(-t)}{dt} + \frac{\partial \rho_t}{\partial p_j} \frac{dp_j(-t)}{dt} \right),$$

hetgeen met behulp van de Hamilton-vergelijkingen geschreven kan worden als

$$\frac{\partial \rho_t}{\partial t} = \sum_{j=1}^{3N} \left(-\frac{\partial \rho_t}{\partial q_j} \frac{\partial H}{\partial p_j} + \frac{\partial \rho_t}{\partial p_j} \frac{\partial H}{\partial q_j} \right),$$

of

$$\frac{\partial \rho_t}{\partial t} = -\{H, \rho_t\},$$

de *Poisson-haak* van H en ρ_t. Een ensemble is stationnair als deze Poisson-haak nul is.

3. HET KLASSIEKE MICROKANONIEKE ENSEMBLE

3.1. DE DEFINITIE VAN HET MICROKANONIEKE ENSEMBLE

Beschouw een systeem van N puntdeeltjes, opgesloten in een vat met volume V, bewegend in een potentiaal, maar zonder wisselwerking met de buitenwereld.

Voor de klassieke statistisch-mechanische beschrijving van zo'n *geïsoleerd* systeem veronderstelt men een kansverdeling in de faseruimte die aan *gelijke volumina* in de faseruimte *gelijke kansen* toekent. Het volume van de gehele faseruimte is oneindig; daarom neemt men verder aan dat al bekend is dat de totale energie van het systeem, gegeven door de Hamiltoniaan, binnen een eindig interval $[E_a, E_b]$ ligt.

Dit betekent een kansverdeling in de faseruimte met kansdichtheid

$$\rho(\vec{r}, \vec{p}) = 0$$

voor het gedeelte van de faseruimte waar de energie buiten het interval $[E_a, E_b]$ ligt, en

$$\rho(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{\int_{E_a \leq H(\vec{r},\vec{p}) \leq E_b} d\vec{r} d\vec{p}}$$

voor waarden van de energie binnen het interval $[E_a, E_b]$. De uitdrukking in de noemer zorgt voor de correcte normering van de kansdichtheid en is een constante die afhangt van E_a, E_b, V en N.

We noemen de bovenstaande kansverdeling het *microkanoniek ensemble bij gegeven energie-interval* $[E_a, E_b]$.

We definiëren

$$\Sigma(E, V) = \int_{0 \leq H(\vec{r},\vec{p}) \leq E} d\vec{r} d\vec{p},$$

het volume van de faseruimte binnen het hypervlak $H(\vec{r}, \vec{p}) = E$. We nemen hierbij aan dat $H(\vec{r}, \vec{p})$ op Γ een minimum heeft, en dat, eventueel na een fysisch irrelevante constante te hebben bijgeteld of afgetrokken, dat minimum gelijk aan 0 is. De afgeleide naar E van deze functie noemen we $\Omega(E, V)$ en is gelijk aan

$$\Omega(E, V) = \lim_{\Delta \to 0} \frac{1}{\Delta} \left(\Sigma(E + \Delta, V) - \Sigma(E, V) \right) =$$

$$= \lim_{\Delta \to 0} \frac{1}{\Delta} \int_{E \leq H(\vec{r},\vec{p}) \leq E+\Delta} d\vec{r} d\vec{p}.$$

We kunnen dan schrijven

$$\int_{E_a \leq H(\vec{r},\vec{p}) \leq E_b} d\vec{r} d\vec{p} = \int_{E_a}^{E_b} \Omega(E, V) dE.$$

Voor later gebruik merken we op dat

$$\int_{E_a \leq H(\cdot) \leq E_b} f(H(\vec{r}, \vec{p})) d\vec{r} d\vec{p} = \int_{E_a}^{E_b} f(E) \Omega(E, V) dE,$$

voor een willekeurige faseruimtefunctie $f(\vec{r}, \vec{p})$ die alleen van de Hamiltoniaan $H(\vec{r}, \vec{p})$ afhangt.

De functie $\Omega(E, V)$, de structuurfunctie of *toestandsintegraal*, zal een centrale rol spelen bij het leggen van het verband tussen de microscopische beschrijving door middel van het microkanoniek ensemble en de macroscopische beschrijving met behulp van de thermodynamica, en zal trouwens van fundamenteel belang blijken te zijn in de gehele statistische mechanica.

Meestal zullen we veronderstellen dat $E_b - E_a \ll E_a$. We kunnen dan $E_a = E$ en $E_b - E_a = \Delta E$ noemen, en als benadering gebruiken

$$\rho(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{\Omega(E, V)\Delta E}$$

voor het gedeelte van de faseruimte waarvoor geldt $E \leq H(\vec{r}, \vec{p}) \leq E + \Delta E$, en elders gelijk aan $= 0$. Men kan nog een stapje verder gaan en de limiet $\Delta E \to 0$ nemen. Het resultaat, het *microkanoniek ensemble voor scherpe* E, is dan een kansverdeling geconcentreerd op het hypervlak $H(\cdot) = E$. (Als men deze kansverdeling toch nog wil schrijven als een kansdichtheid $\rho(\vec{r}, \vec{p})$ in de gehele faseruimte, kan men dit doen door gebruik te maken van de Dirac δ-functie $\delta(E - H(\vec{r}, \vec{p}))$.) Om verschillende redenen zal ik in dit college meestal de voorkeur geven aan het benaderde micokanonieke ensemble bij zeer klein energie-interval $[E, E + \Delta E]$, met daarbij de gedachte op de achtergrond dat men (in principe) zonodig de limiet $\Delta E \to 0$ kan nemen.

3.2. HET VERBAND MET DE THERMODYNAMICA

We willen nu, in overeenstemming met het algemene programma van de statistische fysica, verband leggen tussen de microscopische beschrijving met behulp van het zojuist ingevoerde ensemble en de thermodynamica. Het microkanonieke ensemble heeft twee *parameters* die we direct kunnen identificeren met macroscopische grootheden. (We beschouwen voorlopig de totale massa M van het systeem als een vast gegeven en nemen M daarom nog expliciet niet bij de thermodynamische grootheden op.) Het volume V van het microscopische systeem is natuurlijk zonder meer het volume V van het corresponderende macroscopische systeem. De totale energie E identificeren we met de *inwendige energie* U, als we bij dit laatste even afzien van de zeer kleine statistische spreiding van de energie in het benaderde ensemble dat we gebruiken. Deze inwendige energie is een thermodynamische grootheid, waarvan het bestaan volgt uit de eerste hoofdwet, $dU = dQ - PdV$, en die tot op een constante na bepaald is. Als we E inderdaad met U mogen identificeren betekent dit een eerste klein resultaat van de statische fysica: het nulpunt van U ligt nu ook vast.

De tweede hoofdwet, $dQ = TdS$, zegt dat er een toestandsfunctie $S = S(U, V)$ bestaat waarvoor geldt

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV.$$

Als deze functie bekend is, kan men daaruit door partiële differentiatie verdere belangrijke thermodynamische relaties afleiden, volgens

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$$

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U .$$

De thermodynamica zegt slechts dat deze $S = S(E, V)$ *bestaat*, op een additieve constante na bepaald is, en zekere eigenschappen heeft. De voor ieder systeem specifieke vorm van deze functie kan de thermodynamica *niet* geven. Het daadwerkelijk vinden van deze functie is één van de opgaven van de statische fysica.

Ludwig Boltzmann, één der grondleggers van de statistische mechanica, heeft voorgesteld de thermodynamische grootheid entropie te identificeren met een constante maal het gemiddelde van de logaritme van het 'aantal microtoestanden' in de faseruimte bij een bepaalde energie E. Dit idee werken we nu uit.

In de kanstheorie kent men een begrip entropie, dat ik hier *statistische entropie* zal noemen. Stel we hebben een discrete kansgrootheid, met mogelijke uitkomsten $x_1, \ldots, x_n$ en discrete kansen $\rho_1, \ldots, \rho_n$ voor die uitkomsten. Er geldt natuurlijk $\rho_j \geq 0$ en $\sum_j^n \rho_j = 1$. De statistische entropie $S_{stat}(\rho)$ van deze kansverdeling wordt gedefiniëerd als

$$S_{stat}(\rho) \; := - \sum_{j=1}^{n} \rho_j \ln \rho_j .$$

Dit entropie-begrip wordt geïnterpreteerd als de *onzekerheid* die men heeft bij een bepaalde kansverdeling over de uitkomst van een meting, voordat die meting daadwerkelijk wordt uitgevoerd. Deze interpretatie wordt ondersteund door de volgende wiskundige eigenschap van de uitdrukking voor $S_{stat}(\rho)$: voor alle mogelijke kansverdelingen $\rho = (\rho_1, \ldots, \rho_n)$ is de functie $S_{stat}(\rho)$ *maximaal*, met waarde $\ln n$, dan en slechts dan als alle ρ_j gelijk zijn en dus gelijk aan $1/n$; $S_{stat}(\rho)$ is *minimaal*, met waarde 0, als één der kansen ρ_j gelijk is aan 1 en de overige 0 zijn.

Dit statistische entropie-begrip kan niet onmiddelijk in de statistische mechanica worden toegepast, op de eerste plaats omdat men daar te maken heeft met *continue* kansdichtheden. Stel dat x een kansgrootheid is die alle continue waarden in het eindige interval $[a, b]$ aanneemt, met daarbij een kansdichtheid $\rho(x)$. Er geldt natuurlijk $\rho(x) \geq 0$, voor alle x in $[a, b]$, en $\int \rho(x) dx = 1$. Door het interval $[a, b]$ te verdelen in n gelijke subintervallen $[x_j, x_{j+1}]$, met lengte $\Delta = (b - a)/n$ kunnen we dit kanssysteem benaderen door een discreet systeem. In ieder subinterval $[x_j, x_{j+1}]$ kan een punt $\hat{x}_j$ worden gevonden zodanig dat $\rho(\hat{x}_j)\Delta = \int_{x_j}^{x_{j+1}} \rho(x) dx$. We definieren $\rho_j^\Delta = \rho(\hat{x}_j)\Delta$. Deze ρ_j vormen een discrete kansverdeling ρ^Δ die de gegeven continue kansverdeling benadert, en die in de limiet $\Delta \to 0$ dezelfde resultaten zal opleveren. Een uitzondering hierop vormt de statistische entropie. De uitdrukking $S_{stat}(\rho^{\Delta})$ divergeert; er geldt immers

$$S(\rho^{\Delta}) = -\sum_{j=1}^{n} \rho_j^{\Delta} \ln \rho_j^{\Delta} = -\sum_{j=1}^{n} \rho(\hat{x}_j)\Delta \ln(\rho(\hat{x}_j)\Delta) =$$

$$= -\ln \Delta - \sum_{j=1}^{n} \rho(\hat{x}_j)\,(\ln \rho(\hat{x}_j))\,\Delta.$$

Voor $\Delta \to 0$ gaat de eerste term naar $+\infty$, de tweede term naar de integraal $-\int_a^b \rho(x) \ln \rho(x)\, dx$. We kunnen de eerste term weglaten en de tweede term als definitie van de statistische entropie van de continue kansdichtheid $\rho(x)$ gebruiken.

Als de kansgrootheid x een fysische grootheid is met dimensie $[x]$, dan heeft de kansdichtheid $\rho(x)$ de dimensie $[x]^{-1}$. In een fysische uitdrukking mogen alleen logaritmen van dimensieloze grootheden genomen worden. Dit betekent dat we de entropie $S_{stat}(\rho)$ moeten definieren als $-\int_a^b \rho(x) \ln(\alpha^{-1}\rho(x))dx$, met een constante α die dimensie $[x]^{-1}$ heeft, maar verder willekeurig is. Het gevolg is dat de op deze manier gedefiniëerde statistische entropie tot op een additieve constante bepaald is: voor twee verschillende constanten α_1 en α_2 is het verschil van de bijbehorende statistische entropieën $(S_{stat})_1$ en $(S_{stat})_2$ gelijk aan de constante $\ln(\alpha_1/\alpha_2)$.

De statistische entropie, gedefiniëerd als $S_{stat}(\rho) = \int_a^b \rho(x) \ln(\alpha\rho(x))dx$ is zelf dimensieloos. In de statische mechanica willen we de statistische entropie identificeren met de thermodynamische entropie, een grootheid die de dimensie [energie][temperatuur]$^{-1}$ heeft.

Op grond van deze argumenten komen we, in de geest van het postulaat van Boltzmann, tot de identificatie van de thermodynamische entropie als functie van U en V, of van E en V,

$$S(E,V) = -k_B \int_{E \leq H(\vec{r},\vec{p}) \leq E+\Delta E} \frac{1}{\Omega(E,V)\Delta E} \ln \frac{1}{\alpha\, \Omega(E,V)\Delta E}\; d\vec{r} d\vec{p}.$$

Aangezien $\Omega(E,V)\Delta E$ contant is, geeft dit direct (bij benadering) de fundamentele formule

$$S(E,V) = k_B\, \ln\left(\alpha\Omega(E,V)\Delta E\right).$$

Hierin is k_B de *constante van Boltzmann*, een belangrijke natuurconstante met dimensie [energie][temperatuur]$^{-1}$, en α een willekeurige constante met dimensie [actie]$^{-3N}$, die verder wat betreft thermodynamische relaties geen rol zal blijken te spelen. De onbepaaldheid in deze definitie ten gevolge van het optreden van de constante α correspondeert met het feit dat de thermodynamische entropie tot op een additieve constante na bepaald is.

We kunnen uit deze uitdrukking nieuwe thermodynamische relaties afleiden. Door $S(E,V)$ partieel naar $E=U$ en V te definieren krijgen we uitdrukkingen voor T en P als functies van $U=E$ en V,

$$T(U,V) = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V\right]^{-1} = \left[k_B \frac{1}{\Omega}\frac{\partial \Omega}{\partial E}\right]^{-1}$$

$$P(U,V) = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial E}\right)^{-1}\frac{\partial \Omega}{\partial V}.$$

We zullen dit verderop toelichten aan het voorbeeld van het *ideale gas* waarbij we de functie $\Omega(E,V)$, en dus ook $S(E,V)$, expliciet kunnen uitrekenen.

We moeten bij dit alles bedenken dat we kunnen verwachten dat de correspondentie tussen de resultaten verkregen met het microkanoniek ensemble strict genomen alleen geldt in de limiet van een zeer groot systeem, de z.g. *thermodynamische limiet*.

OPMERKING. Het cruciale punt in de discussie van het verband tussen het microkanoniek ensemble en de thermodynamica is de identificatie van de statistische entropie S_{stat} met de thermodynamische entropie via een formule van de vorm

$$S = k_B \ln(\alpha\Omega(E,V)\Delta E).$$

De verwezenlijking van het door deze formule gegeven algemene idee kent nog verschillende varianten. In de literatuur vindt men vaak als formule voor de entropie

$$S = k_B \ln\left(\frac{1}{h^{3N}N!}\Omega(E,V)\Delta E\right),$$

met daarin h de constante van Planck (zonder de factor 2π). Soms wordt de factor $(h^{3N}N!)^{-1}\Delta E$ in de definitie van $\Omega(E,V)$ opgenomen en krijgt men toch weer

$$S = k_B \ln \Omega(E,V)$$

Merk op dat de constante α in de algemene formule nodig is om er voor te zorgen dat de uitdrukking waarvan de logaritme genomen wordt dimensieloos is. De keuze $\alpha = h$ suggereert een verband met de quantummechanica, hetgeen een beetje misleidend is in de volledig klassieke context waarin we hier werken. De factor $1/N!$, die men gebruikt bij een systeem van N identieke deeltjes, dient er voor om bepaalde paradoxen te voorkomen die optreden bij de behandeling van de totale entropie van mengsels. Ook dit suggereert ten onrechte een verband met de quantummechanica. Omdat beide modificaties geen invloed hebben op de hier afgeleide thermodynamische relaties laat ik de reden voor deze modificaties verder onbesproken.

