Physics. — *Didaktisches zur Verwendung der grand Ensembles in der Statistik.* Von H. A. KRAMERS.

(Communicated at the meeting of December 18, 1937.)

§ 1. *Einleitung.*

Im folgenden geben wir zunächst (§ 2) eine kurze Uebersicht über die klassische Theorie der grand Ensembles, die GIBBS im 15. Kapitel seines Buches über Statistik entwickelt hat. Der Nachweis, dass Ω bei einem homogenen System gleich $p\,V$ ist (wir haben das Vorzeichen von Ω entgegengesetzt als bei GIBBS definiert), und die explizite Berechnung von Ω für ein Idealgas stehen nicht bei GIBBS. Im dritten Paragraphen, der von dem Gebrauch der grand Ensembles in der Quantenstatistik handelt, werden praktisch dieselben Formeln gebracht, die schon von PAULI im Jahre 1927 entwickelt wurden.

§ 2. *Die* GIBBS*schen grand Ensembles in der klassischen Theorie.*

In der klassischen Statistik sind die kanonischen Ensembles dadurch ausgezeichnet, dass zwei solcher Ensembles mit den Dichtefunktionen:

$$\varrho^{(1)} = e^{\frac{F'^{(1)} - \varepsilon^{(1)}}{\Theta^{(1)}}}, \quad \varrho^{(2)} = e^{\frac{F'^{(2)} - \varepsilon^{(2)}}{\Theta^{(2)}}}$$

bei formaler Komposition zu einem Gesamtensemble

$$\varrho = \varrho^{(1)} \cdot \varrho^{(2)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

wieder ein stationäres, und zwar ein kanonisches, Ensemble liefern, wenn die Temperaturen $\Theta^{(1)}$ und $\Theta^{(2)}$ einander gleich sind:

$$\varrho = e^{\frac{(F'^{(1)} + F'^{(2)}) - (\varepsilon^{(1)} + \varepsilon^{(2)})}{\Theta}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Ist die Komposition nicht eine formale, sondern eine physikalische, d.h. wird eine lose Kopplung zwischen den zwei betrachteten Systemen hergestellt, sodass sie Energie auswechseln können, so kann man die Energiefunktion ε des Gesamtsystems in folgender Form schreiben:

$$\varepsilon = \varepsilon^{(1)} + \varepsilon^{(2)} + \varepsilon^{(1,2)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

wo $\varepsilon^{(1,2)}$ der als klein zu betrachtende Wechselwirkungsterm ist. Das Ensemble (1) wird jetzt noch immer sehr wenig verschieden sein von dem stationären (und zwar kanonischen) Ensemble (2) des Gesamtsystems. Diese einfache Rechnung mit kanonischen Ensembles enthält wohl die zweckmässigste und natürlichste Interpretation des Wärmegleichge-

wichts zwischen zwei thermodynamischen Systemen. Im Grunde enthält sie auch das wesentliche an jener Rechnung bei der nachgewiesen wird, dass die MAXWELL-BOLTZMANN Verteilung von freien Molekülen bei den Zusammenstössen nicht zerstört wird; im diesem Falle sollen 1 und 2 sich auf zwei stössende Moleküle beziehen und es beschreibt $\varepsilon^{(1,2)}$ die Wechselwirkung beim Stoss.

Die Energie eines Gesamtsystems ist gleich der Summe der Energieen der Einzelsysteme; darauf beruht schliesslich die zentrale Rolle welche die kanonische Verteilungsfunktion spielt. Etwas ähnliches gilt nun aber auch für die Anzahlen N_1 und N_2 von gleichartigen Teilchen, welche zwei gekoppelte Teilsysteme enthalten; ihre Summe ist gleich der Anzahl jener Teilchen im Gesamtsystem:

$$N = N_1 + N_2.$$

Stellt man sich vor, dass die Teilsysteme derart physikalisch gekoppelt werden, dass Teilchen der betrachteten Art von einem ins andere schlüpfen können, so sind N_1 und N_2 vielleicht nicht mehr zeitlich konstant, wohl aber ihre Summe. In ähnlicher Weise wie bei der Konstanz der Energie kann man diesem Umstande Rechnung tragen, wenn man mit GIBBS die gewöhnlichen Ensembles zu „grand Ensembles" erweitert [1]), deren einzelnen Exemplare nicht nur in Bezug auf Energie, sondern auch in Bezug auf die Anzahl der Teilchen jeder vorhandenen Sorte verschieden sein können. Ein grand Ensemble ist gekennzeichnet durch die verallgemeinerte Dichte-Funktion.

$$\varrho\,(\nu_1, \nu_2 \ldots \nu_i \ldots, \omega) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

$$\sum_{\ldots \nu_i \ldots} \int \varrho \, d\omega = 1, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

die für jede Wahl der Anzahlen $\nu_1, \nu_2 \ldots \nu_i \ldots$ von Teilchen der Sorte 1, $2 \ldots i \ldots$ angibt welcher Bruchteil der Exemplare sich pro Volumeinheit im entsprechenden Phasenraum an der Stelle ω befindet. Eine beliebige normierte Funktion von den Zahlen ν_i und von der Energie ε würde ein stationäres Ensemble beschreiben. Von besonderem Interesse ist aber das kanonische grand Ensemble

$$\left.\begin{aligned} \varrho &= K\, e^{\frac{-\Omega + \sum_i \nu_i \zeta_i - \varepsilon}{\Theta}} \\ K &= \frac{1}{\prod_i \nu_i !} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

wo die ζ_i, genau so wie Θ, Konstanten sind, und wo Ω eine Funktion von den ζ_i, von Θ und von den äusseren Parametern in ε (Volum, elektrische Feldstärke, u. s. w.) ist, deren Wert mittels (5) zu bestimmen ist (wir bezeichnen mit Ω was bei GIBBS $-\Omega$ heisst).

