

Skript: Statistische Mechanik des Gleichgewichts
D. Johannsmann, Institut für Physikalische Chemie, TUC

Das Skript enthält auch Hintergrund-Information. Halten Sie sich bei der Prüfungs-Vorbereitung bitte vor allem an die Fragen aus den zurückliegenden Prüfungen.

Stand: 08.05.2022

Inhalt

1	Vorbemerkungen, kurze Rekapitulation zur Gleichgewichts-Thermodynamik.....	1
2	Der kanonische Formalismus zum Errechnen von Gleichgewichtseigenschaften aus der Zustandssumme.....	2
2.1	System-Zustandssumme und molekulare Zustandssumme, Faktorisierung der Zustandssumme....	4
2.2	Die elektronische Zustandssumme.....	8
2.3	Zwei-Niveau-Systeme.....	8
2.4	Zustandssumme der Translation.....	10
2.5	Druck und Entropie des einatomigen idealen Gases.....	12
2.6	Zustandssumme der Rotation.....	14
2.7	Zustandssumme der Vibration.....	15
2.8	Beispiel: Die Wärmekapazität von gasförmigem CO ₂	16
2.9	Die Planck'sche Strahlungsformel, Photonen- und Phononengase, Bose-Einstein-Verteilung.....	19
2.10	Die Fermi-Dirac-Verteilung.....	22
3	Klassischer Gleichverteilungssatz und klassischer Virialsatz.....	23
4	Anhang: Beweis der Formel $S = -k_B \sum_j (p_j \ln p_j)$	27
5	Herleitung des Boltzmann-Faktors.....	28

1 Vorbemerkungen, kurze Rekapitulation zur Gleichgewichts-Thermodynamik

Was den Inhalt der „statistischen Mechanik“ betrifft, folgt dieses Skript in etwa dem Lehrbuch von Atkins. Dort ergänzt die statistische Mechanik die chemische Thermodynamik. Die chemische Thermodynamik ist in der makroskopischen Welt verankert. Die thermodynamischen Potentiale und der Umgang mit ihnen sowie weite Teile der Anwendungen (Kalorimetrie, Phasenkoexistenz, Mischungen, Reaktionsgleichgewichte) sind Teil der chemischen Thermodynamik. Die statistische Mechanik (gemäß dieser Auffassung) nähert sich der chemischen Gleichgewichts-Thermodynamik von der Seite der Einzelteilchen. Es wird der Zusammenhang zwischen mikroskopischen und makroskopischen Sachverhalten betont. Die Zustandssumme spielt eine zentrale Rolle.

Andere Lehrbücher mit den Titel „Statistische Mechanik“ enthalten zunächst auch das, was oben chemische Thermodynamik genannt wurde. Der Zugang ist oft etwas theoretischer. Weiterhin behandeln sie in weit größerem Umfang als dieses Skript kooperative Phänomene (z.B. Phasenübergänge zweiter Art, kritische Phänomene und Magnetismus) und weiterhin Nicht-Gleichgewichts-Vorgänge, so lange sie nahe am Gleichgewicht stattfinden. Stichworte sind die Relaxation, das Fluktuations-Dissipations-Theorem und die Theorie der linearen Antwort. Unter den behandelten Prozessen ist dann z.B. auch die Diffusion. In diesem Skript wird die statistische Mechanik im ersteren, eng gefassten Sinn behandelt.

Der folgende Abschnitt wiederholt in Spiegelstrichen einige Inhalte aus der Gleichgewichts-Thermodynamik. Für eine detaillierte Darstellung, siehe das Skript zur PC I („Moleküle_im_GG...“).

- Obwohl die Gesetze der mikroskopischen Welt deterministisch sind, können wir sie aufgrund unserer mangelnden Kenntnisse der Anfangsbedingungen nicht zur detaillierten Vorhersage aller Eigenschaften

eines Vielteilchen-Systems nutzen. Die mikroskopischen Vorgänge erscheinen uns als weitgehend zufallsbestimmt.