Voor een *ideaal gas* , een systeem met Hamiltoniaan

$$H(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \ldots, \vec{p}_N) = H(\vec{r}, \vec{p}) = \sum_{j=1}^{N} \frac{\vec{p}_j^2}{2m},$$

kunnen we $\Omega(E,V)$ expliciet berekenen. We hebben in 1.1. gezien dat $\Omega(E,V)$ gelijk is aan de afgeleide naar E van

$$\Sigma(E,V) = \int_{0 \leq H(\vec{r},\vec{p}) \leq E} d\vec{r} d\vec{p},$$

het faseruimtevolume binnen het hypervlak $H(\vec{r},\vec{p}) = E$. We berekenen daarom eerst $\Sigma(E,V)$. Dit doen we in twee stappen.

a. Omdat de Hamiltoniaan niet van de plaatscoordinaten $\vec{r} = (\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)$ afhangt kunnen we de integratie over deze variabelen onmiddelijk uitvoeren. Dit geeft

$$\Sigma(E,V) = V^N \int_{0 \leq \sum_{j=1}^{N} \frac{p_j^2}{2m} \leq E} d\vec{p}.$$

Merk op dat we het feit hebben verwaarloosd dat er in de Hamiltoniaan een potentiaal moet zijn die ongelijk aan 0 is in een klein gedeelte van het vat, aan de wand, en die er voor zorgt dat de deeltjes in het vat opgesloten blijven. Men kan nagaan dat de bijdrage hiervan in de integraal kan worden verwaarloosd.

b. De integraal over de resterende $3N$ impulsvariabelen geeft het volume van een bol met straal $(2mE)^{1/2}$ in de $3N$-dimensionale Euclidische ruimte. De algemene formule voor het volume $V_d(R)$ van een bol in de d-dimensionale ruimte is bekend en is gelijk aan

$$V_d(R) = \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(\frac{d}{2}+1)} R^d,$$

met Γ de *gamma-functie*

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty e^{-t} t^{z-1} dt.$$

(Zie mijn aparte notitie *Inhoud en oppervlak van een bol in* R^d.) We hebben hier $d = 3N$ en $R = (2mE)^{1/2}$. Daarmee krijgen we

$$\Sigma(E,V) = V^N \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)} (2mE)^{\frac{3N}{2}}$$

en vervolgens

$$\Omega(E,V) = \frac{d\Sigma(E,V)}{dE} = \frac{V^N}{E} \frac{3N}{2} \frac{(2\pi m E)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)},$$

hetgeen met $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$, een bekende eigenschap van de gamma-functie - zie mijn notitie - gelijk is aan

$$\Omega(E,V) = \frac{d\Sigma(E,V)}{dE} = \frac{V^N}{E} \frac{(2\pi mE)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2})}.$$

Met de formule $\Gamma(n) \approx n!$ en met $n! \approx e^{-n}n^n$, de grovere vorm van de formule van Stirling voor benadering van $n!$ bij grote n, vinden we tenslotte

$$\Omega(E,V) = \frac{1}{E} e^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{4\pi mE}{3N}\right)^{\frac{3N}{2}} V^N,$$

voor zeer grote waarden van N. Merk hierbij nog op dat $\Omega(E,V)$ de dimensie $[\text{actie}]^{3N}[\text{energie}]^{-1}$ heeft.

De entropie is

$$S(E,V) = k_B \ln\left(\alpha\Omega(E,V)\Delta E\right) = k_B \ln\left[\alpha\frac{\Delta E}{E} e^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{4\pi mEV^{\frac{2}{3}}}{3N}\right)^{\frac{3N}{2}}\right] =$$

$$= k_B \left[\frac{3N}{2} \ln\left(\alpha^{-\frac{3N}{2}} \frac{4\pi mEV^{\frac{2}{3}}}{3N}\right) + \ln\frac{\Delta E}{E} + \frac{3N}{2}\right],$$

vanwege de aanwezigheid van α tot op een additieve constante na bepaald, in overeenstemming met de algemene thermodynamische definitie van entropie die uit de tweede hoofdwet volgt. Door partiële differentiatie vindt men uit de relatie

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$$

de afgeleide thermodynamische grootheden

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = k_B\,\frac{3N-2}{2E} \approx \frac{3}{2}\frac{k_B N}{E},$$

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{k_B N}{V}.$$

De eerste relatie geeft

$$E = \frac{3}{2}Nk_BT,$$

een uitdrukking voor de energie als functie van de temperatuur, die leidt tot

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}Nk_B.$$

met C_V de soortelijke warmte bij constant volume. Deze is dus gelijk aan $\frac{1}{2}k_B$ per vrijheidsgraad. De tweede relatie is niets anders dan de toestandsvergelijking van een ideaal gas, de vergelijking van Boyle en Gay-Lussac,

$$PV = k_B NT.$$

4. HET KLASSIEKE KANONIEKE ENSEMBLE

4.1. DE DEFINITIE VAN HET KANONIEKE ENSEMBLE

We bezien als typisch systeem opnieuw een vaste hoeveelheid gas opgesloten in een vat met volume V. Ditmaal is het niet meer volledig geïsoleerd. Er is warmteuitwisseling met de omgeving mogelijk; het systeem verkeert in thermisch evenwicht met die omgeving. Met een dergelijk systeem associëert men het *kanonieke ensemble*, een verdeling in de faseruimte beschreven door de kansdichtheid

$$\rho(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{e^{-\beta H(\vec{r},\vec{p})}}{Z(\beta, V)}.$$

De normalisatiefactor

$$Z(\beta, V) = \int_\Gamma e^{-\beta H(\vec{r},\vec{p})}\, d\vec{r} d\vec{p}$$

noemt men meestal *partitiefunctie*. Merk op dat deze normalisatiefactor kan worden uitgedrukt in de structuurfunctie of toestandsintegraal Ω van het microkanonieke ensemble, volgens

$$Z(\beta, V) = \int_0^\infty e^{-\beta E}\, \Omega(E, V)\, dE.$$

We hebben hierbij weer aangenomen dat de laagste energie gelijk aan 0 is. De parameter β heeft dimensie [energie]$^{-1}$; de fysische betekenis van β zal nog worden besproken. Merk ook op dat deze kansverdeling niet op een dunne energieschil is geconcentreerd, zoals bij het microkanoniek ensemble, maar in de gehele faseruimte verschillend van nul is. Dit betekent dat de totale energie van het systeem geen scherpe waarde heeft, maar een kansgrootheid is geworden.

De gemiddelde energie is het gemiddelde van de Hamiltoniaan ten opzichte van de kanonieke kansverdeling, dus

$$\overline{E} = \frac{1}{Z(\beta, V)} \int_\Gamma H(\vec{r}, \vec{p})\, e^{-\beta H(\vec{r},\vec{p})}\, d\vec{r} d\vec{p}.$$

Ook dit kan men in termen van $\Omega(E, V)$ schrijven; het wordt dan

$$\overline{E} = \frac{1}{Z(\beta, V))} \int_0^\infty E e^{-\beta E}\, \Omega(E, V) dE.$$

Deze formule voor $\overline{E}$ heeft de vorm

$$\overline{E} = \int_0^\infty E\, g(E) dE,$$

met

$$g(E) = e^{-\beta E} \frac{\Omega(E,V)}{Z(\beta,V)}$$

de dichtheidsfunctie die de *kansverdeling* van de energie beschrijft. We kunnen $\overline{E}$ op een handige manier in de partitiefunctie uitdrukken, door naar β te differentiëren volgens

$$-\frac{1}{Z(\beta,V)} \frac{\partial}{\partial \beta} \int_0^\infty e^{-\beta E} \Omega(E,V) dE = -\frac{1}{Z(\beta,V)} \frac{\partial Z(\beta,V)}{\partial \beta}.$$

Hieruit krijgen we tenslotte als belangrijke resultaat

$$\overline{E} = -\frac{1}{Z(\beta,V)} \frac{\partial Z(\beta,V)}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\alpha Z(\beta,V)),$$

met α weer een constante met dimensie $[\text{actie}]^{-3N}$ - eventueel de zelfde als eerder bij het verband tussen statistische en thermodynamische entropie bij het microkanoniek ensemble, die er voor zorgt dat de factor αZ binnen de logaritme dimensieloos is.

Op dezelfde manier berekenen we een uitdrukking voor de standaardafwijking van E in het kwadraat. We gebruiken

$$(\Delta E)^2 = \overline{(E - \overline{E})^2} = \overline{E^2} - (\overline{E})^2$$

en berekenen apart $\overline{E^2}$ als

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z(\beta,V)} \int_0^\infty E^2\, e^{-\beta E} \Omega(\beta,V) dE.$$

Met behulp van afgeleiden naar β wordt dit

$$\frac{1}{Z(\beta,V)} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \int_0^\infty e^{-\beta E} \Omega(\beta,V) dE = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}.$$

Een eenvoudige berekening laat zien dat dit gelijk is aan

$$\left(\frac{\partial \ln(\alpha Z)}{\partial \beta}\right)^2 + \frac{\partial^2 \ln(\alpha Z)}{\partial \beta^2}.$$

Met

$$\left(\overline{E}\right)^2 = \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\alpha Z)\right)^2$$

krijgen we dan tenslotte

$$(\Delta E)^2 = \frac{\partial^2}{\partial\beta^2}\ln(\alpha Z(\beta,V)) = -\frac{\partial\overline{E}}{\partial\beta}.$$

Het is duidelijk dat de structuurfunctie $\Omega(E,V)$ van het microkanonieke ensemble nog steeds een handig hulpmiddel is, en vooral dat de partitiefunctie $Z(\beta,V)$ belangrijk zal zijn voor het berekenen van fysische grootheden in het kanonieke ensemble.

Het voorafgaande kan vereenvoudigd worden als we aannemen dat de krachten op de deeltjes niet van hun snelheden afhangen. Het geval van geladen deeltjes die zich in een magnetisch veld bewegen wordt daarmee uitgesloten. De Hamiltoniaan is dan van de vorm

$$H(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N,\vec{p}_1,\ldots,\vec{p}_N) = \sum_{j=1}^{N}\frac{\vec{p}_j^{\,2}}{2m} + V(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N),$$

waardoor de uitdrukking voor de partitiefunctie $Z(\beta,V)$ een product wordt van twee afzonderlijke integralen, één over de impulsen en de tweede over de plaatscoördinaten,

$$\left(\int_{R^{3N}} e^{-\beta\sum_{j=1}^{N}\frac{\vec{p}_j^{\,2}}{2m}}\,d\vec{p}_1\ldots\vec{p}_N\right)\left(\int_{V^N} e^{-\beta V(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)}\,d\vec{r}_1\ldots\vec{r}_N\right).$$

De integraal over de impulsen kunnen we onmiddelijk schrijven als een product van $3N$ identieke 1-dimensionale integralen. Door de factor $(\beta/2m)^{1/2}$ in de integratievariabelen op te nemen krijgen we

$$\int_{R^{3N}} e^{-\beta\sum_{j=1}^{N}\frac{\vec{p}_j^{\,2}}{2m}}\,d\vec{p}_1\ldots\vec{p}_N = \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}}\left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u^2}du\right)^{3N},$$

met daarin de $3N$-de macht van een bekende Gaussische integraal, die gelijk is aan $\pi^{1/2}$. (Zie mijn notitie *Gaussische Integralen*). De tweede integraal, de *configuratie-integraal*,

$$Q(\beta,V) = Q_N(\beta,V) = \int_{V^N} e^{-\beta V(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)}d\vec{r}_1\ldots\vec{r}_N,$$

kan men zonder verdere gegevens over de potentiaal niet berekenen. Het uiteindelijke resultaat voor $Z(\beta,V)$ is

$$Z(\beta,V) = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}} Q_N(\beta,V).$$

We hebben het kanonieke ensemble in eerste instantie *gepostuleerd*. Dit is gerechtvaardigd door de goede resultaten die men er mee bereikt. Het kan aannemelijk worden gemaakt dat het ook mogelijk is om het *af te leiden* uit het microkanoniek ensemble. In de fysische literatuur vindt men verschillende heuristische bewijzen, waarvan de overtuigingskracht een kwestie van smaak is. Bovendien gebruikt men daarbij de bij het microkanoniek ensemble gevonden verbanden met de thermodynamica. Dit is conceptueel niet fraai; het kanoniek ensemble behoort *binnen de context van de statistische mechanica* uit het microkanoniek ensemble te worden afgeleid. *Daarna* moet men nog het verband van het kanoniek ensemble met de thermodynamica laten zien. Overigens is een *wiskundig* streng bewijs in deze geest technisch zeer moeilijk en is tot nu toe alleen gegeven voor een tamelijk beperkte klasse van systemen. Ik zal in het volgende eerst een korte schets geven van de op zich zelf tamelijk plausibele *fysische* gedachtengang waarvan men daarbij uitgaat en vervolgens een suggestieve redenering waarmee men de spcecifieke vorm van de kansverdeling van het kanoniek ensemble kan begrijpen.

Zij $\mathcal{S}_1$ het systeem waarvoor we willen bewijzen dat het statistisch-mechanisch wordt beschreven door het kanoniek ensemble. Het bestaat uit een vast aantal deeltjes N_1, opgesloten in een vat met volume V_1 en bevindt zich in *thermisch* contact met een tweede *zeer groot* systeem $\mathcal{S}_2$, een *warmtebad*, bestaande uit N_2 deeltjes, opgesloten in een vat met volume V_2. De deeltjes kunnen niet door de wand tussen $\mathcal{S}_1$ en $\mathcal{S}_2$, maar ze hebben wel wisselwerking met elkaar. Thermodynamisch betekent dit dat de twee systemen wel warmte uitwisselen maar geen materie. Het totale systeem $\mathcal{S}$, bestaande uit $\mathcal{S}_1$ en $\mathcal{S}_2$, is volledig geïsoleerd. Het is in thermodynamisch evenwicht en heeft dus overal dezelfde temperatuur. We mogen het daarom statistisch beschrijven met behulp van het microkanoniek ensemble, een verdeling in de faseruimte Γ van $\mathcal{S}$, bij scherpe energie E, of, in benadering, met de energie in een klein interval $[E, E+\Delta E]$. We geven de afzonderlijke faseruimtes van $\mathcal{S}_1$ en $\mathcal{S}_2$ aan als Γ_1, respectievelijk Γ_2. De deeltjesaantallen N_1, N_2 en $N = N_1 + N_2$ zijn vaste gtallen. De energie E van het grote systeem is een vast getal, als we even afzien van de onscherpte in het geval we met het microkanonieke ensemble bij een klein energie-interval werken. De energieën E_1 en E_2 van de deelsystemen zijn echter *kansvariabelen*. We geven de plaats- en impulscoördinaten van de deeltjes van systeem $\mathcal{S}_1$ aan als $(\vec{r}_1, \vec{p}_1)$, die van $\mathcal{S}_2$ als $(\vec{r}_2, \vec{p}_2)$, samen

$$(\vec{r}, \vec{p}) = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_1, \vec{p}_2).$$

We veronderstellen dat we de Hamiltoniaan kunnen schrijven als een som van drie termen

$$H(\vec{r}, \vec{p}) = H_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1) + V_{1,2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + H_2(\vec{r}_2, \vec{p}_2),$$

met $V_{1,2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ een potentiaal die de de wisselwerking tussen deeltjes van $\mathcal{S}_1$ en deeltjes van $\mathcal{S}_2$ beschrijft.

Als we in het algemeen in de kansrekening een kansdichtheid ρ in n variabelen $x_1, \ldots, x_n$ integreren over een deel van de variabelen, zeg $x_{p+1}, \ldots, x_n$, krijgen we een 'gereduceerde' kansverdeling $\hat{\rho}$ over de resterende variabelen $x_1, \ldots, x_p$, volgens

$$\hat{\rho}(x_1, \ldots, x_p) = \int \cdots \int \rho(x_1, \ldots, x_p, x_{p+1}, \ldots, x_n) dx_{p+1} \ldots dx_n.$$

Dit idee passen we toe op het microkanonieke ensemble, als kansverdeling in de faseruimte van het *totale* systeem $\mathcal{S}$, d.w.z. we integreren de microkanonieke kansdichtheid $\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_1, \vec{p}_2)$ over de variabelen $(\vec{r}_2, \vec{p}_2)$ van het grote systeem $\mathcal{S}_2$, het warmtebad, en krijgen dan een kansdichtheid $\hat{\rho}_1$ in de variabelen $\vec{r}_1, \vec{p}_1$ van $\mathcal{S}_1$, het systeem waar het eigenlijk om gaat. Daarmee kunnen we het gemiddelde berekenen van fysische grootheden $f_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1)$, die alleen op systeem $\mathcal{S}_1$ betrekking hebben, in eerste instantie volgens

$$\langle f_1 \rangle_1 = \int_{E \leq H(\vec{r}, \vec{p}) \leq E + \Delta E} f_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1) d\vec{r} d\vec{p},$$

hetgeen we kunnen schrijven als

$$\langle f_1 \rangle_1 = \int_{\Gamma_1} f_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1) \hat{\rho}_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1) d\vec{r}_1 d\vec{p}_1,$$

met $\hat{\rho}$ een kansdichtheid gegeven als

$$\hat{\rho}_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1) =$$

$$= \frac{1}{\Omega(E, V)\Delta E} \int_{E \leq H_2(\vec{r}_2, \vec{p}_2) \leq E + \Delta E + H_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1)} d\vec{r}_2 d\vec{p}_2$$

of, als we ΔE verwaarlozen ten opzichte van de term H_1 en bovendien aannemen dat de bijdrage van de term $V_{1,2}$ in de beschrijving van het integratiegebied eveneens verwaarloosbaar is,

$$\hat{\rho}_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1) = \frac{1}{\Omega(E, V)\Delta E} \int_E^{E + H_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1)} \Omega_2(E_2, V_2) dE_2,$$

Men laat vervolgens het warmtebad $\mathcal{S}_2$ naar oneindig gaan, d.w.z. men neemt $E_2 \to \infty$, $N_2 \to \infty$ en $V_2 \to \infty$, maar zodanig dat de verhoudingen N_2/V_2 en E_2/V_2 constant blijven, en met daarbij de eerste gelijk aan de gegeven verhouding N_1/V_1 en de tweede, voor een geval van puntdeeltjes in $\mathcal{S}_1$ en $\mathcal{S}_2$, gelijk aan $\frac{3}{2}$ maal een parameter β. Voor een bepaalde klasse van interactietermen $V_{1,2}$ kan men wiskundig streng bewijzen dat onder deze limiet de 'gereduceerde' kansdichtheid $\hat{\rho}_1$ op Γ_1 een kansdichtheid als limiet heeft *en* dat dit de kansdichtheid van het kanoniek ensemble is. Een cruciale aanname daarbij is dat $V_{1,2}$ 'voldoende' klein is, een wat paradoxaal aandoende veronderstelling, omdat het fysische idee van een systeem in een warmtebad juist berust op de *aanwezigheid* van interactie tussen de deeltjes van de twee systemen.