---

[1]) W. GIBBS, Elementary Principles in Statistical Mechanics, Chapter XV.

Durch formale Komposition mittels (1) von zwei Ensembles der Art 6), die sich auf zwei Systeme beziehen, die beide dieselben Teilchensorten enthalten, entsteht wiederum ein stationäres, und zwar ein kanonisches, grand Ensemble des Gesamtsystems, wenn nur Θ und die Zahlen ζ_i dieselben sind in beiden Teilensembles. Der Faktor K musste hinzugefügt werden wegen der Vertauschbarkeit gleichartiger Teilchen; in der klassischen Theorie — und mit dieser beschäftigen wir uns vorläufig — bedeutet diese, dass bei Permutationen aller ν_i Teilchen einer gegebenen Sorte jeder Punkt im Phasenraum in einen anderen übergeht. In Bezug auf Messungen sind die entsprechenden $\nu_i\,!$ Zustände zwar ununterscheidbar, sie entsprechen aber doch verschiedenen Phasen („specific phases" bei GIBBS). Die Hinzufügung des Faktors K bedeutet also, dass irgend ein Mittelwert über das ganze Ensemble als eine Mittelwertsbildung *ohne* Faktor $\frac{1}{\nu_i\,!}$ über die in Bezug auf Messungen unterscheidbare Phasen, „generic phases" bei GIBBS, aufgefasst werden kann:

$$\overline{A} = \sum_{\ldots\nu_i\ldots} \int_{\text{specific}} A\,K\,e^{\frac{-\Omega+\Sigma\nu_i\zeta_i-\varepsilon}{\Theta}}\,d\omega = \sum_{\ldots\nu_i\ldots} \int_{\text{generic}} A\,e^{\frac{-\Omega+\Sigma\nu_i\zeta_i-\varepsilon}{\Theta}} \quad . \quad . \quad (7)$$

Man erkennt jetzt, dass Mittelwertbildung über ein komponiertes Ensemble mit Dichte $\varrho = \varrho^{(1)} \,.\, \varrho^{(2)}$ gerade einfacher Mittelwertbildung über die generic phases des Gesamtsystems entspricht.

Wir kommen später von den Verhältnissen zu sprechen, die in der Quantentheorie das Auftreten gleichartiger Teilchen mit sich bringt. Vorläufig besprechen wir die Konsequenzen von (6) und die Bedeutung von Ω und von den ζ_i im Rahmen der klassischen Auffassung.

Zunächst ist zu bemerken, dass im Falle, wo die Komposition zweier Ensembles der Art (6) einer physikalischen Koppelung beider Systeme entspricht, das komponierte Ensemble $\varrho^{(1)} . \varrho^{(2)}$ noch immer sehr wenig verschieden ist (jedenfalls in Bezug auf generic phases) von einem stationären (und zwar kanonischen) grand Ensemble des Gesamtsystems; nur soll wiederum die Bedingung gelten, dass die ζ_i und das Θ in beiden Systemen gleich sind. Physikalische Koppelung bedeutet dabei, dass die Teilsysteme nicht nur Energie, sondern auch Teilchen jeder Sorte auswechseln können. Eben wegen dieser Auswechslungsmöglichkeit ist die Gleichheit der ζ_i notwendig. Die Teilchenanzahlen in einem kanonischen grand Ensemble sind nicht scharf bestimmt, sondern fluktuieren ähnlich wie die Energie. Man erwartet, dass diese Fluktuationen genau der Wirklichkeit entsprechen, wenn ein System in einem Wärmebad getaucht ist, das dieselben Teilchensorten enthält und das vom System durch ein für alle Sorten permeabeles Membran getrennt ist. Die thermodynamische Anwendbarkeit von (6) verlangt, dass die Fluktuationen klein sind bei genügend grossen mittleren Teilchenzahlen.

Variation von Θ, ζ_i und von den äusseren Parametern in ε in der Gleichung

$$1 = \sum_{\nu_i} \int K e^{\frac{-\Omega + \Sigma \nu_i \zeta_i - \varepsilon}{\Theta}} d\omega. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

ergibt

$$-\delta \frac{\Omega}{\Theta} + \sum_i \bar{\nu}_i \delta \frac{\zeta_i}{\Theta} - \bar{\varepsilon} \delta \frac{1}{\Theta} - \frac{1}{\Theta} \overline{\delta \varepsilon} = 0, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

$$\overline{\delta \varepsilon} = \sum_k \overline{\frac{\partial \varepsilon}{\partial a_k}} \delta a_k.$$

Schreibt man diese Gleichung folgendermassen um:

$$\delta \frac{-\Omega + \Sigma \bar{\nu}_i \zeta_i - \bar{\varepsilon}}{\Theta} = \frac{1}{\Theta} \sum_i \zeta_i \delta \bar{\nu}_i - \frac{1}{\Theta} (\delta \bar{\varepsilon} - \overline{\delta \varepsilon}), \quad . \quad . \quad (10)$$

so erkennt man, dass für Zustandsänderungen, wo die mittleren Teilchenzahlen sich nicht ändern, die Grösse $\frac{-\Omega + \Sigma \bar{\nu}_i \zeta_i - \bar{\varepsilon}}{\Theta}$ die Rolle der negativen Entropie spielt und Θ die Rolle der absoluten Temperatur, denn $\delta \bar{\varepsilon} - \overline{\delta \varepsilon}$ ist derjenige Beitrag zur Energieänderung, der nicht von der äusseren Arbeit stammt (diese ist durch $\overline{\delta \varepsilon}$ gegeben) und entspricht also der zugeführten Wärme. Die Grösse