- Man unterscheidet zwischen „Mikrozuständen“ (Sätzen von Parametern, die alle Informationen über ein System, die man haben könnte, enthalten) und „Makrozuständen“ (Sätzen von Parametern, die in einem gewissen Sinne „relevant“ sind).
- Für vollständig abgeschlossene Systeme sind alle Mikrozustände gleich wahrscheinlich. Im Rahmen der Quantenmechanik sind die Mikrozustände diskret und abzählbar.
- Es sind in der Regel einem Makrozustand sehr viele Mikrozuständen zugeordnet. Es ist derjenige Makrozustand am wahrscheinlichsten, dem die meisten Mikrozustände zugeordnet sind. Dies ist das „thermodynamische Gleichgewicht“.
- Wenn alle Mikrozustände gleich wahrscheinlich sind, ist die Entropie ist definiert als $S_i = k_B \ln \Omega_i$ mit Ω_i der Anzahl der Mikrozustände, die dem Makrozustand i zugeordnet sind.
- Falls die Mikrozustände nicht alle gleich wahrscheinlich sind, ist die Entropie ist definiert als $S = -k_B \sum_j (p_j \ln p_j)$ mit p_j der Wahrscheinlichkeit von Mikrozustand j . Diese Relation wird in Abschnitt 4 bewiesen.
- Die Temperatur ist definiert über die Relation $1/T = dS/dU$ mit U der inneren Energie.
- Zwei Systeme, zwischen denen ein Wärmeaustausch möglich ist, streben zum „thermischen Gleichgewicht“. Im thermischen Gleichgewicht haben beide Systeme die gleiche Temperatur.
- Für ein System, welches sich in einem thermischen Gleichgewicht mit einer Umgebung befindet (ein „kanonisches Ensemble“), sind die Wahrscheinlichkeiten der Mikrozustände Boltzmann-verteilt. Es gilt $p_i \propto \exp(-\varepsilon_i/(k_B T))$ mit p_i der Wahrscheinlichkeit von Zustand i und ε_i dessen Energie.
- Vollständig abgeschlossene System maximieren im thermodynamischen Gleichgewicht ihre Entropie. Das kanonische Ensemble minimiert seine Freie Energie, $A = U - TS$.

2 Der kanonische Formalismus zum Errechnen von Gleichgewichtseigenschaften aus der Zustandssumme

Wir stellen um Folgenden das kanonische Ensemble in den Mittelpunkt der Diskussion. Dieses Ensemble minimiert seine Freie Energie. Die Freie Energie ist deshalb von besonderer Bedeutung, weil alle thermodynamischen Gleichgewichts-Eigenschaften aus der Freien Energie und deren Ableitungen nach Temperatur, Volumen etc. errechnet werden können. Nicht zu den thermodynamischen Gleichgewichts-Eigenschaften gehören z.B. der Ort oder die Geschwindigkeit eines Körpers. Nicht zu den thermodynamischen Gleichgewichts-Eigenschaften in diesem Sinn gehören weiterhin alle Parameter, welche in der einen oder anderen Weise mit Kinetik zu tun haben (Viskosität, Diffusivität, elektrischen Leitfähigkeit, ...). Die Bestimmung einer thermodynamischen Gleichgewichts-Eigenschaft aus der Freien Energie führen wir anhand der Wärmekapazität eines molekularen Gases bei konstantem Volumen C_V vor. C_V ist die Wärmemenge, die man benötigt, um einen Stoff bei konstantem Volumen um ein Grad zu erwärmen. Es gilt die Relation

Glg. 2.1

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}(A + TS)$$

U ist die Innere Energie. Um C_V zu errechnen, benötigt man also die Entropie S . Wie in der makroskopischen Thermodynamik gezeigt wird, errechnet sich S gemäß

$$S = -\frac{\partial A}{\partial T}$$

Glg. 2.2

Damit wird die Größe C_V zu

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(A - T \frac{\partial A}{\partial T} \right)$$

Glg. 2.3

Nachdem die Freie Energie eine solch zentrale Rolle spielt, wünscht man sich einen Weg, um die Freie Energie eines kanonischen Ensembles zu berechnen. Diesen Weg gibt es. Die betreffende Formel ist:

$$A = -k_B T \ln Q = -k_B T \ln \left(\sum_{\text{Zustände}} \exp \left(-\frac{E_i}{k_B T} \right) \right)$$

Glg. 2.4

Die Größe Q auf der rechten Seite ist die *Zustandssumme*. „Zustände“ sind hier Zustände des gesamten Systems (also nicht der Moleküle). Die Parameter E_i sind die Energien dieser System-Zustände. Nachdem das System betrachtet wird, ist die Anzahl der Zustände potentiell sehr groß und man wird versuchen, diese Summe in kleinere Beiträge zu zerlegen.

Glg. 2.24 spielt in der statistischen Mechanik in etwa die Rolle, welche die Schrödinger-Gleichung in der Quantenmechanik spielt. $A = -k_B T \ln Q$ ist *die* zentrale Gleichung der statistischen Physik und man findet sie deshalb auf Kaffee-Tassen, T-Shirts und USB-Sticks in vielerlei Design wiedergegeben. Es bleibt natürlich die Frage, wie man die Zustandssumme berechnet.