We geven tenslotte een redenering die de vorm van de kansverdeling van het kanoniek ensemble, in het bijzonder de 'Boltzmann factor' $e^{-\beta H}$, plausibel maakt. Het totale systeem $\mathcal{S}$ is een geïsoleerd systeem. We beschrijven het daarom met het microkanonieke ensemble, met energie tussen E en $E + \Delta E$. De microkanonieke kansverdeling is

$$\rho(z_1, z_2) = \frac{1}{\Sigma(E + \Delta E) - \Sigma(E)}$$

voor $E \leq H(z_1, z_2) \leq E + \Delta E$ en

$$\rho(z_1, z_2) = 0$$

daarbuiten met daarbij z_1 en z_2 alle coördinaten en impulsen van $\mathcal{S}_1$, respectievelijk $\mathcal{S}_2$. Deze verdeling induceert een kansverdeling $\rho_1(z_1)$ voor $\mathcal{S}_1$ door $\rho(z_1, z_2)$ te integreren. De kans om het systeem $\mathcal{S}_1$ in een volume$V_1 \subset \Gamma_1$ aan te treffen is

$$\int_{V_1 \subset \Gamma_1} \rho_1(z_1) dz_1.$$

Er geldt

$$\begin{aligned}
\int_{V_1 \subset \Gamma_1} dz_1\, \rho_1(z_1) &= \int_{V_1 \subset \Gamma_1} dz_1 \int_{\Gamma_2} dz_2\, \rho(z_1, z_2) = \\
&= \int_{V_1 \subset \Gamma_1} dz_1 \left[\int dz_2 \frac{1}{\Sigma(E + \Delta E) - \Sigma(E)} \right],
\end{aligned}$$

waarbij er in de tweede integraal geïntegreerd wordt over een z_1-afhankelijk gebied in Γ_2 bestaande uit alle punten z_2 zodanig dat $E \leq H(z_1, z_2) \leq E + \Delta E$. In het algemeen geldt

$$H(z_1, z_2) = H_1(z_1) + H_2(z_2) + H_{1,2}(z_1, z_2).$$

We *veronderstellen* nu dat de interactieterm $H_{1,2}$ mag worden verwaarloosd, m.a.w. dat

$$H(z_1, z_2) = H_1(z_1) + H_2(z_2).$$

Verder veronderstellen we dat $\Delta E \ll E$, dus dat we $\Sigma(E + \Delta E) - \Sigma(E)$ mogen vervangen door $\Omega(E)\Delta E$. We krijgen daarmee

$$\begin{aligned}
&\int_{V_1 \subset \Gamma_1} dz_1\, \rho_1(z_1) = \\
&= \int_{V_1 \subset \Gamma_1} dz_1 \left[\int_{E - H_1(z_1) \leq H_2(z_2) \leq E + \Delta E - H_1(z_1)} dz_2 \frac{1}{\Omega(E)\Delta E} \right] = \\
&= \int_{V_1 \subset \Gamma_1} dz_1 \frac{\Sigma_2(E - H_1(z_1) + \Delta E) - \Sigma_2(E - H_1(z_1))}{\Omega(E)\Delta E} \approx \\
&\approx \int_{V_1 \subset \Gamma_1} dz_1 \frac{\Omega_2(E - H_1(z_1))}{\Omega(E)}.
\end{aligned}$$

In deze benadering hebben we dus

$$\rho_1(z_1) = \frac{\Omega_2(E - H_1(z_1))}{\Omega(E)}.$$

We nemen links en rechts de logarithme

$$\ln \rho_1(z_1) = \ln \Omega_2(E - H_1(z_1)) - \ln \Omega(E)$$

en ontwikkelen de eerste term aan de rechterkant in een Taylor-reeks om E als

$$\ln \rho_1(z_1) = \ln \Omega_2(E) - \left(\frac{\partial}{\partial E'} \ln \Omega_2(E')\right)_{E'=E} H_1(z_1) + \ldots - \ln \Omega(E).$$

We veronderstellen nu verder nog dat $\mathcal{S}_2$ veel groter is dan $\mathcal{S}_1$. We kunnen dan de hogere orde termen in de reeks verwaarlozen. We noemen $\left(\frac{\partial}{\partial E'}\right)_{E'=E} = \beta$ en krijgen dan

$$\begin{aligned} &\ln \rho_1(z_1) = \ln \Omega_2(E) - \beta H_1(z_1) - \ln \Omega(E) = \\ &= \ln \Omega_2(E) + \ln e^{-\beta H_1(z_1)} - \ln \Omega(E) = \ln \frac{\Omega_2(E)}{\Omega(E)} e^{-\beta H_1(z_1)}. \end{aligned}$$

We hebben dus tenslotte

$$\rho_1(z_1) \approx \frac{\Omega_2(E)}{\Omega(E)} e^{-\beta H_1(z_1)},$$

met daarin inderdaad de 'Boltzmann factor' $e^{-\beta H_1(z_1)}$.

4.3. HET VERBAND MET DE THERMODYNAMICA

We willen ook voor het kanonieke ensemble, in overeenstemming met het algemene programma van de statistische fysica, verband leggen tussen de microscopische beschrijving en de thermodynamica. Het blijkt dat men op een natuurlijke manier vanuit het kanonieke ensemble terecht komt in de opzet van de thermodynamica waarbij de basisvariabelen V en T zijn. Dit is verkregen door de *vrije energie* $F = U - TS$ als nieuwe grootheid in te voeren, en daarmee U als basisgrootheid te elimineren. De vrije energie F treedt dan op als centrale functie $F = F(V, T)$, die men voor een specifiek systeem zal proberen te vinden, en waaruit men met behulp van de op de eerste en tweede hoofdwet gebaseerde formule

$$dF = -PdV - SdT$$

door partiële differentiatie S en P kan verkrijgen. Zie hiervoor *Thermodynamica* in *Hulpmateriaal* ... .

Het kanoniek ensemble heeft twee *parameters*, V en β. Het volume V correspondeert natuurlijk met het volume V als thermodynamische basisgrootheid.

De afleiding van het kanoniek uit het microkanoniek ensemble suggereert een verband tussen β en de absolute temperatuur T, de tweede thermodynamische basisvariabele, volgens $\beta^{-1} = k_B T$, of $T = (k_B\beta)^{-1}$. Vervolgens legt men, net als in het geval van het microkanoniek ensemble, verband tussen de normalisatiefactor van de kansdichtheid van het ensemble, in dit geval de partitiefunctie $Z(\beta, V)$, en de centrale functie van de thermodynamica, in dit geval de vrije energie $F = F(T, V)$. Voor het kanoniek ensemble neemt men

$$F(T,V) = -k_B T \ln\left(\alpha Z(T,V)\right),$$

waarbij we de identificatie $\beta^{-1} = k_B T$ hebben gebruikt om β door T te vervangen. We hebben hierin weer de constante α met dimensie $[\text{actie}]^{-3N}$ om een dimensieloze grootheid binnen de logaritme te krijgen. Merk op dat dit betekent dat voor twee zulke constanten α_1 en α_2 het verschil van de bijbehorend vrije energiëen F_1 en F_2 gelijk is aan $-k_B T\ \ln(\alpha_1/\alpha_2)$, hetgeen in overeenstemming is met de onbepaaldheid van S in $F = U - TS$.

We leiden nu de thermodynamische relaties af. Voor de druk als functie van T en V krijgen we

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = k_B T \left(\frac{\partial}{\partial V}\ln(\alpha Z)\right)_T = k_B T \frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_T .$$

Merk op dat de constante α niet meer in dit resultaat voorkomt. Voor de entropie vinden we

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k_B \ln(\alpha Z) + k_B T \frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V .$$

De constante α komt in dit resultaat nog wel voor, zoals in verband met de onbepaaldheid in S ook te verwachten is. Door de bovenstaande relatie met T te vermenigvuldigen krijgt men

$$TS = -F + k_B T^2 \frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V ,$$

of

$$U = F + TS = k_B T^2 \frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V ,$$

en hieruit kan men door nogmaals naar T te differentiëren C_V vinden, de soortelijke warmte bij constant volume, een ook in de context van het microkanonieke ensemble verkregen belangrijke thermodynamische grootheid.

Merk nog op dat we *achteraf*, met behulp van de relatie $F = -\beta^{-1}\ln\alpha Z$, dus met $Z^{-1} = \alpha e^{\beta F}$, de kansdichtheid van het kanoniek ensemble kunnen schrijven als

$$\rho(\vec{r},\vec{p}) = \alpha\, e^{-(H(\vec{r},\vec{p})-F)/k_B T}.$$

In de literatuur gebruikt men vaak een factor h^{-3N} in de formule die het verband geeft tussen de partitiefunctie en de vrije energie, en bovendien een factor $(N!)^{-1}$ voor systemen bestaande uit identieke deeltjes, om de zelfde reden als men iets dergelijks doet in de context van het microkanoniek ensemble, bij het verband tussen entropie en toestandsintegraal. Zie mijn opmerking aan het einde van Sectie 3.2.

4.4. VOORBEELD: HET IDEALE GAS

Voor een *ideaal gas*, een systeem met Hamiltoniaan

$$H(\vec{r},\vec{p}) = H(\vec{p}) = \sum_{j=1}^{N} \frac{\vec{p}_j^{\,2}}{2m},$$

kan de partitiefunctie $Z(\beta, V)$ direct berekend worden met de formule aan het einde van Sectie 4.1. We verwaarlozen weer de bijdrage van de wandpotentiaal, die er voor zorgt dat de deeltjes in het vat opgesloten blijven, en krijgen dan onmiddelijk

$$Q_N(\beta, V) = \int_V e^{-\beta V(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)} d\vec{r}_1 \ldots \vec{r}_N = V^N,$$

en dus

$$Z(\beta, V) = V^N \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}}.$$

Vergeleken met de eerdere berekening van de toestandsintegraal $\Omega(E, V)$ voor het ideale gas in het microkanonieke ensemble is de berekening van de partitiefunctie bijzonder eenvoudig. We hebben in beide gevallen de bijdrage van de wandpotentiaal verwaarloosd. Bij de berekening van $\Omega(E, V)$ moesten we ook nog de benaderingsformule van Stirling te hulp roepen. De berekening van $Z(\beta, V)$ is verder exact.

OPMERKING: De oorzaak van de grotere eenvoud in bovenstaande berekening is natuurlijk de exponentiële functie in de integrand, waardoor sommen overgaan in producten. Dit is niet alleen van belang voor het geval van een ideaal gas. Als de Hamiltoniaan geschreven kan worden worden als een som

$$H(\vec{r},\vec{p}) = \sum_{\gamma} H_\gamma(r_\gamma, p_\gamma),$$

met (r_γ, p_γ) aparte deelcollecties van de faseruimtevariabelen $\vec{r}, \vec{p}$, wordt de partitiefunctie een product van partitiefuncties $Z_\gamma(\beta, V)$ volgens

$$Z(\beta, V) = \int_\Gamma e^{-\beta H(\vec{r},\vec{p})} d\vec{r} d\vec{p} =$$

$$= \prod\nolimits_\gamma \int_{\Gamma_\gamma} e^{-\beta H_\gamma(r_\gamma,p_\gamma)} dr_\gamma dp_\gamma = \prod\nolimits_\gamma Z_\gamma(\beta, V_\gamma).$$

Dit vereenvoudigt niet alleen de berekeningen in het geval van het ideale gas, maar is ook nuttig bij sommige systemen, die niet ideaal zijn, maar wel bestaan uit een aantal niet met elkaar wisselwerkende deelsystemen. Een voorbeeld is een N-deeltjes systeem met een Hamiltoniaan, die een som van 1-deeltjes Hamiltonianen is, zoals bij het ideaal gas, maar waarbij de deeltjes beïnvloed worden door een uitwendige potentiaal $V_1(\vec{r})$. Men krijgt dan

$$Z(\beta, V) = \left(\int_V e^{-\beta V_1(\vec{r}_1)} d\vec{r}_1 \right)^N \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} .$$

Dit zouden we kunnen gebruiken om de fout te schatten die we hebben gemaakt door bij het ideaal gas de wandpotentiaal te verwaarlozen.

Zie voor verdere opmerkingen over het nut en het gebruik van *factoriseerbare* partitiefuncties Hoofdstuk 1 van de syllabus, Sectie 1.8, blz. 24 - 26. (Facultatief).

Uit de partitiefunctie kunnen we belangrijke fysische grootheden berekenen.

a. In Sectie 3.1. hebben we algemene uitdrukkingen afgeleid voor $\overline{E}$ en $(\Delta E)^2$, het gemiddelde en de standaardafwijking in het kwadraat van de totale energie. Hierin substitueren we de boven afgeleide uitdrukking voor $Z(\beta, V)$. Dit geeft voor $\overline{E}$ de uitdrukking

$$\overline{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\alpha V^N \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} \right] = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\beta^{-\frac{3}{2}N}) = \frac{3N}{2\beta}.$$

Voor $(\Delta E)^2$ krijgen we, met de in 4.1 gevonden algemene formule voor $(\Delta E)^2$,

$$(\Delta E)^2 = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{3N}{2\beta} \right) = \frac{3N}{2\beta^2},$$

dus voor de standaardafwijking zelf

$$\Delta E = \left(\frac{3N}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \beta^{-1}.$$

De parameter β correspondeert met een thermodynamische basisvariabele, de temperatuur T, volgens $\beta^{-1} = k_B T$. Hiermee kunnen we schrijven

$$\overline{E} = \frac{3}{2} N k_B T,$$

en

$$\Delta E = \left(\frac{3N}{2} \right)^{\frac{1}{2}} k_B T.$$

De eerste formule komt overeen met het resultaat van de berekening in het microkanoniek ensemble, als we ook nog $\overline{E}$ met de inwendige energie U de identificeren. We krijgen ook weer

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} N k_B.$$

In het kanoniek ensemble is de energie een kansgrootheid. De spreiding van deze grootheid is echter klein, immers we hebben

$$\frac{\Delta E}{\overline{E}} = \sqrt{\frac{2}{3N}}.$$

Dit quotiënt gaat naar 0 voor $N \to \infty$. De identificatie die we hierboven hebben gemaakt tussen $\overline{E}$ en de thermodynamische grootheid U is daarom in de *thermodynamische limiet* gerechtvaardigd.

We kunnen ook de kansdichtheid $g(E)$ zelf bekijken. Met behulp van $\Omega(E,V)$ en $Z(\beta,V)$ voor het ideaal gas krijgen we

$$g(E) = e^{\frac{3N}{2}} \, \frac{e^{-\frac{E}{k_B T}}}{E} \left(\frac{2E}{3Nk_BT}\right)^{\frac{3N}{2}} = \frac{e^{-\frac{E}{k_B T}}}{E} \left(\frac{E}{\overline{\overline{E}}}\right)^{\frac{3N}{2}} e^{\frac{3N}{2}}.$$

Voor $E \to 0$ en $E \to +\infty$ gaat $g(E)$ naar 0. Door de afgeleide naar E nul te stellen, vinden we dat er is één extremum is, een maximum, bij

$$E_{max} = \left(1 - \frac{2}{3N}\right) \overline{E}.$$

We weten dat $\Delta E/\overline{E}$ voor grote N zeer klein is. De functie $g(E)$ is dus scherp gepiekt, waarbij het maximum zeer weinig van het gemiddelde verschilt.

b. Voor het ideale gas is de vrije energie F, de centrale thermodynamische grootheid bij het kanoniek ensemble, als functie van V en T gelijk aan

$$F(V,T) = -k_B T \ln\left(\alpha V^N (2\pi m k_B T)^{\frac{3N}{2}}\right).$$

c. Door de vrije energie partiëel te differentiëren naar V en T krijgt men de druk P en de entropie S als functies van V en T. Dit wordt

$$P(V,T) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = k_B T \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_T = \frac{k_B N T}{V},$$

weer de ideale gaswet van Boyle en Gay-Lussac, en

$$S(V,T) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\frac{F}{T} + k_B T \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V = -\frac{F}{T} + \frac{3}{2} k_B N,$$

of

$$U = TS + F = \frac{3}{2} k_B N T.$$

De laatste formule geeft weer $C_V = \frac{3}{2} N k_B$.