$$F = -\Omega + \sum_i \bar{\nu}_i \zeta_i. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

spielt also voraussichtlich die Rolle der freien Energie. Bevor wir das näher bestätigen, berechnen wir noch die Teilchen- und Energiefluktuationen. Zweimalige Differentiation von (8), einmal nach ζ_i, einmal nach ζ_j ergibt

$$-\frac{\partial^2}{\partial \zeta_i \partial \zeta_j} \left(\frac{\Omega}{\Theta}\right) + \frac{\partial}{\partial \zeta_i} \left(\frac{\Omega}{\Theta}\right) \frac{\partial}{\partial \zeta_j} \left(\frac{\Omega}{\Theta}\right) + \frac{1}{\Theta^2} \overline{\nu_i \nu_j} = 0$$

oder, da aus (9) folgt

$$\bar{\nu}_i = \Theta \frac{\partial}{\partial \zeta_i} \left(\frac{\Omega}{\Theta}\right) = \frac{\partial \Omega}{\partial \zeta_i},$$

$$\overline{\nu_i \nu_j} - \bar{\nu}_i \bar{\nu}_j = \overline{(\nu_i - \bar{\nu}_i)(\nu_j - \nu_j)} = \Theta^2 \frac{\partial^2}{\partial \zeta_i \partial \zeta_j} \left(\frac{\Omega}{\Theta}\right) = \Theta \frac{\partial \bar{\nu}_i}{\partial \zeta_j} = \Theta \frac{\partial \bar{\nu}_j}{\partial \zeta_i} \quad . \quad (12)$$

In den in Praxis vorkommenden Anwendungen kann man gewöhnlich nachweisen, dass das rechte Glied von der Grössenordnung der Teilchenanzahl ist, d. h. dass die relativen Fluktuationen äusserst klein sind. Die

Formel für die Energiefluktuationen wird am einfachsten, wenn man (8) zweimal nach $\frac{1}{\Theta}$ differenziert, und zwar so, dass nicht die ζ_i, sondern die $\frac{\zeta_i}{\Theta}$ konstant gehalten werden

$$\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2} = \Theta^2 \left\{ \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial \Theta} \right\}_{\frac{\zeta_i}{\Theta}, a_k \text{ konst.}}$$

Dass auch diese Fluktuationen relativ klein sind kann man ebenfalls in den vorkommenden Fällen nachweisen, bzw. plausibel machen.

Weiss man einmal, dass die ν-Fluktuationen klein sind, so kann mann sich mit der in der Statistik erlaubten Näherung [1]) begnügen, dass man in der Summe (8) nur *einen* Term betrachtet und zwar denjenigen für den $\nu_1 \cong \bar{\nu}_1, \ldots \nu_i \cong \bar{\nu}_i \ldots$ und man erhält

$$e^{-\frac{F}{\Theta}} = e^{\frac{\Omega - \sum_i \bar{\nu}_i \zeta_i}{\Theta}} \cong \frac{1}{\prod_i \bar{\nu}_i!} \int e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} d\,\omega_{(\nu_i \cong \bar{\nu}_i)}$$

Nennt man F' die in der Theorie der gewöhnlichen kanonischen Ensembles auftretende freie Energie:

$$e^{-\frac{F'}{\Theta}} = \int e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} d\omega \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

so wird der Unterschied zwischen F' und F aus (11) offenbar gegeben durch

$$-\frac{F}{\Theta} \cong -\sum_i \log \bar{\nu}_i! - \frac{F'}{\Theta}$$

oder

$$F \cong F' + \Theta \sum_i \bar{\nu}_i (\log \bar{\nu}_i - 1)$$

F ist also aus F' erhalten, indem eben jene berühmte $\bar{\nu}_i (\log \bar{\nu}_i - 1)$ Korrektion angebracht ist, wodurch die freie Energie eines Gesamtsystems, in Uebereinstimmung mit der thermodynamischen Definition, der Summe der freien Energien der Einzelsysteme gleich wird.

Aus (10) und (11) folgt:

$$\delta \frac{F}{\Theta} = \delta \frac{-\Omega + \sum \bar{\nu}_i \zeta_i}{\Theta} = \frac{1}{\Theta} \sum_i \zeta_i \delta \bar{\nu}_i + \bar{\varepsilon} \delta \frac{1}{\Theta} + \frac{1}{\Theta} \delta \bar{\varepsilon} \quad . \quad . \quad (14)$$

---

[1]) W. GIBBS, loc. cit. S. 205, 206.

Mit folgenden Bezeichnungen

$$\bar{\nu}_i = N_i, \quad \bar{\varepsilon} = E, \quad \overline{\frac{\partial \varepsilon}{\partial a_k}} = -A_k, \quad \Theta = kT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

wird aus (14):

$$\delta \frac{F}{T} = \frac{1}{T} \sum_i \zeta_i \, \delta N_i - \frac{E}{T^2} \delta T - \frac{1}{T} \sum_k A_k \, \delta a_k \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

und die ζ_i stellen sich als die partiellen freien Energien oder die partiellen thermodynamischen Potentiale der einzelnen Teilchensorten heraus:

$$F = F(\ldots N_i \ldots, T, a_k), \qquad \zeta_i = \frac{\partial F}{\partial N_i}.$$

Die Bedingung, dass bei Komposition zweier Ensembles die ζ_i in beiden Systemen gleich sein sollen, damit das Gesamtensemble wiederum kanonisch ist, entspricht also dem bekannten Resultate, dass das partielle Potential jeder Teilchensorte in zwei Systemen in „Austauschgleichgewicht" einander gleich sind.