Bevor wir Glg. 2.4 beweisen, formulieren wir die Zustandssumme um zu

$$Q = \sum_{\text{Zustände}} \exp(-\beta E_i)$$

Glg. 2.5

Die Größe β ist definiert als

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

Glg. 2.6

Es ist an vielen Stellen einfacher, mit $1/T$ zu rechnen als mit T . Die Konstante k_B wird bei dieser Gelegenheit in β mit einbezogen und verschwindet aus den weiteren Gleichungen.

Nun zum Beweis von Glg. 2.4: Für die Entropie ergibt sich

$$\begin{aligned}
 S &= -k_B \sum p_i \ln p_i = -k_B \sum p_i \ln \frac{\exp(-\beta E_i)}{Q} \\
 &= -k_B \sum p_i (-\beta E_i - \ln Q) = \beta k_B \sum p_i E_i + k_B \sum p_i \ln Q \\
 &= \frac{U - U_0}{T} + k_B \ln Q
 \end{aligned}$$

Glg. 2.7

U_0 ist die Energie im Grundzustand (hier als der Nullpunkt gewählt). Für die Freie Energie ergibt sich

$$A = U - U_0 - TS = U - U_0 - T \frac{U - U_0}{T} - k_B T \ln Q = -k_B T \ln Q$$

Glg. 2.8

Wir beweisen am Rand den Zusammenhang zwischen Zustandssumme und Innerer Energie, gegeben als¹

$$U = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}$$

Glg. 2.9

Das sieht man so ein:

$$\begin{aligned}
 U - U_0 = \langle E \rangle_{th} &= \frac{\sum E_i \exp(-\beta E_i)}{\sum \exp(-\beta E_i)} = \frac{1}{Q} \left(\sum -\frac{\partial}{\partial \beta} \exp(-\beta E_i) \right) \\
 &= \frac{1}{Q} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \sum \exp(-\beta E_i) \right) = \frac{1}{Q} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} Q \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q
 \end{aligned}$$

Glg. 2.10

$\langle \dots \rangle_{th}$ steht für den thermischen Mittelwert, also für den mit der Boltzmann-Verteilung gewichteten Mittelwert ($\langle x \rangle_{th} = \sum x_i w_i / \sum w_i$ mit $w_i = \exp(-\beta E_i)$ den Gewichten).

Merke

- Die Zustandssumme ist gegeben als $Q = \sum \exp(-\beta E_i)$.
- Die Freie Energie des kanonischen Ensembles errechnet sich als $A = -k_B T \ln Q$.
- Aus der Freien Energie und ihren Ableitungen lassen sich alle anderen thermodynamischen Eigenschaften errechnen.

2.1 System-Zustandssumme und molekulare Zustandssumme, Faktorisierung der Zustandssumme

Für makroskopische Systeme läuft die Zustandssumme über extrem viele Zustände und man muss diese große Summe in der einen oder anderen Weise handhabbar machen. Dies kann in günstigen Fällen über eine *Faktorisierung* geschehen.

¹ In Abschnitt 2.8 wird c_v nicht über Glg. 2.3, sondern direkt über Glg. 2.10 errechnet.

Wir besprechen zunächst, wie man die System-Zustandssumme Q auf die Molekül-Zustandssumme q zurückführen kann. Wenn die Moleküle wechselwirkungsfrei sind (also z.B. im idealen Gas) ist die Gesamt-Energie die Summe der Molekül-Energien. Für unterscheidbare Teilchen (genau das sind die Moleküle im Gas in der Regel nicht) würde man schreiben

Glg. 2.11

$$Q = \sum_{\text{System zustände } i} \exp\left(-\beta\left(\sum_{\text{Partikel } j} \varepsilon_{j,i}\right)\right) = \sum_{\text{System zustände } i} \prod_{\text{Partikel } j} \exp(-\beta\varepsilon_{j,i})$$

$$= \prod_{\text{Partikel } j} \sum_{\text{Molekül-zustände } k} \exp(-\beta\varepsilon_{j,k}) = \prod_{\text{Partikel } j} q_j = q^N$$

Im letzten Schritt wurde angenommen, dass die Zustandssummen für alle Partikel gleich groß sind. q ist die molekulare Zustandssumme.