4.5. DE SNELHEIDSVERDELING VAN MAXWELL EN BOLTZMANN

We beschouwen weer het algemene niet-ideale geval, met de restrictie dat we te maken hebben met krachten die niet van de snelheden afhangen, dus met een Hamiltoniaan

$$H(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \ldots, \vec{p}_N) = \sum_{j=1}^{N} \frac{\vec{p}_j^{\,2}}{2m} + V(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N).$$

We vragen ons af wat de gemiddelde snelheid van de deeltjes is, niet de gemiddelde snelheid van zeg het j-de deeltje, maar *de* gemiddelde snelheid van *de* deeltjes. We geven dit gemiddelde aan als $\langle \vec{v} \rangle$, waarbij we ditmaal $\vec{v}$ *niet* gebruiken als een verkorte notatie voor het N-tal $(\vec{v}_1, \ldots, \vec{v}_N)$, maar om het tripel kansvariabelen (v_x, v_y, v_z) aan te geven. De definitie van het gezochte gemiddelde is

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} \frac{1}{Z(\beta, V)} \int_\Gamma \frac{\vec{p}_j}{m} e^{-\beta H(\vec{r}, \vec{p})} \, d\vec{r} d\vec{p}.$$

Omdat de Hamiltoniaan symmetrisch is in de variabelen $(\vec{r}_j, \vec{p}_j)$, is dit gemiddelde toch weer gelijk aan het gemiddelde over één van de deeltjes, het doet er niet toe welk, dus bijvoorbeeld het eerste deeltje. We krijgen dus

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{Z(\beta, V)} \int_\Gamma \frac{\vec{p}_1}{m} e^{-\beta H(\vec{r}, \vec{p})} \, d\vec{r} d\vec{p}.$$

We kunnen zowel in de integraal als in de uitdrukking voor $Z(\beta, V)$ integreren over de plaatscoördinaten. Dit geeft in teller en noemer een factor $Q_N(\beta, V)$ die kan worden weggelaten. Het resultaat is

$$\langle \vec{v} \rangle = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{-\frac{3N}{2}} \int_{R^{3N}} \frac{\vec{p}_1}{m} e^{-\beta \sum_{j=1}^{N} \vec{p}_j^{\,2}/2m} \, d\vec{p}_1 \ldots d\vec{p}_N.$$

Dit kan worden geschreven als een product van afzonderlijke integralen, met als resultaat

$$\langle \vec{v} \rangle = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{-\frac{3N}{2}} \left(\int_{R^3} \frac{\vec{p}_1}{m} e^{-\beta \vec{p}_1^{\,2}/2m} d\vec{p}_1 \right) \left(\int_R e^{-\beta p^2/2m} dp \right)^{3(N-1)}.$$

We schrijven $\beta = (k_B T)^{-1}$ en gaan over op nieuwe variabelen, in de eerste integraal op de drie variabelen $v_x, v_y, v_z = (p_1)_x/m, (p_1)_y/m, (p_1)_z/m$ en in de 1-dimensionale integraal in de tweede factor op de variabele $u = (2mk_B T)^{-1/2} p$.

Het laatste geeft een factor maal de al eerder gebruikte elementaire Gaussische integraal $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u^2} du = \sqrt{\pi}$; we krijgen daarmee

$$\langle \vec{v} \rangle = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{R^3} \vec{v}\, e^{-m\vec{v}^2/2k_BT}\, d\vec{v},$$

of

$$\langle \vec{v} \rangle = \int_{R^3} \vec{v}\, f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z,$$

met

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2k_BT}.$$

Dit resultaat is één van de belangrijkste formules van de *kinetische gastheorie*, de *Maxwell-Boltzmann verdeling* voor de componenten van de snelheid van een deeltje in een een gas bestaande uit atomen met massa m, bij de absolute temperatuur T.

In de kinetische gastheorie berekent men statistische eigenschappen, gemiddelden en correlaties van fysische grootheden van afzonderlijke deeltjes. Daarbij gaat men uit van postulaten geformuleerd in een toestandsruimte van één deeltje of van enkele deeltjes. De Maxwell-Boltzmann verdeling is een kansverdeling in de snelheidsruimte van één deeltje. Hier hebben we deze verdeling afgeleid uit de meer fundamentele beschrijving van het systeem in de faseruimte.

De functie $f(v_x, v_y, v_z)$ beschrijft een in 0 gecentreerde *Gaussische verdeling* in drie variabelen. Door over twee variabelen, bijvoorbeeld v_y en v_z te integreren krijgen we uit $f(v_x, v_y, v_z)$ de kansverdeling voor één component, bijvoorbeeld v_x, als 'gereduceerde' verdeling

$$f_x(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-mv_x^2/2k_BT},$$

een Gaussische kansverdeling in één variabele. De kansdichtheden $f_y(v_y)$ en $f_z(v_z)$ hebben natuurlijk dezelfde vorm. Het is direct duidelijk dat de gemiddelde snelheid in een willekeurige richting 0 is. Voor de standaardafwijking geldt

$$\Delta v_x = \Delta v_y = \Delta v_z = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}.$$

Voor twee verschillende snelheidscomponenten, zeg v_x en v_y, geldt $\langle v_x v_y \rangle = 0$, zoals een eenvoudige berekening leert; ze zijn *ongecorreleerd*. Dit volgt ook al uit het feit dat de gemeenschappelijke kansdichtheid $f(v_x, v_y, v_z)$ gelijk is aan het product $f_x(v_x) f_y(v_y) f_z(v_z)$. De drie componenten v_x, v_y en v_z zijn *onafhankelijke* kansgrootheden. (Zie *Kanstheorie* en *Gaussische Integralen* in *Hulpmateriaal ...* .)

Men kan op deze manier ook eenvoudig nagaan dat de snelheden van twee *verschillende* deeltjes ongecorreleerd zijn.

5. HET KLASSIEKE GROOT-KANONIEKE ENSEMBLE

5.1. DE DEFINITIE VAN HET GROOT-KANONIEKE ENSEMBLE

Na een volledig geïsoleerd systeem en een systeem dat thermische uitwisseling met de buitenwereld heeft, bezien we tenslotte een systeem dat zowel warmte als materie met zijn omgeving kan uitwisselen. We denken opnieuw aan een gas in een container met volume V. Deeltjes kunnen nu het vat binnenkomen en verlaten. Het totale deeltjesaantal N is niet langer een vast getal, maar is een *kansgrootheid* geworden. Dit betekent dat we het systeem microscopisch niet meer kunnen beschrijven met *één* faseruimte; we hebben een *oneindige rij* faseruimten Γ^N nodig, behorend bij klassiek-mechanische beschrijvingen met het zelfde volume V, het zelfde *type* Hamiltoniaan $H_N(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \ldots, \vec{p}_N)$, met de zelfde soort wisselwerkingsterm, maar met telkens een ander deeltjes-aantal. De kansverdeling, die we voor de statistische beschrijving van deze situatie moeten gebruiken, kan niet meer gegeven worden door één kansdichtheid $\rho(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \ldots, \vec{p}_N)$; we moeten een oneindige rij van dichtheden ρ_N gebruiken. De formule die de normeringsconditie van deze kansverdeling geeft bestaat uit een oneindige som van integralen over *alle* faseruimten Γ_N

$$\sum_{N=1}^{\infty} \int_{\Gamma_N} \rho_N(\vec{r}^N, \vec{p}^N) d\vec{r}^N d\vec{p}^N = 1,$$

met de notatie

$$\begin{aligned} \vec{r}^N &= (\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N) \\ \vec{p}^N &= (\vec{p}_1, \ldots, \vec{p}_N) \\ d\vec{r}^N &= d\vec{r}_1 \ldots d\vec{r}_N \\ d\vec{p}^N &= d\vec{p}_1 \ldots d\vec{p}_N, \end{aligned}$$

waarin we expliciet het deeltjesaantal aangeven. Het ensemble dat we voor deze situatie postuleren lijkt op een rij kanonieke ensembles voor verschillende waarden van N, maar heeft een extra parameter λ. Het wordt het *groot-kanonieke* ensemble genoemd en is gegeven door de *rij* kansdichtheden

$$\rho_N(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \frac{1}{N!} \frac{\alpha_N}{\Xi(\beta, V, \lambda)} e^{-\beta H_N(\vec{r}^N, \vec{p}^N) + \lambda N},$$

voor $N = 0, 1, 2 \ldots$, met daarin de normeringsfactor

$$\Xi(\beta, V, \lambda) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\alpha_N}{N!} e^{\lambda N} \int_{\Gamma_N} e^{-\beta H_N(\vec{r}^N, \vec{p}^N)} d\vec{r}^N d\vec{p}^N,$$

die men *groot-kanonieke toestandsintegraal* of *groot-kanonieke partitiefunctie* noemt. De factor $1/N!$ is in deze situatie zinvol, zoals we in de volgende paragraaf aannemelijk zullen maken. De parameter λ is dimensieloos; de fysische betekenis van λ zal nog worden besproken. De verschillende kansdichtheden ρ_N hebben de verschillende dimensies, namelijk $[\text{actie}]^{-3N}$; immers de integraal $\int_{\Gamma_N} \rho(\vec{r}^N, \vec{p}^N) d\vec{r}^N d\vec{p}^N$, de kans dat er precies N deeltjes aanwezig zijn, moet een dimensieloos getal zijn. Omdat exponentiële uitdrukkingen dimensieloos zijn, plaatsen we een constante α_N met dimensie $[\text{actie}]^{-3N}$ voor ρ_N. Voor de eenvoud nemen we $\alpha_N = (\alpha_1)^N$. Merk op dat de groot-kanonieke partitiefunctie dimensieloos is, dit in tegenstelling tot de kanonieke partitiefunctie en de toestandsintegraal van het microkanoniek ensemble.

We kunnen $\Xi(\beta, V, \lambda)$ uitdrukken in de kanonieke partitiefuncties voor de verschillende N als

$$\Xi(\beta, V, \lambda) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\alpha_1^N}{N!} e^{\lambda N} Z_N(\beta, V).$$

We hadden een uitdrukking van $Z_N(\beta, V)$ in termen van de microkanonieke toestandsintegraal, n.l.

$$Z_N(\beta, V) = \int_0^{\infty} e^{-\beta E} \Omega_N(E, V) dE,$$

waarmee we $\Xi(\beta, V, \lambda)$ ook nog kunnen schrijven met behulp van de $\Omega_N(E, V)$ als

$$\Xi(\beta, V, \lambda) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\alpha_1^N}{N!} e^{\lambda N} \int_0^{\infty} e^{-\beta E} \Omega_N(E, V) dE.$$

Het voorgaande maakt het mogelijk om uitdrukkingen voor $\overline{E}$ en $(\Delta E)^2$ te vinden. De afleidingen zijn analoog aan die voor het kanoniek ensemble. Voor $\overline{E}$ hebben we

$$\overline{E} = \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma^N} H_N(\vec{r}^N, \vec{p}^N) \rho_N(\vec{r}^N, \vec{p}^N) d\vec{r}^N d\vec{p}^N =$$

$$= \frac{1}{\Xi(\beta, V, \lambda)} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\alpha_1^N}{N!} e^{\lambda N} \int_0^{\infty} E\, e^{-\beta E} \Omega_N(E, V) dE =$$

$$= -\frac{1}{\Xi(\beta, V, \lambda)} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_{N=0}^{\infty} \frac{\alpha_1^N}{N!} e^{\lambda N} \int_0^{\infty} e^{-\beta E} \Omega_N(E, V) dE \right) =$$

$$= -\frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi.$$

Merk op dat dit voor $g(E)$, de kansverdeling voor de energie, betekent

$$g(E) = \frac{e^{-\beta E}}{\Xi(\beta, V, \lambda)} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\alpha_1^N}{N!} e^{\lambda N} \Omega_N(E, V).$$

Voor de afleiding van de uitdrukking voor $(\Delta E)^2$ berekenen we eerst $\overline{E^2}$ als

$$\overline{E^2} = \frac{1}{\Xi(\beta, V, \lambda)} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\alpha_1^N}{N!} e^{+\lambda N} \int_0^{\infty} E^2 e^{-\beta E} \Omega_N(E, V) dE =$$

$$= \frac{1}{\Xi(\beta, V, \lambda)} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \left(\sum_{N=0}^{\infty} \frac{\alpha_1^N}{N!} e^{+\lambda N} \int_0^{\infty} e^{-\beta E} \Omega_N(E, V) dE \right) = \frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \beta^2}.$$

Dit kan worden geschreven als

$$\frac{1}{\Xi} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\Xi \frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \beta} \right) = \left(\frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \beta} \right)^2 + \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \beta} \right).$$

Met

$$(\overline{E})^2 = \left(\frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \beta} \right)^2$$

geeft dit

$$(\Delta E)^2 = \overline{E^2} - \left(\overline{E}\right)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \beta} \right) = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta}.$$

Dit zijn de zelfde uitdrukkingen voor $\overline{E}$ en $(\Delta E)^2$ die we eerder voor het kanoniek ensemble hebben gevonden.

Omdat in het groot-kanoniek ensemble behalve de energie E ook het deeltjesaantal N een kansgrootheid is kunnen we soortgelijke uitdrukkingen ook vinden voor $\overline{N}$ en $(\Delta N)^2$. De afleiding gaat analoog, met differentiëren naar λ in plaats van naar β, en geeft

$$\overline{N} = \frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Xi$$

$$(\Delta N)^2 = \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \lambda} \right) = \frac{\partial \overline{N}}{\partial \lambda}.$$

5.2. AFLEIDING VAN HET GROOT-KANONIEK ENSEMBLE

De opmerkingen in 4.2 gemaakt over de afleiding van het kanoniek uit het microkanoniek ensemble zijn voor een groot gedeelte ook van toepassing op de afleiding van het groot-kanoniek ensemble. De redeneringen hierover in de literatuur zijn weer intuitief en heuristisch. Bovendien gebruiken ze ook in dit geval weer begrippen uit de thermodynamica, terwijl het conceptueel zuiverder is om eerst het kanoniek en groot-kanoniek ensemble *binnen* de microscopische context van de statistische mechanica uit het microkanoniek ensemble af te leiden, en *daarna* het verband te leggen met de macroscopische beschrijving van de thermodynamica. Een serieuze afleiding zal weer uitgaan van een systeem $S_{(1)}$ in contact met een tweede veel groter systeem $S_{(2)}$, waarmee het warmte *en* deeltjes kan uitwisselen. We beschouwen het totale systeem $\mathcal{S}$, bestaande uit $\mathcal{S}_{(1)}$ en $\mathcal{S}_{(2)}$, weer als geïsoleerd. Voor de beschrijving van dit systeem nemen we daarom ook weer het microkanoniek ensemble bij een vaste energiewaarde E. De kansverdeling voor het totale systeem induceert een kansverdeling voor het deelsysteem $\mathcal{S}_{(1)}$, d.w.z. omdat $\mathcal{S}_{(1)}$ nu een variabel deeltjesaantal N_1 heeft, een oneindige rij dichtheidsfuncties ρ_{N_1} op faseruimten Γ^{N_1}, voor $N_1 = 0, 1, \ldots$. We laten tenslotte het warmtebad naar oneindig gaan, d.w.z. we nemen de limiet $E_2 \to \infty$, $N_2 \to \infty$ en $V_2 \to \infty$, waarbij de quotienten E_2/V_2, N_2/V_2 constant en eindig blijven. De dichtheidsfuncties ρ_{N_1} gaan dan naar de dichtheidsfuncties van het grootkanoniek ensemble.

De manier waarop we uit het microkanonieke kansdichtheid voor het totale systeem S de dichtheidsfuncties ρ_{N_1} voor het subsysteem $S_{(1)}$ krijgen is nu enigszins anders. Bij de afleiding van het kanonieke systeem hadden we aparte stellen coordinaten en impulsen, namelijk $(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_{N_1}, \vec{p}_1, \ldots, \vec{p}_{N_1})$ voor $S_{(1)}$, en $(\vec{r}_{N_1+1}, \ldots, \vec{r}_{N_1+N_2}, \vec{p}_{N_1+1}, \ldots, \vec{p}_{N_1+N_2})$ voor $S_{(2)}$, nu hebben we één stelsel $(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_{N_1+N_2}, \vec{p}_1, \ldots, \vec{p}_{N_1+N_2})$ voor het totale systeem S. De vraag naar de kansverdeling voor N_1 deeltjes in systeem $S_{(1)}$ kan dan ook niet worden verkregen door de kansverdeling voor het totale systeem over een vast substelsel coordinaten en impulsen , bijvoorbeeld de laatste N_2, te integreren. In plaats daarvan moet men dit voor *elk* N_2-tal doen, daarover middelen, en tenslotte nog voor dubbeltellingen compenseren, omdat voor de waarnemer in systeem $S_{(1)}$ de binnenkomende deeltjes geen eigen identiteit hebben. Dit betekent dat men kijkt naar het aantal verschillende *grepen* van N_1 deeltjes die zich in het volume V_1 bevinden. Dit is gelijk aan de binomiaal coëfficiënt $N_{tot}!/N_1!N_2!$. Dit geeft de factor $1/N!$ in de formule voor ρ_N in 5.1.