Ist a_1 speziell das Volum V des Systems, so wird A_1 der Druck p. Lassen wir die anderen äusseren Parameter ausser Betracht und führen wir das thermodynamische Potential Z ein;

$$Z = F + pV = -\Omega + \sum_i N_i \zeta_i + pV \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

so folgt aus (16):

$$\delta \frac{-\Omega + \Sigma N_i \zeta_i + pV}{T} = \delta \frac{Z}{T} = \frac{1}{T} \sum_i \zeta_i \, \delta N_i - \frac{E}{T^2} \delta T + \frac{V}{T} \delta p \, . \quad (18)$$

Die Einführung eines Z in dieser Weise ist natürlich nur dann sinnvoll, wenn das System nicht aus Teilsystemen besteht, in denen die Drücke noch verschieden sein können (Probleme des osmotischen Druckes).

Für ein homogenes System ist Z als Funktion von N_i, T, p homogen ersten Grades in den N_i:

$$Z = Z(N_i, T, p) = \Sigma N_i \frac{\partial Z}{\partial N_i} = \sum_i N_i \zeta_i \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

Aus (17) und (19) folgt sodann:

$$\Omega = pV$$

Da für Ω, mit der Bezeichnung (15), folgende Formel gilt (vgl. (9)):

$$\delta \frac{\Omega}{T} = \sum_i N_i \, \delta \frac{\zeta_i}{T} + \frac{E}{T^2} \delta T + \frac{p}{T} \delta V \, . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

sollen für Ω, das gemäss (8) durch

$$\Omega = kT \log \left\{ \sum_{\nu_i} \int K e^{\frac{\Sigma \nu_i \zeta_i - \varepsilon}{kT}} d\omega \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

definiert war, also automatisch die Gleichungen

$$\Omega = V \frac{\partial \Omega}{\partial V} \quad \rightarrow \quad \Omega = V p(\zeta_i, T)$$

gelten in einem Fall, wo die Werte von ζ_i, T in (20) die Homogenität des Systems verbürgen. Man kann auch so sagen: *in einem homogenen System ist Ω ein volumproportionale Grösse, die pro Volumeinheit dem Druck gleich ist.*

Für ein ideales Gas, das aus Massenpunkten der Masse m im Volum V besteht, liefert (21) sofort.

$$\Omega = kT \log \left\{ \sum_{\nu} \frac{1}{\nu!} e^{\frac{\nu \zeta}{kT}} V^{\nu} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp \right)^{\frac{3\nu}{2}} \right\} = kT e^{\frac{\zeta}{kT}} V (2\pi m k T)^{3/2} \quad (22)$$

Die mittlere Anzahl der Teilchen ist

$$\bar{\nu} = N = \frac{\partial \Omega}{\partial \zeta} = \frac{\Omega}{kT} = \frac{pV}{kT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

in Uebereinstimmung mit der idealen Zustandsgleichung. Für die Fluktuation der Teilchenzahl finden wir mit Hilfe von (12):

$$\overline{(\nu - N)^2} = kT \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \zeta^2} = \frac{\Omega}{kT} = N \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

Dies stimmt erwartungsgemäss genau mit der Fluktuation in einem Teilvolum eines idealen Gases überein. Die freie Energie wird schliesslich nach (11)

$$F(N, T, V) = -\Omega + N\zeta = NkT \left\{ -1 + \log \frac{N}{V} - \tfrac{3}{2} \log (2\pi m k T) \right\} \quad . \quad (25)$$

Die Energie ist nach (20) gegeben durch:

$$E = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Omega}{T} \right) = \tfrac{3}{2} \Omega = \tfrac{3}{2} NkT$$

und die Entropie durch

$$S = \frac{E - F}{T} = kN \left\{ \tfrac{5}{2} - \log \frac{N}{V} + \tfrac{3}{2} \log (2\pi m k T) \right\} . \quad . \quad . \quad (26)$$

Ganz kurz möge noch der Zusammenhang der kanonischen grand Ensembles mit dem Prinzip der maximalen Entropie berührt werden.

Wir führen explizite die Dichte ϱ_g eines grand Ensembles im Bezug auf die generic phases des Systems ein:

$$\varrho^g = \prod_i \nu_i \,!\, \varrho_{\text{specific}}$$

wo $\varrho_{\text{specific}}$ die bisher eingeführte Dichte ist. Da sieht man nun sofort, dass die Bedingung dafür, dass der Ausdruck

$$\overline{\log \varrho_g} = \sum_{\nu_i} \int_{\text{generic}} \varrho_g \log \varrho_g \, d\omega$$

minimal wird unter den Nebenbedingungen

$$\sum_{\nu_i} \int_{\text{generic}} \varrho_g \, d\omega = 1.$$

$$\sum_{\nu_i} \int_{\text{generic}} \nu_i \varrho \; d\omega = N_i.$$

$$\sum_{\nu_i} \int_{\text{generic}} \varepsilon \varrho \; d\omega = E.$$

eben zur mit (6) äquivalenten kanonischen Verteilung

$$\varrho_g = e^{\frac{-\Omega + \Sigma \nu_i \zeta_i - \varepsilon}{kT}}, \quad \overline{(\log \varrho_g)} = \frac{-\Omega + \Sigma N_i \zeta_i - E}{kT} = -\frac{S}{k}$$

führt. Der Minimalwert des Logarithmus der mittleren „generic" Wahrscheinlichkeit bei vorgegebenen mittleren N_i und E ist also gleich der durch k dividierten, negativen Entropie im Wärmegleichgewicht.