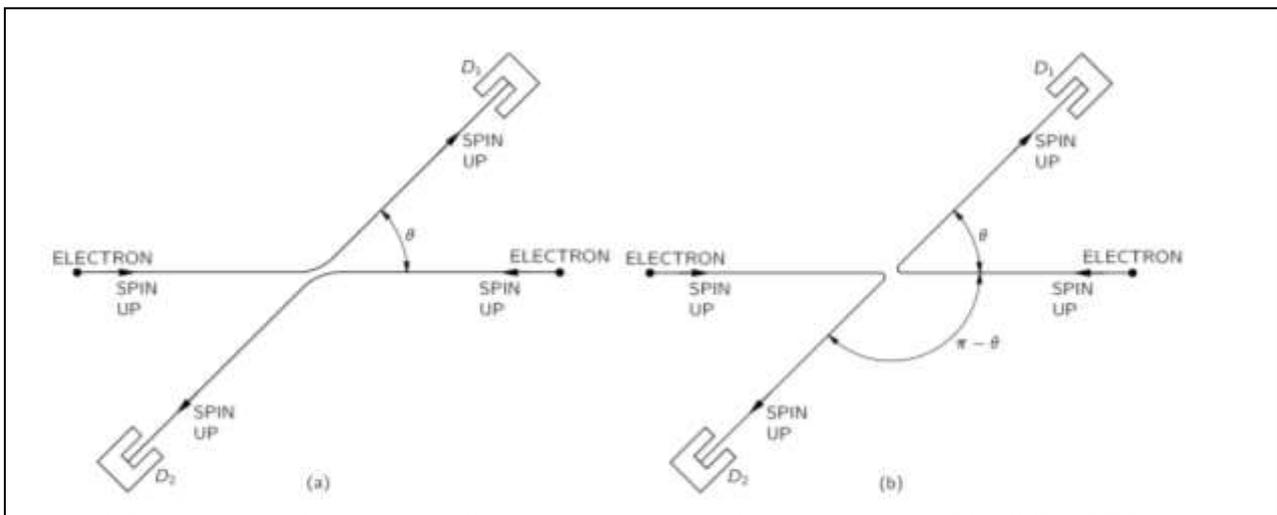


Fig. 3-8. The scattering of electrons on electrons. If the incoming electrons have parallel spins, the processes (a) and (b) are indistinguishable.

Abb. 2.1

Die Unterscheidbarkeit von Molekülen im Gas geht bei Stoßprozessen verloren. Die Frage, ob der Stoß gemäß dem linken oder dem rechten Diagramm stattgefunden habe, kann niemals beantwortet werden. Dieses Beispiel (aus den Feynman Lectures) behandelt Elektronen. Ein ähnliches Argument findet auf Atome in der Gasphase Anwendung. http://www.feynmanlectures.caltech.edu/III_03.html

Es gibt jedoch eine Komplikation, falls die Moleküle ununterscheidbar sind. Das letztere ist im Gas der Fall. Für diesen Fall muss man schreiben

Glg. 2.12

$$Q = \frac{q^N}{N!}$$

Der Faktor $N!$ im Nenner zählt die möglichen Permutationen der Moleküle ab.

Als Beispiel für ein System mit Unterscheidbarkeit wird bisweilen der Kristall genannt, weil im Kristall jedes Molekül anhand seiner Position benannt werden kann. Dieses Beispiel ist insofern etwas unglücklich, als im Kristall die Moleküle nicht wechselwirkungsfrei sind. Man muss zwar nicht durch $N!$ tei-

len, aber die Gleichung $Q = q^N$ könnte einen vergessen machen, dass es im Kristall eine Vielzahl von kollektiven Anregungen (z.B. die Phononen) gibt. Auch für den Kristall kann man die System-Zustandssumme ausrechnen. Man geht aber normalerweise nicht von einer Gleichung der Gestalt $Q = q^N$ aus.

Ununterscheidbarkeit wird oft mit der Quantenmechanik in Verbindung gebracht (Abb. 2.1). Der Faktor $N!$ im Nenner der Zustandssumme kann aber auch klassisch begründet werden. Gibbs erkannte, dass ohne den Faktor $N!$ im Nenner die Entropie zunehmen würde,² wenn man zwei Gas-Räume mit identischem Inhalt vereinigen würde.³ Man würde eine Mischungsentropie gewinnen, obwohl beide Gase dieselbe Natur haben. Dieses Gibbs-Paradox wird durch den Faktor $N!$ abgewendet. Wir erinnern daran, dass für zwei verschiedene Gase die Mischungsentropie gegeben ist

Glg. 2.13

$$\Delta_{\text{mix}} S = -Rn(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

Wenn nun in Wirklichkeit die Moleküle A und B identisch sind, verändert die $N!$ im Nenner diese Formel wie folgt:

Glg. 2.14

$$\Delta_{\text{mix}} S = -Rn(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) - N_{\text{tot}} (\ln N_{\text{tot}} - 1) + N_A (\ln N_A - 1) + N_B (\ln N_B - 1)$$

Dass dies in der Summe Null ergibt, sei eine Übungsaufgabe.