5.3. HET VERBAND MET DE THERMODYNAMICA

Vanuit het groot-kanoniek ensemble komen we op een natuurlijke manier terecht bij een vorm van de thermodynamica waarin ook M, de totale hoeveelheid materie van het systeem, een toestandsgrootheid is, en wel bij de speciale formulering die V, T en de chemische potentiaal μ als basisvariabelen heeft, en de 'grand potential' $\Phi = \Phi(V, T, \mu)$ als centrale thermodynamische functie. Deze formulering is gebaseerd op de relatie

$$d\Phi = -PdV - SdT - Md\mu,$$

met de bijbehorende thermodynamische relaties

$$P = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{T,\mu}$$

$$S = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{V,\mu}$$

$$M = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial \mu}\right)_{V,T}.$$

Uit de extensiviteit van Φ volgt

$$\Phi = -PV,$$

of, meer expliciet, $\Phi(V,T,\mu) = P(V,T,\mu)\,V$. Dit vereenvoudigt de drie relaties; de eerste wordt

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,\mu} = 0,$$

hetgeen betekent dat P *als functie van* V, T *en* μ niet van V afhangt. De twee andere relaties worden

$$S = V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\mu}$$

$$M = V\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T}.$$

Zie voor verdere bijzonderheden mijn notitie over thermodynamica.

Het verband tussen de thermodynamica in deze vorm en het microscopische beeld beschreven door het groot-kanonieke ensemble wordt bepaald door de relatie tussen de 'grand potential' Φ, vanwege extensiviteitseigenschappen gelijk aan $-PV$, en de groot-kanonieke partitiefunctie Ξ, analoog aan de relatie tussen de vrije energie F en de kanonieke partitiefunctie Z, n.l. als

$$\Phi = -k_B T \ln \Xi.$$

Hierbij moeten we bedenken dat het groot-kanonieke ensemble drie parameters heeft, V, β en λ, die met de drie thermodynamische basisvariabelen corresponderen: V wordt weer de thermodynamische variabele V, β correspondeert nog steeds met T volgens $\beta^{-1} = k_B T$ en tenslotte correspondeert de nieuwe parameter λ met de chemische potentiaal μ via de relatie $\lambda = \beta\mu m$. De afgeleide thermodynamische variabele M is natuurlijk gelijk aan het gemiddelde deeltjesaantal $\overline{N}$ maal de massa m van een deeltje.

Merk nog op dat we achteraf, met $\Phi = -k_B T \ln \Xi$ en dus $\Xi^{-1} = e^{\beta\Xi}$, de kansdichtheid van het groot-kanoniek ensemble kunnen schrijven als

$$\rho_N(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \frac{\alpha_1^N}{N!}\, e^{-(H_N(\vec{r}^N,\vec{p}^N) - \lambda\beta^{-1}N - \Phi)/k_B T} =$$

$$= \frac{\alpha_1^N}{N!}\, e^{-(H_N(\vec{r}^N,\vec{p}^N) - \mu M + PV)/k_B T}.$$

Vergelijk dit met

$$\rho(\vec{r},\vec{p}) = \alpha\, e^{-(H(\vec{r},\vec{p})-F)/k_BT},$$

de alternatieve schrijfwijze voor de kansdichtheid van het kanoniek ensemble met behulp van de vrije energie F die we hebben gegeven aan het einde van 4.3.

5.4. VOORBEELD: HET IDEALE GAS

Voor een *ideaal gas*, een systeem met Hamiltoniaan

$$H_N(\vec{r}^N,\vec{p}^N) = H_N(\vec{p}^N) = \sum_{j=1}^{N} \frac{\vec{p}_j^2}{2m},$$

kunnen we de groot-kanonieke partitiefunctie weer in gesloten vorm berekenen. We hadden voor $\Xi(\beta,V,\lambda)$ de algemene uitdrukking

$$\Xi(\beta,V,\lambda) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\alpha_1^N}{N!}\, e^{\lambda N}\, Z_N(\beta,V).$$

In Hoofdstuk 4 hebben we de partitiefunctie $Z_N(\beta,V)$ voor het ideale gas berekend als

$$Z_N(\beta,V) = V^N \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}}.$$

Dit geeft

$$\Xi(\beta,V,\lambda) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\alpha_1^N}{N!}\, e^{\lambda N} V^N \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}} =$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\alpha_1 e^{\lambda}\, V \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}\right)^N.$$

Hierin herkennen we de machtreeks voor de exponentiële functie. We krijgen daarmee

$$\Xi(\beta,V,\lambda) = \exp\left[\alpha_1 e^{\lambda} V \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}\right].$$

Met $\beta = (k_BT)^{-1}$ en $\lambda = \mu m (k_BT)^{-1}$ wordt dit, in termen van T, V en μ,

$$\Xi(T,V,\mu) = \exp\left[\alpha_1 e^{m\mu/k_BT}\, V (2\pi m k_BT)^{3/2}\right].$$

Merk op dat de m in $e^{m\mu/k_BT}$ afkomstig is van de hier gebruikte conventie waarbij de chemische potentiaal μ gedefiniëerd is als de energietoename per eenheid van massa, in plaats van per deeltje.

De algemene relatie $\Phi(T,V,\mu) = -k_BT \ln \Xi(T,V,\mu)$, gecombineerd met de relatie $\Phi = -PV$, geeft voor het ideaal gas

$$P = P(T,\mu) = \alpha_1 e^{\mu m/k_BT} (k_BT)^{5/2} (2\pi m)^{3/2}.$$

Dit is de toestandsvergelijking, geschreven in een wat ongebruikelijke vorm omdat P uitgedrukt is in T en de chemische potentiaal μ. Deze vorm is in overeenstemming met de eerste thermodynamische relatie die zegt dat P niet van V afhangt. De tweede thermodynamische relatie geeft een uitdrukking voor de entropie S, volgens

$$S = V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\mu} = \frac{PV}{T} \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu m}{k_B T} \right).$$

De derde relatie geeft een uitdrukking voor de totale massa M, volgens

$$M = V \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{T} = PV \frac{m}{k_B T},$$

of ook weer

$$PV = \frac{M}{m} k_B T = \overline{N} k_B T,$$

de toestandsvergelijking voor het ideale gas.

We hebben in 5.1 algemene uitdrukkingen afgeleid voor $\overline{E}$, $(\Delta E)^2$, $\overline{N}$ en $(\Delta N)^2$. Voor het ideale gas vinden we voor $\overline{E}$

$$\overline{E} = - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right)_{V,\lambda} = \frac{3}{2\beta} \ln \Xi = \frac{3}{2} PV,$$

of, met de hierboven afgeleide uitdrukking voor PV,

$$\overline{E} = \frac{3}{2} \overline{N} k_B T,$$

de bekende formule voor de energie van het ideaal gas. Voor ΔE vinden we

$$(\Delta E)^2 = \frac{5}{2} k_B T \overline{E},$$

en dus voor het quotient

$$\frac{\Delta E}{\overline{E}} = \left(\frac{5}{2} k_B T \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{\overline{E}}}.$$

Vergelijk dit met de zelfde uitdrukking voor het kanoniek ensemble in 4.4. Het gemiddelde deeltjes aantal $\overline{N}$ is

$$\overline{N} = \frac{1}{k_B T} PV,$$

hetgeen in overeenstemming is met $PV = k_B T \overline{N}$, de ideale gaswet van Gay-Lussac. Voor ΔN vinden we tenslotte

$$(\Delta N)^2 = \overline{N},$$

en dus ook

$$\frac{\Delta N}{\overline{N}} = \frac{1}{\sqrt{\overline{N}}}.$$

6. OVERZICHT

6.1. INLEIDENDE OPMERKINGEN

Dit hoofdstuk geeft een overzicht van de belanrijkste formules van de drie in de vorige hoofdstukken besproken ensembles. Dit betekent drie verschillende uitwerkingen van dezelfde gedachtengang.

In ieder van de drie gevallen is er een *statistische microscopische* beschrijving door middel van een ensemble, een kansverdeling op de faseruimte, of zoals bij het groot-kanoniek ensemble, de faseruimten, van het klassiek-mechanisch systeem. Zo'n kansverdeling heeft een aantal parameters, totale energie E, volume V en (eventueel) deeltjesaantal N voor het microkanoniek ensemble, β, V en (eventueel) N voor het kanoniek ensemble, en tenslotte β, V en λ voor het groot-kanoniek ensemble. Er is een centrale functie van deze parameters, afkomstig van de normering van de kansverdeling, de microkanonieke toestandsintegraal of structuurfunctie $\Omega_N(E,V)$, de kanonieke partitiefunctie $Z_N(\beta,V)$ voor het kanoniek ensemble, en de grootkanonieke partitiefunctie $\Xi(\beta,V,\lambda)$ voor het groot-kanoniek ensemble.

Anderzijds zijn er drie corresponderende macroscopische beschrijvingen, ieder door middel van een bepaalde formulering van de thermodynamica. Elk van die formuleringen wordt gekenmerkt door de keuze van een aantal thermodynamische grootheden als basisvariabelen, de inwendige energie U, het volume V en (eventueel) de totale massa M, respectievelijk de absolute temperatuur T, V en (eventueel) M, respectievelijk V, T en de chemische potentiaal μ. Er zijn daarbij centrale functies van die variabelen, de entropie $S = S(U,V)$ of (eventueel) $S(U,V,M)$, respectievelijk de vrije energie $F = F(T,V)$ of (eventueel) $F(T,V,M)$, respectievelijk de 'grand potential' $\Phi(V,T,\mu)$. De overige thermodynamische variabelen kunnen daaruit worden afgeleid, de druk P, T en (eventueel) μ, respectievelijk T, V en (eventueel) μ, respectievelijk P, T en M.

Het verband tussen de statistische microscopische beschrijving en de thermodynamica wordt tenslotte in ieder afzonderlijk geval gegeven door (1) een relatie tussen de parameters van het ensemble en de thermodynamische basisvariabelen, en (2) door een relatie tussen Ω en S, respectievelijk Z en F, respectievelijk Ξ en Φ.

De verschillende ensembles beschrijven in eerste instantie verschillende fysische situaties. In de limiet van een groot systeem, de *thermodynamische limiet*, geven ze uiteindelijk toch dezelfde thermodynamische relaties en eigenschappen. In toepassingen kan men daarom meestal het ensemble kiezen, waarin de berekeningen het eenvoudigst zijn.

Om een discussie van de z.g. Gibbs paradox te vermijden heb in de eerste twee gevallen de totale hoeveelheid massa M als constant beschouwd, en dus M en μ niet als thermodynamische variabelen gebruikt. De in het bovenstaande met (eventueel) aangeduide mogelijkheden komen daarom in het hier volgende overzicht niet voor.

6.2. HET MICROKANONIEK ENSEMBLE

Het microkanonieke ensemble, bij energie E, gaat (in benadering) uit van een constante *kansverdeling*

$$\rho(\vec{r},\vec{p}) = \frac{1}{\Omega(E,V)\Delta E}$$

voor $\vec{r},\vec{p}$ met $E \leq H(\vec{r},\vec{p}) \leq E + \Delta E$, en 0 voor de overige waarden van $\vec{r},\vec{p}$, met daarbij als *normeringsfactor* de *toestandsintegraal* of *structuurfunctie*

$$\Omega(E,V) = \lim_{\Delta\to 0} \frac{1}{\Delta} \int_{E \,\leq\, H(\vec{r},\vec{p}) \,\leq\, E+\Delta} d\vec{r}d\vec{p}.$$

De parameters van deze kansverdeling zijn de energie E en het volume V en eventueel nog het deeltjesaantal N. In de overgang naar de thermodynamica, met de entropie S als centrale functie, worden dit de thermodynamische basisvariabelen U en V. In deze overgang hebben we als *hoofdformule*

$$S(E,V) = k_B \ln\left(\alpha\Omega(E,V)\Delta E\right).$$

met α een willekeurig te kiezen constante met dimensie $[\text{actie}]^{-3N}$, een onbepaaldheid die overeenkomt met het bepaald zijn van de thermodynamische entropie tot op een additieve constante, en k_B de constante van Boltzmann.

De hiermee af te leiden *thermodynamische relaties* zijn

$$T = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V\right]^{-1} = \left[k_B \frac{1}{\Omega}\frac{\partial \Omega}{\partial E}\right]^{-1}$$

$$P = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \left[\frac{1}{\Omega}\frac{\partial \Omega}{\partial E}\right]^{-1} \frac{1}{\Omega}\frac{\partial \Omega}{\partial V}.$$

Voor het speciale geval van het *ideale gas* krijgen we voor de toestandsintegraal, met de benadering van Stirling,

$$\Omega(E,V) = \frac{1}{E}\, e^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{4\pi m E V^{\frac{2}{3}}}{3N}\right)^{\frac{3N}{2}},$$

en voor de thermodynamische relaties

$$T = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \right]^{-1} = \frac{2}{3} \frac{E}{k_B N},$$

en

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{k_B N T}{V},$$

of

$$E = \frac{3}{2} N k_B T$$

met

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N k_B,$$

en

$$PV = k_B N T,$$

de toestandsvergelijking van Boyle en Gay-Lussac.

6.3. HET KANONIEK ENSEMBLE

Het kanonieke ensemble is een *kansverdeling* gegeven door de kansdichtheid

$$\rho(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{e^{-\beta H(\vec{r}, \vec{p})}}{Z(\beta, V)},$$

met daarbij als normeringsfactor de *partitiefunctie*

$$Z(\beta, V) = \int_\Gamma e^{-\beta H(\vec{r}, \vec{p})}\, d\vec{r} d\vec{p} = \int_0^\infty e^{-\beta E} \Omega(E, V) dE.$$

De energie is nu een kansgrootheid geworden met gemiddelde

$$\overline{E} = -\frac{1}{Z(} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\alpha Z),$$

waarin α weer een constante met dimensie [actie]$^{-3N}$ is, en met het kwadraat van de standaardafwijking van de energie

$$(\Delta E)^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln(\alpha Z(\beta, V)) = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta}.$$

Als de potentiaal niet van de snelheden van de deeltjes afhangt kan men schrijven

$$Z(\beta, V) = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} Q_N(\beta, V),$$

met de *configuratie-integraal*

$$Q_N(\beta, V) = \int_V e^{-\beta V(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)} d\vec{r}_1 \ldots \vec{r}_N.$$

De parameters van de kanonieke kansverdeling zijn β en het volume V en eventueel ook nog N. In de overgang naar de thermodynamica, met de entropie F als centrale functie, geeft dit de thermodynamische basisvariabelen $T = (k_B\beta)^{-1}$ en V. In deze overgang hebben we als *hoofdformule*

$$F(T, V) = -k_B T \ln(\alpha Z(T, V)).$$

De hiermee af te leiden *thermodynamische relaties* zijn

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = k_B T \frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_T$$

en

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k_B \ln(\alpha Z) + k_B T \frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V .$$

of

$$U = F + TS = k_B T^2 \frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V .$$

Men kan dan de kanonieke verdeling ook schrijven als

$$\rho(\vec{r}, \vec{p}) = \alpha\, e^{-(H(\vec{r},\vec{p})-F)/k_B T}.$$

Voor het speciale geval van het *ideale gas* krijgen we voor de partitiefunctie

$$Z(\beta, V) = V^N \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}} .$$

Het gemiddelde en de standaardafwijking van de energie zijn

$$\overline{E} = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$\Delta E = \left(\frac{3N}{2}\right)^{\frac{1}{2}} k_B T.$$

Er geldt dus

$$\frac{\Delta E}{\overline{E}} = \sqrt{\frac{2}{3N}}.$$

We krijgen ook weer

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} N k_B.$$

De thermodynamische relaties zijn

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{k_B N T}{V},$$

weer de ideale gaswet van Boyle en Gay-Lussac, en

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\frac{F}{T} + \frac{3}{2}k_B N,$$

of

$$U = TS + F = \frac{3}{2}k_B NT.$$

6.3. HET GROOT-KANONIEK ENSEMBLE

Het groot-kanonieke ensemble is een *kansverdeling* gegeven door een *rij* van kansdichtheden

$$\rho_N(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \frac{e^{-\beta\left(H(\vec{r}^N, \vec{p}^N) - \mu N\right)}}{\Xi(\beta, V, \mu)},$$

voor $N = 0, 1 \ldots$, met daarbij als normeringsfactor de *groot-kanonieke partitiefunctie* of *groot-kanonieke toestandsintegraal*

$$\Xi(\beta, V, \mu) = \sum_{N=1}^{\infty} \int_{\Gamma_N} e^{-\beta(H\left(\vec{r}^N, \vec{p}^N) - \mu N\right)} \, d\vec{r}_N d\vec{p}^N$$

hetgeen ook kan worden geschreven als

$$\sum_{N=1}^{\infty} e^{\beta N} Z_N(\beta, V) = \sum_{N=1}^{\infty} e^{\beta\mu N} \int_0^{\infty} e^{-\beta E}\Omega_N(E, V) dE.$$