Die Formulierung des allgemeinen H-Theorems, in der Sprache der Ensemble Theorie, verlangt zunächst, dass man weiss wie einem thermodynamischen System in einem beliebigen makroskopisch charakterisierbaren Zustand ein grand Ensemble mit Dichtefunktion ϱ zuzuordnen ist. Das $-k\,\overline{\log \varrho_g}$ in diesem Zustand darf man die Entropie dieses Zustandes nennen, und das H-Theorem besagt, dass im Laufe der Zeit $-k\,\overline{\log \varrho_g}$ immer zunimmt und schliesslich den Wert annimmt der für alle praktische Zwecke der Entropie gleich ist in einem kanonischen Ensemble, das durch die vorgegebenen Werte von N_i und E charakterisiert ist. Auf die Frage, inwiefern man die Richtigkeit des H-Theorems in dieser Form beweisen, bzw. plausibel machen kann, gehen wir nicht ein.

§ 3. *Die grand Ensembles in der Quantentheorie.*

Die erhebliche Vereinfachung, welche der Gebrauch der grand

Ensembles in der Quantentheorie mit sich führt, hat PAULI [1]) zuerst benutzt. Anstatt des Phasenraumes kann man jetzt, zur Kennzeichnung der „möglichen Phasen" des Systems, die stationären Zustände benutzen. Diese sind bei einem endlichen System immer diskret; für jede Wahl der Anzahlen ν_i der vorhandenen Teilchensorten bezeichnen wir sie mit den Nummern 1, 2 . . . , n . . . ; ihre Energiewerte mit ε_n. Die entarteten Zustände mögen nach ihrem Entartungsgrad gezählt werden, sodass jeder Zustand das gleiche statistische Gewicht bekommt. Wir wählen für dieses Gewicht den Wert $h^{3\sum_i \nu_i}$ anstatt 1, damit im klassischen Grenzfall eines idealen Gases von spinlosen Teilchen, die Formeln der klassischen Statistik, die h nicht enthalten, zum Vorschein kommen. Die Teilchensorten, auf die sich die ν_i beziehen, mögen Elektronen und stabile Kerne sein. Auf Grund der Ausschliessungsprinzipien kommen jetzt viele stationäre Zustande, die sich aus der Schrödinger Gleichung des Gesamtsystems ergeben würden, nicht in Frage. Als Folge davon sind die Zustände im klassischen Ensemble, von denen im vorigen Paragraphen die Rede war, derart zu verstehen, dass ein klassisch, d.h. korrespondenzmässig, beschreibbarer Zustand des (quanten-theoretisch aufgefassten) Systems nicht *einem* Punkte im klassischen Phasenraum, sondern gleichzeitig allen $\nu!$ Punkten entspricht, die zusammen ein generic phase bildeten. Allerdings haben wir im vorigen Paragraphen gesehen, dass die Betrachtung von Systemen, die Teilchen auswechseln können, automatisch zur Vorschrift der Mittelung über die „generic phases" führte. Von dieser Art der Mittelung kann man also keineswegs sagen, dass sie erst verständlich wird auf Grund der quantentheoretischen Ausschliessungsprinzipien.

Wird das statistische Verhalten eines Systems allgemein quantentheoretisch behandelt, so führt man, um ein beliebiges grand Ensemble zu kennzeichnen, in Anschluss an VON NEUMANN und DIRAC [2]) eine *Dichtematrix* ϱ ein. Ihre Elemente sollen sich etwa beziehen auf Uebergänge zwischen zwei Zustände, die beide durch beliebige Werte der Zahlen ν_i, n gekennzeichnet sind; jede andere durch Transformation hieraus hervorgehende Darstellung von ϱ ist aber ebensogut gestattet. Die Eigenwerte von ϱ sollen alle positiv sein; die Summe dieser Eigenwerte, d.h. die Spur von ϱ, soll gleich eins sein:

$$Spur\, \varrho = 1 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (27)$$

Der Mittelwert einer willkürlichen mechanischen Grösse über das grand Ensemble ist gegeben durch

$$\overline{A} = Spur\, A\, \varrho \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (28)$$

Eine mechanische Grösse ist ja durch einen Operator gekennzeichnet,

---

1) W. PAULI, Zs. für Physik, **41**, 81 (1927).

2) P. A. M. DIRAC, Quantum Mechanics, § 37, (second edition, Oxford 1935).

den man auf dieselbe Darstellung transformieren kann, die für ϱ benutzt wird, etwa auf die ν_i, n Darstellung. In dieser Darstellung lautet (28) explizite

$$\bar{A} = \sum_{\nu_i, n} \sum_{\nu_i', n'} A_{\nu_i, n; \nu_i', n'} \varrho_{\nu_i', n'; \nu_i, n}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

Die nicht-Diagonalelemente von ϱ in der ν_i, n Darstellung sind im allgemeinen zeitabhängig (vgl. DIRAC loc. cit.). Jedes ϱ, dass in Bezug auf die ν_i, n Diagonalmatrix ist, stellt daher ein stationäres grand Ensemble dar. Die Diagonalelemente bilden eine Reihe von positiven Koeffizienten mit Summe eins. Wir schreiben das so:

$$\varrho = \varrho(\nu_i, n), \quad \sum_{\nu_i, n} \varrho(\nu_i, n) = 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

Das ϱ ist jetzt sozusagen die Wahrscheinlichkeit, dass ein Exemplar des Ensembles sich im Zustande ν_i, n befindet. Die Mittelung (29) erhält die einfachere Form

$$\bar{A} = \sum_{\nu_i, n} A(\nu_i, n)\, \varrho(\nu_i, n). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

wobei $A(\nu_i, n)$ der quantenmechanische Mittelwert (= Zeitmittelwert) der Grösse A im Zustande ν_i, n ist.