Behalve de energie E is nu ook het deeltjesaantal N een kansgrootheid geworden. Voor de gemiddelden en standaardafwijkingen geldt

$$\overline{E} = -\frac{1}{\Xi}\frac{\partial \Xi}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta}\ln \Xi$$

$$(\Delta E)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta}\left(\frac{1}{\Xi}\frac{\partial \Xi}{\partial \beta}\right) = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta}$$

$$\overline{N} = \frac{1}{\Xi}\frac{\partial \Xi}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda}\ln \Xi$$

$$(\Delta N)^2 = \frac{\partial}{\partial \lambda}\left(\frac{1}{\Xi}\frac{\partial \Xi}{\partial \lambda}\right) = \frac{\partial \overline{N}}{\partial \lambda}.$$

De parameters van de groot-kanonieke kansverdeling zijn β, V en λ. In de overgang naar de thermodynamica, met de 'grand potential' $\Phi = -PV$ als centrale functie, geeft dit de thermodynamische basisvariabelen $T = (k_B\beta)^{-1}$, V en de chemische potentiaal $\mu = \lambda(\beta m)^{-1}$. In deze overgang hebben we als *hoofdformule*

$$\Phi = -PV = -k_B T \ln \Xi.$$

De hiermee af te leiden *thermodynamische relaties* zijn

$$P = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{T,\mu}$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{V,\mu}$$

$$M = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right)_{V,T},$$

of vereenvoudigd vanwege $\Phi = -PV$,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,\mu} = 0$$

$$S = V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\mu}$$

$$M = V\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T}.$$

Men kan dan de groot-kanonieke verdeling ook schrijven als

$$\rho_N(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \frac{(\alpha)_1^N}{N!}\, e^{-(H_N(\vec{r}^N,\vec{p}^N)-\lambda\beta^{-1}N-\Phi)/k_BT} =$$

$$= \frac{(\alpha)_1^N}{N!}\, e^{-(H_N(\vec{r}^N,\vec{p}^N)-\mu M+PV)/k_BT}.$$

Voor het speciale geval van het *ideale gas* krijgen we voor de groot-kanonieke partitiefunctie

$$\Xi(\beta, V, \lambda) = \exp\left[\alpha_1 e^{\lambda} V \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}\right],$$

en daaruit met de relatie $PV = k_BT\ln\Xi$ direct

$$P(\mu, T) = \alpha_1 e^{\mu m/k_BT}(k_BT)^{5/2}(2\pi m)^{3/2},$$

een ongebruikelijke vorm van de toestandsvergelijking. De tweede en thermodynamische relatie geeft

$$S = V\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right) = \frac{PV}{T}\left(\frac{5}{2} - \frac{\mu m}{k_BT}\right).$$

De derde relatie

$$MV\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right) = PV\,\frac{m}{k_BT},$$

of ook weer

$$PV = \frac{M}{m}k_BT = \overline{N}k_BT,$$

de toestandsvergelijking voor het ideale gas. Voor $\overline{E}$ krijgen we

$$\overline{E} = -\left(\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi\right)_{V,\lambda} = \frac{3}{2\beta}\ln\Xi = \frac{3}{2}PV,$$

of, met de uitdrukking voor PV,

$$\overline{E} = \frac{3}{2}\overline{N}k_BT,$$

de bekende formule voor de energie van het ideaal gas. Voor ΔE vinden we

$$(\Delta E)^2 = \frac{5}{2}k_BT\overline{E},$$

en dus voor het quotient

$$\frac{\Delta E}{\overline{E}} = \left(\frac{5}{2}k_BT\right)^{1/2}\frac{1}{\sqrt{\overline{E}}}.$$

Het gemiddelde deeltjes aantal $\overline{N}$ is

$$\overline{N} = \frac{1}{k_BT}PV,$$

in overeenstemming met $PV = k_BT\overline{N}$, de wet van Boyle en Gay-Lussac. Voor ΔN hebben we tenslotte

$$(\Delta N)^2 = \overline{N},$$

en dus ook

$$\frac{\Delta N}{\overline{N}} = \frac{1}{\sqrt{\overline{N}}}.$$

7. ENSEMBLES IN DE QUANTUM STATISTISCHE MECHANICA

7.1. INLEIDING

Een systeem van N deeltjes kan beschreven worden door de (Newtonse) klassieke mechanica, zoals we dat in de voorgaande hoofdstukken hebben besproken. Er bestaat ook een *quantum-mechanische* beschrijving van het zelfde systeem. In het algemeen beschouwen we de quantumtheorie als meer fundamenteel, d.w.z. we nemen aan, op dit moment en voor de fysische werkelijkheid zo ver die ons nu bekend is, dat de quantumtheorie in principe voor alle fysische verschijnselen geldt, en dat de klassieke theorie een nuttige benadering is met een groot maar toch uiteindelijk beperkt geldigheidsgebied. Interacties op het niveau van atomen en moleculen kunnen we alleen bevredigend beschrijven met de quantummechanica. De quantummechanica geldt ook voor de beweging van de planeten om de zon, maar het zou hoogst omslachtig en onpractisch zijn om de wetten van Keppler met behulp van de quantummechanica af te leiden; de klassieke mechanica is voor deze situatie veel effectiever en eenvoudiger en leidt met de grote nauwkeurigheid tot de correcte resultaten.

In veel concrete situaties moet men sommige aspecten van een fysische probleem quantummechanisch behandelen, terwijl voor andere aspecten van het zelfde probleem de klassieke mechanica voldoende is. Toch is het van belang in de argumentatie een duidelijk onderscheid te blijven maken tussen deze beide theoretische modellen. Ik zal dat dan ook in dit college zoveel mogelijk proberen te doen. (Zie voor enkele algemene opmerkingen over fysische theorieën mijn notitie *Natuurkundige theorieën*.)

De quantummechanica is niet *afgeleid* uit de klassieke mechanica; zoals iedere nieuwe theorie is ze niet uit iets anders afgeleid, maar is als mogelijke oplossing van in de fysische experimenten gerezen problemen *gepostuleerd* en vervolgens vanwege haar succes bij het oplossen van die problemen als geldig geaccepteerd. De postulaten zijn natuurlijk niet uit de lucht komen vallen, maar zijn in kleine stapjes, met behulp van allerlei *analogieën* en *intuïtieve* gedachtengangen tot stand gekomen.

Men kan de *quantum-statistische mechanica* beschouwen als een generalisatie, enerzijds van de klassieke mechanica, anderzijds van de quantummechanica, en kan als zodanig dan ook niet van één van beide worden afgeleid. Ze moet ook op grond van analogiëen en intuïtieve ideeën worden gepostuleerd. Dit zullen we nu bespreken.

7.2. DEFINITIE VAN HET BEGRIP 'QUANTUMENSEMBLE'

Er zijn overeenkomsten tussen quantummechanica en klassieke mechanica. In beide gevallen is er sprake van toestanden, van fysische grootheden, energie, impuls, van tijdsevolutievergelijkingen die door een Hamiltoniaan worden bepaald. Daarnaast zijn er ook grote verschillen, zowel wat betreft het wiskundige formalisme als in de fysische interpretatie. Punten van de faseruimte als toestanden van een systeem en functies op die faseruimte als fysische grootheden voor de klassieke mechanica, golffuncties als toestandsfuncties en hermitische operatoren op die golffuncties als fysich meetbare grootheden in de quantummechanica. Grootheden die in de klassieke theorie een continu bereik hebben en in de quantumtheorie discreet zijn. Preciese voorspellingen van meetresultaten in de klassieke mechanica en onzekerheidsrelaties als die van Heisenberg in de quantummechanica.

Om een idee te krijgen voor een mogelijke definitie van een quantumversie van het begrip ensemble uit de klassieke statisiche mechanica is het nuttig om nogmaals de grondbegrippen van de klassieke statistische mechanica samen te vatten, en wel in een vorm die de nadruk legt op de manier waarop die begrippen gebruikt worden.

We hebben in de klassieke statistische mechanica punten $(\vec{r}, \vec{p})$ van de faseruimte Γ als *microtoestanden*, functies $f(\vec{r}, \vec{p})$ als *observabele grootheden*, en *ensembles* als kansverdelingen $\rho(\vec{r}, \vec{p})$. Zo'n ensemble geeft *gemiddelden* voor alle grootheden, volgens

$$\langle f \rangle = \int_\Gamma f(\vec{r}, \vec{p})\, \rho(\vec{r}, \vec{p})\, d\vec{r} d\vec{p},$$

en algemener momenten als

$$\langle f^k \rangle = \int_\Gamma f(\vec{r}, \vec{p})^k\, \rho(\vec{r}, \vec{p})\, d\vec{r} d\vec{p}.$$

Het nemen van een gemiddelde is een *lineaire* procedure, immers voor ieder paar grootheden f_1 en f_2, en voor ieder tweetal getallen λ_1 en λ_2 geldt

$$\langle \lambda_1 f_1 + \lambda_2 f_2 \rangle = \lambda_1 \langle f_1 \rangle + \lambda_2 \langle f_2 \rangle.$$

Het is ook een *reële* procedure, d.w.z. het gemiddelde van een (uiteraard) reële grootheid is een reëel getal. (Ik noem deze zeer evidente eigenschap hier apart omdat we toe willen naar de quantummechanica, die met behulp van complexe getallen moet worden geformuleerd.) Het gemiddelde van een positieve grootheid is natuurlijk een positief getal. Tenslotte geldt

$$\langle 1 \rangle = 1,$$

d.w.z. het gemiddelde van de functie $f(\vec{r}, \vec{p}) \equiv 1$ is gelijk aan 1, een eigenschap die tot uitdrukking brengt dat een ensemble als kansverdeling op 1 *genormeerd* is.

Samenvattend: een ensemble in de klassieke statistische mechanica geeft een procedure waarmee men voor iedere grootheid f een gemiddelde $\langle f \rangle$ kan berekenen. Dit is een *lineaire* procedure met een *realiteits/positiviteits-* en een *normeringseigenschap*.

Als we afzien van bepaalde uitzonderingsgevallen, die alleen wiskundig-technisch interessant zijn, geldt ook het omgekeerde: een procedure die aan iedere functie f een getal $\langle f \rangle$ toevoegt, met de zojuist genoemde drie eigenschappen, is het nemen van het gemiddelde ten opzichte van een kansverdeling op Γ. Als de getallen $\langle f \rangle$ voor alle f bekend zijn, kan men deze kansverdeling daaruit vinden. Dus: *het geven van een ensemble is equivalent met het geven van de gemiddelden voor alle observabele grootheden*. We zullen zien dat *deze* manier om een klassiek-statistisch ensemble op te vatten tot een voor de hand-liggend begrip van quantumensemble zal leiden.

We gaan nu naar de quantummechanica. We zullen daarbij steeds veronderstellen dat we te maken hebben met een quantumsysteem met een Hamilton-operator $\hat{H}$, met discrete eigenwaarden. Bij de expliciete beschrijving vaneen dergelijk systeem kunnen we een volledig orthonormaal systeem van energie-eigentoestanden ψ_j gebruiken. (Orthonormaal betekent dat ten opzichte van het inwendig product geldt $(\psi_j, \psi_k) = \delta_{jk}$, voor alle j en k; de volledigheid van het stelsel wil zeggen dat een willekeurige toestandsfunctie ψ kan worden geschreven als een oneindige som $\psi = \sum_j c_j \psi_j$, met c_j door ψ bepaalde en in het algemeen complexe zijnde coëfficiënten.) De bijbehorende energie-eigenwaarden E_j kunnen ontaard zijn, d.w.z. sommige E_j kunnen gelijk zijn. We veronderstellen dat zo'n eventuele ontaarding eindig is, dus dat iedere eigenwaarde hoogstens eindig vaak voorkomt. Tenslotte nemen we nog aan dat er een grondtoestand is, een laagste eigenwaarde E_0, die niet ontaard is. Ons standaardvoorbeeld, N deeltjes in een vat met volume V, bewegend in een potentiaal, voldoet als quantummechanisch systeem aan bovenstaande veronderstellingen.

In de klassieke mechanica is een microtoestand een punt $(\vec{r}, \vec{p})$ van de faseruimte. Er is géén goed analogon van dit begrip in de quantummechanica, vooral omdat we geen quantumtoestanden kennen waarin tegelijkertijd de plaatsen *en* impulsen scherp bepaald zijn. Men noemt de golffuncties, in het bijzonder de energie-eigentoestanden, wel eens quantummicrotoestanden, maar daar dat is niet echt bevredigend. Quantummechanische grootheden worden voorgesteld door *hermitische* operatoren: een klassieke grootheid, gegeven als functie f van plaatscoördinaten en impulsen, wordt in de quantummechanica een operator $\hat{f}$, een zelfde uitdrukking in de plaats en impuls *operatoren*. Denk aan de energie van de klassieke 1-dimensionale oscillator, de functie $\frac{1}{2}\frac{p^2}{m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$, met voor de quantummechanische oscillator de operator $\frac{1}{2}\frac{\hat{p}^2}{m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2$, met $\hat{x}$ en $\hat{p}$ de bekende operatoren voor plaats en impuls. Het hermitisch zijn van zo'n operator is daarbij natuurlijk het analogon van het reëel zijn van de klassieke grootheid. (Zie voor verdere bijzonderheden mijn aparte notitie *Het formalisme van de quantummechanica*.)

We zullen nu een quantumensemble definiëren als iets waarmee we een 'gemiddelde' $\langle \hat{A} \rangle$ kunnen verkrijgen voor iedere hermitische operator $\hat{A}$, op een zodanige manier dat daarbij de boven beproken karakteristieke wiskundige eigenschappen van een klassiek ensemblegemiddelde gelden, d.w.z. *lineariteit*, *realiteit*, *positiviteit* en op 1 *genormeerd* zijn.

We kennen in de gewone quantummechanica al zo'n manier: als $\psi(\vec{r})$ een golfunctie is die een quantummechanische toestand van een deeltje beschrijft, dan berekenen we de *verwachtingswaarde* van een willekeurige observabele grootheid $\hat{A}$ in die toestand als

$$\langle \hat{A} \rangle = (\psi, \hat{A}\psi) = \int \psi(\vec{r})^* (\hat{A}\psi)(\vec{r}) d\vec{r},$$

evenals meer algemeen het k-de 'moment' als

$$\langle \hat{A}^k \rangle = (\psi, \hat{A}^k \psi) = \int \psi(\vec{r})^* (\hat{A}^k \psi)(\vec{r}) d\vec{r}.$$

Het op deze manier het inwendig product nemen met een golffunctie is echter *niet* de enige manier waarop men 'gemiddelden' of 'verwachtingswaarden' van operatoren kan verkrijgen. De nu volgende manier is de meest algemene, zoals men wiskundig kan aantonen.

Kies een *willekeurige* orthonormaal basis van golffuncties $\phi_1, \phi_2, \ldots$, die niet noodzakelijk de basis van energie-eigenfuncties hoeft te zijn, en daarbij een oneindige rij getallen $\rho_1, \rho_2, \ldots$, met de eigenschappen $\rho_j \geq 0$ en $\sum_j \rho_j = 1$. Definiëer hiermee, voor iedere hermitische operator $\hat{A}$,

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_j^{\infty} \rho_j \, (\phi_j, \hat{A}\phi_j).$$

Deze definitie voldoet aan de drie condities; zo volgt bijvoorbeeld de normering uit

$$\langle 1 \rangle = \sum_j^{\infty} \rho_j \, (\phi_j, 1\phi_j) = \sum_j^{\infty} \rho_j (\phi_j, \phi_j) = \sum_j^{\infty} \rho_j = 1,$$

vanwege het feit dat alle toestandsfuncties ϕ_j op 1 genormeerd zijn.

Bij deze definitie, waarbij een quantumensemble als 'generaliseerd gemiddelde' bepaald wordt door de keuze van een stelsel $\phi_1, \phi_2, \ldots$ met daarbij $\rho_1, \rho_2, \ldots$, kunnen we twee opmerkingen maken:

a. Deze $\langle \hat{A} \rangle$ is een soort twee-traps gemiddelde: iedere toestandsfunctie ϕ_j bepaalt op de in de quantummechanica gebruikelijke manier een verwachtingswaarde volgens $\langle \hat{A} \rangle_j = (\phi_j, \hat{A}\phi_j)$; vervolgens wordt er met behulp van de getallen ρ_j, die natuurlijk een discrete kansverdeling vormen, een gewoon gemiddelde over die verwachtingswaarden berekend, volgens $\langle \hat{A} \rangle = \sum_j \langle \hat{A} \rangle_j$.

b. Anderzijds heet het voordelen om dit quantum ensemblegemiddelde op een meer compacte manier te schrijven en bovendien op een intrinsieke, d.w.z. basisonafhankelijke wijze. De gegevens $\phi_1, \phi_2, \ldots$ en $\rho_1, \rho_2, \ldots$ definiëren een hermitische *operator* $\hat{\rho}$, volgens $\hat{\rho}\phi_j = \rho_j \phi_j$, voor $j = 1, 2, \ldots$, dus de operator $\hat{\rho}$ die de ϕ_j als eigenvectoren en de getallen ρ_j als eigenwaarden heeft. De conditie $\sum_j \rho_j = 1$ kan dan worden geschreven als $\mathrm{Tr}\, \hat{\rho} = 1$. Bedenk dat het spoor (Engels: *Trace*) van een operator gedefiniëerd is als de som van de diagonaalelementen van de matrix van de operator, ten opzichte van een basis. Dit is een basisonafhankelijke definitie; de matrix van een operator verandert als we op een andere basis overgaan, maar de som van de diagonaal elementen verandert niet. Het spoor van een hermitische operator is natuurlijk de som van zijn eigenwaarden.

De formule voor het door $\phi_1, \phi_2, \ldots$ en $\rho_1, \rho_2, \ldots$ bepaalde gemiddelde $\langle \hat{A} \rangle$ kan nu ook als een spoor worden geschreven, n.l. als

$$\langle \hat{A} \rangle = \mathrm{Tr}\,(\hat{\rho}\hat{A}),$$

immers

$$\mathrm{Tr}\,(\hat{\rho}\hat{A}) = \sum_j (\hat{\rho}\hat{A})_{jj} = \sum_{j,k} \rho_{jk} A_{kj} =$$

$$= \sum_{j,k} \rho_j \delta_{jk} A_{kj} = \sum_j \rho_j A_{jj} = \sum_j \rho_j (\phi_j, \hat{A}\phi_j).$$

De operator $\hat{\rho}$ wordt *dichtheidsoperator* genoemd. Bij keuze van een orthonormaalbasis - niet noodzakelijk een basis waarin $\hat{\rho}$ diagonaal is - krijgen we een matrix ρ_{jk} die *dichtheidsmatrix* genoemd wordt.

Hiermee hebben we een bevredigend begrip *quantumensemble* gevonden. We *postuleren* daarom algemeen:

Een ensemble in de quantum-statistische mechanica is een dichtheidsoperator, d.w.z. een hermitische operator $\hat{\rho}$ met alleen eigenwaarden die positief of 0 zijn, en waarvan het spoor 1 is. Met zo'n dichtheidsoperator berekent men een gemiddelde of verwachtingswaarde voor iedere observabele grootheid, dus voor iedere hermitische operator $\hat{A}$, volgens de formule $\langle \hat{A} \rangle = \mathrm{Tr}\,(\hat{\rho}\hat{A})$.

Bij keuze van een orthonormaal basis $\psi_1, \psi_2, \ldots$, bijvoorbeeld van eigentoestanden van de energie-operator, wordt zo'n dichtheidsoperator een *dichtheidsmatrix* volgens

$$\rho_{jk} = (\psi_j, \hat{\rho}\psi_k).$$

Dit geeft de tweede meer expliciete vorm van het bovenstaande postulaat:

Kies een orthonormaal stelsel van toestandsfuncties of golffuncties $\psi_1, \psi_2, \ldots$, bijvoorbeeld de eigentoestanden van de energie-operator. Een ensemble in de quantum-statistische mechanica is dan is een dichtheidsmatrix, d.w.z. een hermitische matrix $\hat{\rho}_{jk}$, met eigenwaarden die positief of 0 zijn en waarvan het spoor $\sum_j \hat{\rho}_{jj}$ gelijk aan 1 is. Met zo'n dichtheidsmatrix berekent men een gemiddelde of verwachtingswaarde voor iedere observabele grootheid $\hat{A}$, dus voor iedere hermitische matrix A_{jk}, volgens de formule

$$\langle \hat{A} \rangle = \mathrm{Tr}\,(\hat{\rho}\hat{A}) = \sum_{j,k} \rho_{jk} A_{kj}.$$

Het al bekende geval waarbij verwachtingswaarden van operatoren $\hat{A}$ worden berekend ten opzichte van een golffuncties ψ valt ook onder deze algemene definitie: Neem ψ op in een orthonormaalbasis $\psi_1, \psi_2, \ldots$, d.w.z. laat bijv. $\psi = \psi_1$ en neem als matrix ρ_{jk} de matrix met $\rho_{11} = 1$ en met alle overige elementen gelijk aan 0. Er geldt dan

$$\mathrm{Tr}\,(\hat{A}\hat{\rho}) = \sum_{jk} \rho_{jk} A_{kj} = A_{11} = (\psi, \hat{A}\psi).$$

Iets dergelijks hebben we ook in het geval van een klassiek ensemble: een punt $(\vec{r},\vec{p})$ van de faseruimte geeft een bijzonder geval van een een ensemble, n.l. een kansverdeling die 1 is in dat punt, en 0 daarbuiten, dus een kansverdeling die met *zekerheid* voorspelt dat we het systeem in de microtoestand $(\vec{r},\vec{p})$ zullen aantreffen. Dit is één van de redenen dat men soms toch een golffunctie wel een 'quantummicrotoestand' noemt.

Een quantumensemble $\hat{\rho}$ zal in het algemeen in de tijd evolueren, net zoals een klassiek ensemble. We *postuleren* dat deze evolutie voldoet aan de vergelijking

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H},\hat{\rho}(t)].$$

Deze vergelijking wordt gesuggereerd door de eerder genoemde vergelijking voor de tijdsevolutie van een klassiek ensemble

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = -\{H,\rho\},$$

met $\{\cdot,\cdot\}$ de Poissonhaak. Denk daarbij aan de algemene relatie

$$\{f,g\} \;\to\; \frac{i}{\hbar}[\hat{f},\hat{g}]$$

bij de overgang van de klassieke beschrijving van een systeem naar de quantum beschrijving. Het is verder niet moeilijk om na te gaan dat in het speciale geval waarbij we te maken hebben met verwachtingswaarden die van een golffunctie ψ afkomstig zijn, deze evolutievergelijking niets anders is dan de Schrödingervergelijking voor ψ.

Een quantumensemble heet *stationnair* als het constant is in de tijd. Uit de bovenstaande evolutievergelijking volgt direct dat een quantum ensemble $\hat{\rho}$ stationnair is als de operator $\hat{\rho}$ met de Hamiltoniaan $\hat{H}$ commuteert. Omdat we in dit college ons alleen bezig houden met de evenwichts statistische fysica, kunnen we ons ook wat betreft de quantum-statistische mechanica beperken tot stationnaire ensembles, d.w.z. tot dichtheidsoperatoren $\hat{\rho}$ die met $\hat{H}$ commuteren. In feite zijn de quantum ensembles waarmee we te maken hebben, net als in het klassieke geval, functies van de Hamiltoniaan $\hat{H}$. Zo'n quantumensemble heeft een dichtheidsmatrix ten opzichte van een orthonormaalbasis van energie-eigentoestanden die *diagonaal* is.

We hebben in het voorafgaande een tamelijk algemene behandeling gegeven van het begrip quantumensemble als dichtheidsoperator of dichtheidsmatrix. Omdat we ons in dit college alleen zullen bezighouden met de statistische fysica van evenwichtstoestanden, kunnen we ons beperken tot stationnaire ensembles, die bovendien functies van de energie zijn. Het is daarom nuttig om een samenvatting te geven van het *minimum* dat we voor toepassingen in de rest van dit college nodig zullen hebben:

In de quantum statistische mechanica van evenwichtstoestanden berekenen we algemeen het gemiddelde van een observabele grootheid $\hat{A}$ met behulp van de formule

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_j \rho_j \, A_{jj},$$

met daarin $\hat{A}_{jj} = (\psi_j, \hat{A}\psi_j)$, de diagonale matrixelementen van de hermitische operator $\hat{A}$, ten opzichte van een orthonormaalbasis van energie-eigenfuncties $\psi_1, \psi_2, \ldots$, en $\rho_1, \rho_2, \ldots$ een daarbij horende reeks getallen, positief of nul, die voldoen aan de normeringsconditie $\sum_j \rho_j = 1$. Algemeen berekent men dan het k-de 'moment' van de observabele $\hat{A}$ als

$$\langle \hat{A}^k \rangle = \sum_j \rho_j \, (\hat{A}^k)_{jj}.$$

De getallen ρ_j zijn de diagonale elementen van een matrix $\hat{\rho}$, de z.g. dichtheidsmatrix, het begrip waarmee men in het algemeen een ensemble in de quantum statistische mechanica karakteriseert.

In dit verband is het van belang alvast de volgende opmerking te maken:

De getallen ρ_j zijn discrete kansen in de zin van de gewone kansrekening. Ze geven de kans om bij meting het systeem aan te treffen in de eigentoestand ψ_j. Als we in het geval van ontaarde energieniveau's de getallen ρ_j die bij dezelfde energie horen samen nemen krijgen we de kansverdeling voor de energie van het systeem.

In de volgende secties gaan we concrete voorbeelden van quantumensembles bespreken.

7.3. HET QUANTUM KANONIEK ENSEMBLE

We hebben in de klassieke statistische mechanica drie ensembles besproken, eerst het microkanonieke ensemble als uitgangspunt, en dan achtereenvolgend het kanonieke en het groot-kanonieke ensemble, die in principe uit het microkanoniek ensemble kunnen worden afgeleid. We willen nu quantumversies van deze ensemble definiëren. In het geval van het kanoniek ensemble ligt zo'n quantumversie onmiddelijk voor de hand. We beginnen daarom met dit ensemble. We veronderstellen nog steeds dat we te maken hebben met een quantumsysteem met Hamilton-operator $\hat{H}$, met alleen discrete energieën, die eventueel eindige ontaarding hebben, en een laagste energie E_0. We gebruiken daarbij zonodig een volledig orthonormaal stelsel van energie-eigentoestanden $\psi_0, \psi_1, \ldots$. Een typisch voorbeeld is ook weer een gas in een vat met volume V, bestaande uit N onderling wisselwerkende deeltjes.

We definiëren voor een dergelijk systeem het quantum kanonieke ensemble bij temperatuur $T = \beta^{-1} k_B^{-1}$ als *dichtheidsoperator*

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z(\beta, V)}.$$

De getalsfactor in de noemer zorgt ervoor dat $\hat{\rho}$ genormeerd is, d.w.z. dat $\mathrm{Tr}\,\hat{\rho} = 1$ en is daarom gelijk aan

$$Z(\beta, V) = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta \hat{H}},$$

de *partitiefunctie* of kanonieke *toestandssom*.

Met behulp van de orthonormaalbasis ψ_j krijgen we dit ensemble als *dichtheids-matrix* met alleen diagonale elementen $\rho_{jk} = \rho_j$ gelijk aan

$$\rho_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{Z(\beta, V)},$$

met $Z(\beta, V)$,

$$Z(\beta, V) = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta \hat{H}} = \sum_j e^{-\beta E_j}.$$

De uitdrukking voor het gemiddelde of - zoals men in de quantummechanica meestal zegt - de verwachtingswaarde van de energie is

$$\overline{E} = \langle E \rangle = \mathrm{Tr}\,(\hat{\rho} \hat{H}) = \frac{1}{Z(\beta, V)} \mathrm{Tr}\, e^{-\beta \hat{H}}\, \hat{H} = \frac{1}{Z(\beta, V)} \sum_j E_j\, e^{-\beta E_j},$$

en voor het kwadraat van de standaardafwijking of spreiding

$$(\Delta E)^2 = \mathrm{Tr}\, \left(\hat{\rho}\, (\hat{H} - \langle E \rangle)^2 \right) = \frac{1}{Z(\beta, V)} \sum_j (E_j - \langle E \rangle)^2\, e^{-\beta E_j}.$$

Er geldt weer, op grond van dezelfde redenering die we eerder hebben gevolgd,

$$\overline{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

$$(\Delta E)^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta}.$$

Als we in de uitdrukking

$$\rho_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{Z(\beta, V)}$$

de termen bij elkaar nemen die bij dezelfde (ontaarde) energie waarde horen krijgen we we de kansverdeling voor de energie. Het is een discrete kansverdeling in de zin van de gewone kansrekening.

Het verband met de macroscopische thermodynamische beschrijving krijgen we weer door de vrije energie in de partitiefunctie uit te drukken als

$$F(T,V) = -k_B T \ln Z(T,V),$$

waarbij de microscopische parameter β weer verbonden is met de thermodynamische grootheid T door de relatie $\beta = (k_B T)^{-1}$.

Merk op dat de kansverdelingen waarmee we hier te maken hebben discreet zijn en dus dimensieloos. Als gevolg daarvan is ook de quantum partitiefunctie $Z(\beta, V)$ dimensieloos en hoeft er in de logaritme geen constante α voor Z geplaatst te worden.

De discussie van de macroscopische aspecten van dit ensemble, gebaseerd op de uit de quantum partitiefunctie verkregen vrije energie, verloopt verder op precies dezelfde manier als in het klassieke geval. Zo krijgen we dezelfde formules voor het gemiddelde en de standaardafwijking van de energie, en voor de entropie en de druk als functies van V en T.

In de volgende secties bespreken we eerst de quantumversies van het microkanoniek en het groot-kanoniek ensemble. Aan het eind van dit hoofdstuk bezien we de toepassing op het ideale gas als standaardvoorbeeld waarbij we de quantumstatistische resultaten zullen vergelijken met de de eerder gegeven klassieke behandeling.

7.4. HET QUANTUM MICROKANONIEK ENSEMBLE

We definiëren het quantum microkanonieke ensemble voor een energie-interval $[E_a, E_b]$ als de *dichtheidsoperator*

$$\hat{\rho} = \frac{\hat{P}[E_a, E_b]}{N[E_a, E_b]}.$$

Daarbij is $\hat{P}[E_a, E_b]$ de projectie-operator op de ruimte van eigentoestanden E_j in het interval $[E_a, E_b]$. De factor in de noemer, $N[E_a, E_b] = \mathrm{Tr}\, \hat{P}[E_a, E_b]$, zorgt ervoor dat $\hat{\rho}$ op 1 genormeerd is, en is gelijk aan de dimensie van de betreffende ruimte van eigentoestanden, dus aan het aantal lineair onafhankelijke eigenfuncties met eigenwaarde E_j in het interval $[E_a, E_b]$.

Met behulp van de orthonormaalbasis ψ_j wordt dit quantum ensemble een diagonale *dichtheidsmatrix* met $\rho_{jj} = \rho_j$, voor j met $E_a \le E_j \le E_b$ gelijk aan de constante waarde

$$\rho_j = \frac{1}{N[E_a, E_b]},$$

en 0 voor de overige waarden van j.

We definiëren de entropie als

$$S = -k_B \mathrm{Tr}\,(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) =$$

$$= -k_B \sum_j \frac{1}{N[E_a, E_b]} \ln \left(\frac{1}{N[E_a, E_b]} \right) = k_B \ln N[E_a, E_b],$$

waarbij gesommeerd wordt over de j met $E_a \leq E_j \leq E_b$. Dit geeft op de gebruikelijke manier het verband met de thermodynamica.

In het geval van een systeem van N deeltjes, waarbij N zeer groot is, bezien we meestal de situatie dat $E_b - E_a$ zeer klein is ten opzichte van E_a. We nemen dan $E_a = E$ en $E_b = E + \Delta E$, met $\Delta E \ll E$. Om de analogie met het klassieke geval te blijven zien introduceren we functies $\Sigma(E, V)$ en $\Omega(E, V)$, of $\Sigma(E)$ en $\Omega(E)$, of als we de afhankelijkheid van V even weglaten, volgens

$$\Sigma(E) = N[E_0, E],$$

en

$$\Omega(E) = \frac{N[E, E + \Delta E]}{\Delta E} = \frac{\Sigma(E + \Delta E) - \Sigma(E)}{\Delta E}.$$

De functie $\Sigma(E)$, het aantal lineair onafhankelijke energie-eigenfuncties bij eigenwaarden E_j kleiner of gelijk dan 0, kunnen we vergelijken met de gelijknamige functie in het klassieke geval, die gedefiniëerd is als het volume van de faseruimte waarvoor de energie $H(\vec{r}, \vec{p})$ kleiner of gelijk dan 0 is. De quantum energiewaarden zijn discreet; de functie $\Sigma(E)$ is een 'trapfunctie'. Als de energiewaarden zeer dicht bij elkaar liggen kunnen we $\Sigma(E)$ benaderen door een continu verlopende functie en krijgen we

$$\Omega(E) = \frac{\Sigma(E + \Delta E, V) - \Sigma(E, V)}{\Delta E} \approx \frac{d\Sigma(E, V)}{dE}.$$

We schrijven de dichtheidsmatrix nu als

$$\rho_j = \frac{1}{\Omega(E, V)\Delta E},$$

voor de j met $E \leq E_j \leq E + \Delta E$ en 0 voor de overige waarden van j. De uitdrukking voor de entropie wordt

$$S(E, V) = k_B \ln\,(\Omega(E, V)\Delta E)\,.$$

Met deze uitdrukking voor de entropie $S = S(E, V)$ als uitgangspunt kunnen we verder de macroscopische thermodynamische beschrijving op de gebruikelijke manier uitwerken.