Unter diesen stationären Ensembles spielen nun wiederum die kanonischen Ensembles eine wichtige Rolle. Wir definieren sie durch den Ansatz

$$\varrho(\nu_i, n) = e^{\frac{-\Omega + \sum \nu_i \zeta_i - \xi_n}{\Theta}} h^{3 \sum_i \nu_i}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

Bei formaler Komposition von einem $\varrho^{(1)}$ und $\varrho^{(2)}$ mit gleichen ζ_i- und Θ-Werten

$$\varrho = \varrho^{(1)} \cdot \varrho^{(2)}$$

erscheint wiederum ein kanonisches Ensemble. Auch dürfen wir annehmen, dass bei schwacher Koppelung der Systeme (1) und (2) (Auswechslung von Energie und Teilchen gestattet) das Ensemble $\varrho^{(1)} . \varrho^{(2)}$ sich sehr wenig von einem kanonischen Ensemble des Gesamtsystems unterscheiden wird. Von einem Faktor K ist nicht mehr die Rede und zwar auf Grund der Ausschliessungsprinzipien. Diese haben ja zufolge, dass bei formaler Koppelung zweier Systeme alle stationären Zustände des Gesamtsystems erhalten werden, indem man jeder stationäre Zustand des einen Systems mit jedem des anderen kombiniert. Die Numerierung der Teilchen steht gar nicht in Rede; jeder stationäre Zustand der Einzelsysteme hatte

sozusagen von Anfang an die Eigenschaften einer generic phase aus der klassischen Theorie.

Für die Mittelwertbildung kann man die Formel (31) anwenden: allgemeiner darf man jedoch schreiben:

$$\overline{A} = Spur\, A_{op.}\, e^{\frac{-\Omega + \Sigma \nu_{i\,op.}\, \zeta_i - \varepsilon_{op.}}{\Theta}}\, h^{3 \sum_i \nu_{i\,op.}}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

wo also nicht nur die mechanische Grösse und die Energie sondern auch die Teilchenanzahlen Operatoren sind, deren Darstellung noch beliebig gewählt werden darf. Darstellungen, bei denen der Energieoperator nicht von vornherein auf eine bestimmte Teilchenanzahl beschränkt ist, und wo diese Anzahl selbst auch durch einen Operator dargestellt wird, sind bekanntlich sehr gebräuchlich in der modernen Quantentheorie (JORDAN-KLEIN Matrizen bei Teilchen mit EINSTEIN-BOSE Statistik: JORDAN-WIGNER Matrizen bei FERMI-DIRAC-Statistik). Wesentlich ist natürlich, dass die $\nu_{i\,op.}$-Operatoren mit dem $\varepsilon_{op.}$-Operator vertauschbar sind, d. h. dass Erhaltung der Teilchenzahlen zurecht besteht. Will man explizite mit Paarerzeugung und Vernichtung von Elektronen rechnen (in der Statistik der Sterninnern könnte das von Wichtigkeit sein), so hat man in Bezug auf die Elektronen offenbar nur *eine* Zahl ν einzuführen, nämlich den Unterschied der Anzahlen der Negatonen und Positonen.

Analog zur klassischen Definition (21) von Ω hat man jetzt zu schreiben

$$\Omega = \Theta \log \sum_{\nu_i, n} e^{\frac{\Sigma \nu_i \zeta_i - \varepsilon_n}{\Theta}}\, h^{3 \Sigma \nu_i} = \Theta \log Spur\, e^{\frac{\Sigma \nu_{i\,op.} \zeta - \varepsilon_{op.}}{\Theta}}\, h^{3 \Sigma \nu_{i\,op.}} \quad . \quad (34)$$

Weil ε_n, oder, wenn man will, $\varepsilon_{op.}$ noch die äusseren Parameter enthält, ist Ω, genau so wie früher, eine Funktion von Θ, ζ_i und a_k. Auch sieht man sofort, dass die Formel (9) und alle ihre Konsequenzen, im besondern die Interpretation der ζ_i und von Ω, noch immer gültig sind.

Einigermassen störend wirkt das Auftreten des Faktors $h^{3 \Sigma \nu_i}$ in (34). Durch diesen Faktor wird erreicht, dass — wie wir oben schon bemerkt haben — bei der Anwendung auf ein ideales Gas von spinlosen Teilchen, genau die Formeln der klassischen Statistik zum Vorschein kommen, jedenfalls in einem Gebiet wo man weit von der Entartung entfernt ist. Eine Folge davon ist aber, dass — unter Voraussetzung der Richtigkeit des NERNSTschen Theorems — die Entropie beim absoluten Nullpunkt pro Teilchen gleich $3\, k \log h$ wird, also verschieden von der heute üblichen Definition, nach der sie gleich Null sein sollte.

Durch die Substitution

$$\zeta_i = z_i - 3\, k\, T \log h \, . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (35)$$

kann man jedoch leicht (34) auf die einfachere Form:

$$\Omega = k\, T \log \sum_{\nu_i, n} e^{\frac{\Sigma \nu_i z_i - \varepsilon_n}{k T}} = k\, T \log Spur\, e^{\frac{\Sigma \nu_i z_{i\,op.} - \varepsilon_{op.}}{k T}} \quad . \quad . \quad . \quad (36)$$

bringen, und anstatt (20) dürfen wir jetzt schreiben

$$\delta \frac{\Omega}{T} = \sum_i N_i \, \delta \frac{z_i}{T} + \frac{E}{T^2} \delta T + \frac{p}{T} \delta V, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (37)$$

oder allgemeiner (vgl. 9)

$$\delta \frac{\Omega}{T} = \sum_i N_i \, \delta \frac{z_i}{T} + \frac{E}{T^2} \delta T - \frac{1}{T} \sum_k \overline{\frac{\partial \varepsilon}{\partial a_k}} \, \delta a_k \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (38)$$

Wir definieren jetzt die freie Energie und die Entropie besser mittels vgl. (11))

$$\left.\begin{aligned} F_q &= -\Omega + \sum_i N_i z_i = F + 3\,k\,T\,N \log h, \quad N = \sum_i N_i \\ S_q &= \frac{-F_q + E}{T} = S - 3\,k\,N \log h, \end{aligned}\right\} \quad . \quad (39)$$

wo der Index q bedeutet, dass diese Definitionen von F und S vom Standpunkte der Quantentheorie vorzuziehen sind. Für die Entropie S_q, eines idealen Gases kann man jetzt schreiben: (vgl. 26))

$$S_q = N k \left(\frac{5}{2} \log T - \log p + \log \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2} e^{5/2}}{h^3} \right). \quad . \quad . \quad (40)$$

Diese Formel wurde aus (39) und (26) gewonnen nachdem $\frac{N}{V}$ in letzterer Formel durch $\frac{p}{T}$ ersetzt wurde.

Besteht ein System aus vielen gleichartigen unabhängigen Teilchen, die dem PAULI-prinzip genügen, so führt das kanonische grand Ensemble uns sofort zu den Formeln für die FERMI-verteilung. Die Energien der stationären Zustände des Einteilchenproblems seien mit ε_l bezeichnet. Wird die Anzahl der Teilchen im l'ten Zustande mit δ_l bezeichnet ($\delta_l = 0$ oder 1), so ist ein stationärer Zustand n des Gesamtsystems durch die Zahlen δ_l volkommen bestimmt und es gilt:

$$\varepsilon_n = \sum_l \delta_l \, \varepsilon_l, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (41)$$

während die Anzahl ν der Teilchen durch

$$\nu = \sum_l \delta_l \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (42)$$

gegeben ist. Die in (36) auftretende Summe lässt sich nun sofort auswerten:

$$\left.\begin{aligned} \sum_{\nu_i, n} e^{\frac{\nu z - \varepsilon_n}{kT}} &= \sum_{\delta_l} e^{\frac{1}{kT} \sum_l \delta_l (z - \varepsilon_l)} \prod_l \left(1 + e^{\frac{z - \varepsilon_l}{kT}}\right), \\ \Omega &= kT \sum_l \log\left(1 + e^{\frac{z - \varepsilon_l}{kT}}\right). \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (43)$$

Für mittlere Teilchenanzahl N und mittlere Energie E bekommen wir mittels (37):

$$\left.\begin{aligned} \bar{\nu} = N = \frac{\partial \Omega}{\partial z} &= \sum_l \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_l - z}{kT}} + 1} \\ \bar{\varepsilon} = E = T^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Omega}{T} \right) \right\}_{\frac{z}{T}\ konst.} &= \sum_l \frac{\varepsilon_l}{e^{\frac{\varepsilon_l - z}{kT}} + 1} \end{aligned}\right\} \quad . \; . \; . \; . \quad (44)$$

Wir betrachten die Energie-eigenwerte ε_l des Einteilchen-problems vorübergehend als äussere Parameter. Aus (41) folgt:

$$\frac{\partial \varepsilon_n}{\partial \varepsilon_l} = \delta_l \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (45)$$

Es möge ein beliebig herausgewählte Gruppe von stationären Zuständen des Einteilchenproblems ins Auge gefasst werden. Ihre Energieen seien mit ε_λ bezeichnet; $\sum_\lambda$ soll eine Summation bedeuten, die sich eben nur auf diese Zustände bezieht. Die Anzahl der Teilchen, die sich in irgend einem dieser λ-Zustände befindet, ist gegeben durch

$$\nu_\Lambda = \sum_\lambda \delta_\lambda = \sum_\lambda \frac{\partial \varepsilon_n}{\partial \varepsilon_\lambda}.$$

Der Mittelwert N_Λ von ν_λ über das Ensemble ist nach (38) gleich

$$\bar{\nu}_\Lambda = N_\Lambda = -\sum_\lambda \frac{\partial \Omega}{\partial \varepsilon_\lambda} = \sum_\lambda \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\lambda - z}{kT}} + 1}, \quad . \; . \; . \; . \quad (46)$$

während der Mittelwert von ν_Λ^2 gegeben ist durch (ähnliche Rechnung wie auf S. 13)

$$\overline{\nu_\Lambda^2} = kT \left(\sum_\lambda \frac{\partial}{\partial \varepsilon_\lambda} \right)^2 \Omega + \left(\sum_\lambda \frac{\partial \Omega}{\partial \varepsilon_\lambda} \right)^2 = kT \sum_\lambda \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \varepsilon_\lambda^2} + \bar{\nu}_\Lambda^2 = \sum_\lambda \frac{e^{\frac{\varepsilon_\lambda - z}{kT}}}{\left(e^{\frac{\varepsilon_\lambda - z}{kT}} + 1 \right)^2} + \bar{\nu}_\Lambda^2 \quad (47)$$

Für die Fluktuation erhält man also:

$$\left.\begin{aligned} \overline{(\nu_\Lambda - \bar{\nu}_\Lambda)^2} = \overline{\nu_\Lambda^2} - \bar{\nu}_\Lambda^2 &= \sum_\lambda \left(\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\lambda - z}{kT}} + 1} - \frac{1}{\left(e^{\frac{\varepsilon_\lambda - z}{kT}} + 1 \right)^2} \right) = \\ &= \bar{\nu}_\Lambda - \sum_\lambda \frac{1}{\left(e^{\frac{\varepsilon_\lambda - z}{kT}} + 1 \right)^2} \end{aligned}\right\} \quad . \; . \quad (48)$$

Das mittlere Abweichungsquadrat von ν_λ ist also immer kleiner als $\overline{\nu_\lambda}$ selbst und für grosse Werte von $\overline{\nu_\lambda}$ sind die relativen Abweichungen immer klein.