Merk op dat er ook hier geen extra onbepaalde constante α hoeft te worden gebruikt om het getal binnen de logaritme dimensieloos te maken. Dit betekent dat de entropie door de quantum statistische fysica eenduidig bepaald is, en niet meer tot op een additieve constante na, zoals in de thermodynamica. Ook hier levert de microscopische beschouwing ons iets dat de macroscopische theorie niet kan geven.

We kunnen, naast dit quantum microkanoniek ensemble voor een smal energie-interval $[E, E + \Delta E]$, ook nog een zelfde ensemble voor *scherpe energie* E definiëren. Deze E moet dan precies een (discrete) energie-eigenwaarde zijn. De *dichtheidsoperator* is in dat geval

$$\hat{\rho} = \frac{P_E}{N_E},$$

met P_E de projectie-operator op de ruimte van eigentoestanden bij E en N_E het aantal lineair onafhankelijke toestanden die deze eigenruimte opspannen, dus de ontaardingsgraad van E. De dichtheidsmatrix t.o.v. de basis van energie-eigentoestanden is een diagonale matrix, met de constante $1/N_E$ op de bij de eigenwaarde E horende diagonale plaatsen, en nullen op de andere plaatsen. De entropie is gelijk aan

$$S = k_B \ln N_E.$$

Ondanks zijn eenvoud is dit scherpe microkanonieke ensemble in reële fysische situaties niet erg handig. We zullen het daarom niet gebruiken.

We zullen in de laatste sectie van dit hoofdstuk ook het microkanoniek ensemble voor een klein energie-interval ΔE rond de waarde E nog toetsen aan het speciale geval van een ideaal gas.

7.5. HET QUANTUM GROOT-KANONIEK ENSEMBLE

De belangrijkste eigenschap die het klassieke groot-kanonieke ensemble onderscheidt van het klassieke microkanonieke en kanonieke ensemble is dat het deeltjesaantal N ook een kansgrootheid is. Dit wordt verwezenlijkt door niet één kansverdeling op één faseruimte Γ te gebruiken, maar een *rij* kansverdelingen ρ_N op faseruimten Γ_N, voor alle $N = 0, 1, 2, \ldots$. Daarmee kan men ook over het deeltjesaantal middelen. Voor het quantum groot-kanoniek ensemble doet men iets dergelijks; inplaats van met één Hilbert-ruimte $\mathcal{H}$ van toestandsfuncties heeft men een rij Hilbert-ruimten $\mathcal{H}_N$, voor $N = 0, 1, 2, \ldots$, met ieder een Hamilton-operator $\check{H}_N$. Het is handig om die ruimten samen te voegen tot één *veeldeeltjesruimte* met behulp van een constructie die men in de wiskunde het nemen van de *directe som* noemt. Ik geef een korte beschrijving van deze constructie.

We gaan uit van een rij *N-deeltjesruimten* $\mathcal{H}_0, \mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2, \ldots$. Een 'vector' ψ in de *veeldeeltjesruimte* $\mathcal{H}$, de directe som van de $\mathcal{H}_N$, in de wiskundige literatuur aangegeven als $\mathcal{H}_0 \oplus \mathcal{H}_1 \oplus \ldots$, is een oneindige rij

$$\psi = (\psi_0, \psi_1, \psi_2, \ldots),$$

met voor iedere $N = 0, 1, 2, \ldots$ een toestandsfunctie ψ_N in $\mathcal{H}_N$. Merk op dat $\mathcal{H}_0$ een 1-dimensionale ruimte is; daarbij beschrijft de component ψ_0, een complex getal, de mogelijkheid dat er geen enkel deeltje aanwezig is. Twee veel-deeltjes toestandsvectoren ψ' en ψ'', dus rijen $(\psi_0', \psi_1', \ldots)$ en $(\psi_0'', \psi_1'', \ldots)$, worden opgeteld tot één veeldeeltjes toestandsvector $\psi = (\psi_0, \psi_1, \ldots)$ door de rijen componentsgewijs op te tellen, dus volgens $\psi_N = \psi_N' + \psi_N''$, voor $N = 0, 1, \ldots$. Op dezelfde manier is vermenigvuldiging van een veeldeeltjesvector met een getal vermenigvuldiging van iedere afzonderlijke component ψ_N met dat getal. Het inwendig product van twee veeldeeltjes toestanden ψ' en ψ'' is de som van de inwendige producten van de componenten, dus

$$(\psi', \psi'') = (\psi_0', \psi_0'')_0 + (\psi_1', \psi_1'')_1 + \cdots,$$

of compacter geschreven als

$$(\psi', \psi'') = \sum_{N=0}^{\infty} (\psi_N', \psi_N'')_N.$$

Uit de afzonderlijke Hamilton-operatoren $\hat{H}_N$ in de Hilbert-ruimten $\mathcal{H}_N$ maken we een totale Hamilton-operator $\hat{H}$ volgens

$$\hat{H}\psi = \hat{H}(\psi_0, \psi_1, \psi_2, \ldots) = (0, \hat{H}_1\psi_1, \hat{H}_2\psi_2, \ldots)$$

waarbij we dus hebben aangenomen dat $\hat{H}_0 = 0$.

Het deeltjesaantal is nu ook een observabele grootheid en moet volgens de algemene regels van de quantumtheorie worden voorgesteld door een hermitische operator. In het het zojuist ingevoerde veeldeeltjesformalisme is dat bijzonder eenvoudig: de operator $\hat{N}$ vermenigvuldigt iedere N-deeltjesvector met het getal N, dus

$$\hat{N}\psi = \hat{N}(\psi_0, \psi_1, \psi_2, \ldots) = (0, \psi_1, 2\psi_2, 3\psi_3, \ldots).$$

In deze context definiëren we het quantum groot-kanonieke ensemble als de dichtheidsoperator

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Xi(\beta, V, \lambda)}\, e^{-\beta\hat{H} + \lambda\hat{N}},$$

met daarin de groot-kanonieke toestandsom $\Xi(\beta, V, \lambda)$ als normalisatiefactor gelijk aan

$$\Xi(\beta, V, \lambda) = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta\hat{H} + \lambda\hat{N}}.$$

Als we het beeld van één veeldeeltjesruimte niet willen gebruiken kunnen we dit natuurlijk ook opvatten als een rij dichtheidsoperatoren $\hat{\rho}_N$ in de afzonderlijke N-deeltjesruimten $\mathcal{H}_N$, volgens

$$\hat{\rho}_N = \frac{1}{\Xi(\beta, V, \lambda)}\, e^{-\beta\hat{H}_N + \lambda N},$$

met
$$\Xi(\beta, V, \lambda) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\lambda N} \mathrm{Tr}\, e^{-\beta \hat{H}_N},$$
waarbij de sporen nu sporen zijn van operatoren in de afzonderlijke Hilbert-ruimten $\mathcal{H}_N$.

We kunnen dit quantum ensemble ook voorstellen als een dichtheidsmatrix ten opzichte van een orthonormaalbasis van energie-eigentoestanden, die we bijvoorbeeld kunnen aangeven als $\psi_{N,j}$. Dit geeft een matrix met alleen diagonale elementen
$$\rho_{N,j} = \frac{1}{\Xi(\beta, V, \lambda)}\, e^{-\beta E_{N,j} + \lambda N},$$
waarbij we de groot-kanonieke toestandssom expliciet kunnen schrijven als
$$\Xi(\beta, V, \lambda) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{j} e^{\lambda N}\, e^{-\beta E_{N,j}} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\lambda N}\, Z_N(\beta, V).$$

Met het bovenstaande kunnen we $\overline{E}$, $(\Delta E)^2$, $\overline{N}$ en $(\Delta N)^2$ uitdrukken in afgeleiden van $\Xi(\beta, V, \lambda)$ naar β en λ, dit geheel analoog aan hetgeen we in het klassieke geval gedaan hebben.

Tenslotte leggen we weer het verband met de thermodynamica door middel van de formule
$$\Phi = -PV = -k_B T \ln \Xi,$$
en met de relaties $\lambda = \beta \mu m$ en $\beta = (k_B T)^{-1}$, en ontwikkelen daarmee op de gebruikelijke manier de thermodynamische beschrijving

7.6. VERGELIJKING TUSSEN KLASSIEKE EN QUANTUM ENSEMBLES

Om het verband te zien tussen de quantumensembles en de eerder besproken klassieke ensembles, passen we de quantumversies van microkanoniek en kanoniek ensemble toe op het voorbeeld van het ideale gas. We gaan daarbij uit van de bekende quantummechanische beschrijving van een systeem van N niet met elkaar wisselwerkende puntdeeltjes met massa m in een kubusvormige container met volume V. De deeltjes hebben geen spin; het zijn dus bosonen. Deze beschrijving is samengevat in mijn notitie *Een systeem van vrije deeltjes - Oplossing van de Schrödinger vergelijking*, en geeft als resultaat (symmetrische) eigenfuncties
$$\psi^{s}_{\vec{n}_1,\ldots,\vec{n}_N}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N),$$
met daarbij energie-eigenwaarden
$$E_{\vec{n}_1,\ldots,\vec{n}_N} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \left(\sum_{j=1}^{N} \vec{n}_j^{\,2} \right),$$

waarin de 3 componenten van iedere $\vec{n}_j$ willekeurige gehele positieve getallen zijn en waarbij een lexicografische ordening

$$\vec{n}_1 \leq \vec{n}_2 \ldots \leq \vec{n}_N$$

wordt verondersteld. Het is voor het volgende handig om de $\vec{n}_j$ te vervangen door *golfvectoren* $\vec{k}_j$. We hebben $E = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$ en dus $\vec{k}_j = \frac{\pi}{L}\vec{n}_j$. Daarmee schrijven we de eigenfuncties als

$$\psi^s_{\vec{k}_1,\ldots,\vec{k}_N}(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N),$$

en de eigenwaarden als

$$E_{\vec{k}_1,\ldots,\vec{k}_N} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\sum_{j=1}^{N} \vec{k}_j^2\right),$$

met daarin de componenten van de $\vec{k}_j$ gelijk aan $\frac{\pi}{L}n$, voor $n = 1, 2, \ldots$ en met de ordening geformuleerd met behulp van de $\vec{k}_j$.

We beginnen met de toepassing van het quantum microkanoniek ensemble op dit systeem. We moeten dan als centrale grootheid $\Sigma(E) = N[E_0, E]$ berekenen. De functie $\Sigma(E)$ geeft het aantal linear onafhankelijke energie-eigentoestanden bij energie-eigenwaarde $\leq E$. De eigenfuncties zijn eenduidig geparametriseerd door de rijen van indices $\vec{k} = (\vec{k}_1, \ldots, \vec{k}_N)$. Iedere $\vec{k}$ kan worden voorgesteld door een punt in de $3N$-dimensionale Euclidische ruimte. $\Sigma(E)$ telt dan het aantal van zulke punten binnen een bol met straal $R = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}$. Ieder punt $\vec{k}$ is hoekpunt van een unieke $3N$-dimensionale kubus met ribbe π/L. $\Sigma(E)$ is daarom ook gelijk aan het aantal van dergelijke kubussen binnen het gedeelte van de bol bepaald door de condities dat de $\vec{k}_j$ in $\vec{k}$ geordend zijn en positieve componenten hebben. Als de ribbe van een kubus veel kleiner is dan de straal van de bol, dus als

$$\frac{\pi}{L} \ll \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE},$$

is dit aantal gelijk aan het *volume* van het gedeelte van de bol dat door deze twee condities bepaald wordt gedeeld door $(\pi/L)^{3N}$, het volume van een kubus. Het volume van de gehele bol is, zoals we in 3.3 hebben gezien, gelijk aan

$$\frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)}\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}}.$$

De conditie dat de componenten van de $\vec{k}_j$ positief moeten zijn betekent dat we behalve door het volume $(\pi/L)^{3N}$ van een kubus, ook nog moeten delen door een factor 2^{3N}. Daarbij wordt de mogelijkheid van het nul zijn van één of meer van de componenten verwaarloosd. Het opleggen van de ordeningsconditie geeft deling door de factor $N!$. Hierbij hebben we de mogelijkheid verwaarloosd dat sommige $\vec{k}_j$ in een rij $\vec{k} = (\vec{k}_1, \ldots, \vec{k}_N)$ aan elkaar gelijk zijn; in deze benadering gaat het daarbij om een randeffect. (Merk op dat de fermion-ordeningsconditie $\vec{k}_1 < \ldots < \vec{k}_N$ dezelfde factor $N!$ zou geven. Dat betekent dat het onderscheid tussen bosonen en fermionen in deze 'klassieke' benadering verloren gaat.) Op deze manier vinden we bij de conditie

$$\frac{\pi}{L} \ll \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE},$$

de benaderde formule

$$\Sigma(E) = \frac{1}{N!} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}} V^N}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)} \left(\frac{2mE}{(2\pi)^2\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}}.$$

We mogen in deze benadering ook de afgeleide van $\Sigma(E)$ nemen. Dit geeft tenslotte

$$\Omega(E) = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{E} \frac{(2\pi mE)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} h^{-3N}.$$

We hebben daarbij de macht van $\hbar 2\pi = h$ apart gezet. Laten we even de hier besproken $\Omega(E)$ aanduiden als $\Omega_{qu}(E)$ en de in 3.3 gevonden klassieke $\Omega(E)$ als $\Omega_{kl}(E)$. Als we in de laatste de 'Boltzmann-factor' opnemen die we voor de eenvoud hadden weggelaten, evenals de onbepaalde constante α die we vanwege de dimensie hebben ingevoerd, krijgen we voor $\frac{\pi}{L} \ll 1/\hbar\sqrt{2mE}$ dat $\Omega_{qu}(E) = \Omega_{kl}(E)$, mits we $\alpha = h^{3N}$ kiezen. Dit betekent dat in deze 'klassieke limiet' quantum en klassiek microkanoniek ensemble hetzelfde resultaat geven. Het quantum microkanoniek ensemble legt daarbij bovendien α vast. Dit laatste is de reden dat men vaak ook al in het klassieke geval h in de formules opneemt. We kunnen ook nog opmerken dat we met behulp van de thermodynamische relatie $E = \frac{3}{2}NK_BT$ de conditie $\frac{\pi}{L} \ll 1/\hbar\sqrt{2mE}$ kunnen interpreteren als de eis dat T voldoende groot is.

We kunnen het ideale gas op een soortgelijke manier behandelen met het quantum kanonieke ensemble. We moeten daarbij als centrale functie de kanonieke toestandssom $Z(\beta, V)$ berekenen. Met de hierboven gegeven energiewaarden wordt dat

$$Z(\beta, V) = \sum_{\vec{k}_1,\ldots,\vec{k}_N} e^{-\beta E_{\vec{k}_1,\ldots,\vec{k}_N}} = \sum_{\vec{k}_1,\ldots,\vec{k}_N} e^{-\beta\frac{\hbar^2}{2m}\left(\sum_{j=1}^N \vec{k}_j^2\right)}.$$

De waarden die de indices $\vec{k} = (\vec{k}_1, \ldots, \vec{k}_N)$ aannemen zijn weer hetzelfde. We zullen niet proberen een gesloten uitdrukking voor deze oneindige som te vinden. Bezie in plaats daarvan de integraal

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\frac{\hbar^2}{2m}\left(\sum_{j=1}^N \vec{k}_j^2\right)} d\vec{k}_1 \ldots d\vec{k}_N.$$

Dit is een bekend type Gaussische integraal die we al eerder berekend hebben en die gelijk is aan $(2\pi m/\beta\hbar^2)^{3N/2}$. Anderzijds krijgen we door de ruimte van de continue variabelen $\vec{k} = (\vec{k}_1, \ldots, \vec{k}_N)$ te verdelen in $3N$-dimensionale kubussen met ribbe π/L een benadering door de som

$$\sum_{\vec{k}_1,\ldots,\vec{k}_N} e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m}\left(\sum_{j=1}^{N} \vec{k}_j^2\right)} \left(\frac{\pi}{L}\right)^{3N}.$$

Met inachtname van de bij de berekening van $\Sigma(E)$ gemaakte opmerkingen over de te gebruiken waarden van de indices $\vec{k}_1, \ldots, \vec{k}_N$, kunnen we dit, in benadering, gelijkstellen aan

$$2^{3N} N!\, Z(\beta, V) \left(\frac{\pi}{L}\right)^{3N}.$$

Dit geeft voor de vergelijking van $Z_{qu}(\beta, V)$ en $Z_{kl}(\beta, V)$ hetzelfde resultaat als bij de voorafgaande vergelijking van $\Sigma_{kl}(E)$ en $\Sigma_{kl}(E)$, inclusief het feit dat ook hier de onbepaalde constante α van de klassieke situatie in het quantum geval gelijk is aan h^{3N}.