Die Energieschwankungen berechnet man aus

$$\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2} = kT^2\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_{\substack{z\\T\ konst.}} = \sum_l \frac{\varepsilon_l^2\, e^{\frac{\varepsilon_l - z}{kT}}}{\left(e^{\frac{\varepsilon_l - z}{kT}}+1\right)^2}.$$

Ob sie relativ klein sind hängt noch von der Verteilung der ε_l-Werte ab; man kann diese Verteilung z.B. so wählen, dass für ein bestimmtes z und T die Summen (44) konvergieren, die letzte Summe aber divergiert. In den praktisch vorkommenden Fällen tritt so etwas aber nicht auf; hier pflegen die Energieschwankungen (jedenfalls wenn man alle ε_l positiv wählt) relativ klein zu sein, wenn N gross ist.

Die Formel (46) ist der allgemeine Ausdruck für das FERMI'sche Verteilungsgesetz. Liegen die Energiewerte ε_l sehr nahe zusammen, und zwar so, dass ihre Anzahl zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ durch

$$D(\varepsilon)\, d\varepsilon$$

dargestellt werden kann, so besagt ja (46), dass die Anzahl $N(\varepsilon)\, d\varepsilon$ der Teilchen, deren Energie zwischen ε und $d\varepsilon$ liegt, durch

$$N(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{D(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon - z}{kT}}+1}\, d\varepsilon \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (49)$$

gegeben ist. In den Formeln (43), (44) können die Summationen jetzt durch Integrationen ersetzt werden.

Für das ideale Elektronengas ist $D(\varepsilon)$ in (49) bekanntlich gegeben durch

$$D(\varepsilon) = V C \varepsilon^{1/2}, \qquad C = 8\pi\sqrt{2}\,\frac{m^{3/2}}{h^3}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (50)$$

Die Formel für Ω kann man in diesem Fall durch eine partielle Integration umformen, und man bekommt sofort die universelle Relation zwischen pV und E in einem idealen Gase:

$$pV = \Omega = CVkT\int_0^\infty log\left(1+e^{\frac{z-\varepsilon}{kT}}\right)\varepsilon^{1/2}\, d\varepsilon = \tfrac{2}{3}\, CV\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\frac{\varepsilon - z}{kT}}+1}\, d\varepsilon = \tfrac{2}{3}\, E.$$

Die andern Formeln für ein Elektronengas sind genügsam aus der Literatur bekannt; wir erwähnen nur, dass dem NERNSTschen Theorem genüge geleistet wird, und dass die Entropie beim absoluten Nullpunkt proportional zu T nach Null geht.

Enthält das System nur gleichartige Teilchen, die dem symmetrischen Auswahlprinzip genügen, so erhält man mittels des kanonischen grand Ensemble leicht die Formeln der BOSE-EINSTEIN Statistik. Wiederum bestehen die Formeln

$$\varepsilon_n = \sum_l \delta_l \, \varepsilon_l \,, \qquad \nu = \sum_l \delta_l$$

zurecht; nur kann jedes δ_l diesmal alle Werte 0, 1, 2 ... annehmen. Für die in (36) auftretende Summe bekommt man jetzt

$$\sum_{\nu, n} e^{\frac{\nu z - \varepsilon_n}{kT}} = \sum_{\delta_l} e^{\frac{1}{kT} \sum_l \delta_l (z - \varepsilon_l)} = \prod_l \left(1 - e^{\frac{z - \varepsilon_l}{kT}}\right)^{-1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (51)$$

Offenbar darf z nicht grösser sein als der kleinste Wert $\varepsilon_{\text{min.}}$ der unter den ε-Werten vorkommt: für $z = \varepsilon_{\text{min.}}$ ist man gerade im Falle der BOSE-EINSTEIN Entartung. Wir berechnen noch die mittlere Anzahl der Teilchen in einer beliebig herausgewählten Gruppe stationärer Zustände (vgl. S. 22). Für diese erhält man:

$$\bar{\nu}_\Lambda = - \sum_\lambda \frac{\partial \Omega}{\partial \varepsilon_\lambda} = \sum_\lambda \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\lambda - z}{kT}} - 1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (52)$$

Durch (52) wird die BOSE-EINSTEIN Verteilung zum Ausdruck gebracht. Für die Fluktuation von ν_Λ findet man

$$\overline{(\nu_\Lambda - \bar{\nu}_\Lambda)^2} = \sum_\lambda \frac{e^{\frac{\varepsilon_\lambda - z}{kT}}}{\left(e^{\frac{\varepsilon_\lambda - z}{kT}} - 1\right)^2} = \bar{\nu}_\Lambda + \sum_\lambda \frac{1}{\left(e^{\frac{\varepsilon_\lambda - z}{kT}} - 1\right)^2} .$$

Im Gegensatz zum Fall der FERMI-Statistik (vgl. (48)) folgt hieraus nicht allgemein, dass die Schwankungen in ν_Λ bei grossen $\bar{\nu}_\Lambda$ relativ klein sind. Bei einem idealen BOSE-Gas in der Nähe der Entartung ist das auch gar nicht der Fall.