Man könnte jetzt fragen: Was wäre, wenn die Moleküle einander sehr ähnlich sind? Man könnte z.B. zwei Gasvolumina aus He^3 betrachten, deren Kernspins unterschiedlich polarisiert sind. (Man kann die Kernspins von He^3 ausrichten. Eine solche Ausrichtung ist erstaunlich langlebig.) Wenn man nun solche Gase mischt, ohne zu wissen, dass die Kernspins polarisiert waren: Steigt dann die Entropie? Man hat hier eine Wahl. Wenn man die Kernspins in die Betrachtung einbezieht, steigt die Entropie. Grundsätzlich könnte man eine semipermeable Membran erdenken, welche nur für eine Sorte der Spins durchlässig ist. Sobald man eine solche Membran zur Verfügung hat, kann man durch die Mischung zweier solche Gase einen osmotischen Druck aufbauen und die Gase auf diese Weise Arbeit leisten lassen. Der Bau einer solchen Membran ist aber diffizil. Wenn man von solchen Experimenten Abstand nimmt, kann man (wie wir dies an anderer Stelle auch tun) die Kernspins aus der Zustandssumme entfernen. Dann sind die beiden Arten von Gasen formal ununterscheidbar.

Es sei nochmals betont, dass die Formel $Q = q^N/N!$ nur dann zielführend ist, wenn die Wechselwirkungsenergien schwach sind. Grundsätzlich muss man bei der Berechnung aller Energien die Wechselwirkungen *zwischen* den Molekülen berücksichtigen. Wenn man diese Berechnung quantenmechanisch durchführen kann (wie das in kristallinen Festkörpern der Fall ist), bleibt der quantenmechanische Formalismus in Kraft. Wenn man diese Wechselwirkungen aber klassisch ausrechnet (wie das in Flüssigkeiten oft der Fall ist), dann muss man auch bei der Beschreibung von Material-Eigenschaften klassische Argumente ins Feld führen.

Bisweilen kann man Anregungs-Zustände mit *Gruppen von Indizes* $\{i,j,k,\dots\}$ benennen, wobei die verschiedenen Indizes verschiedene Arten der Anregungen bezeichnen. Das funktioniert immer dann, wenn die zugehörigen Energien jeweils nur von der betreffenden einen Anregung abhängen. Betrachte zur

² Der Faktor $N!$ tritt auch in der Entropie auf, nicht nur in der Zustandssumme. Siehe dazu Glg. 2.36.

³ en.wikipedia.org/wiki/Gibbs_paradox

Illustration ein einziges Molekül in einem leeren Gefäß (also ein mikroskopisches System). Sei das Molekül im elektronischen Grundzustand. Seien die elektronischen Anregungen wegen $\Delta\epsilon_{electron} \gg k_B T$ eingefroren, so dass sie nicht berücksichtigt werden müssen. Dann ist die Gesamt-Energie des Systems eine Summe aus Translations-Energie, Rotations-Energie und Schwingungs-Energie.⁴ Es ist nun in der Tat so, dass das Rotations- und das Vibrations-Termschema völlig unabhängig davon sind, mit welcher Geschwindigkeit das Teilchen fliegt. Deshalb ist das Translations-Termschema⁵ unabhängig von Rotation und Schwingung (und umgekehrt). Für Vibration und Rotation ist eine solche wechselseitige Unabhängigkeit nur approximativ gegeben. Bei schneller Rotation dehnt die Zentrifugalkraft das Molekül. Dies ändert (ein wenig) das Vibrations-Termschema. Bei starker Vibration eines zwei-atomigen Moleküls steigt der Zeitgemittelte intermolekulare Abstand. Dies führt zu einem Anstieg des Trägheitsmoments und verändert auf diese Weise (ein wenig) das Rotations-Termschema.

Wir gehen im Folgenden davon aus, dass die Termschemata der Translation, der Rotation und der Vibration näherungsweise unabhängig voneinander seien. Wir gehen weiterhin davon aus, dass das Molekül in dem (nicht entarteten) elektronischen Grundzustand ist und wir ignorieren die Kernspins. Dann ist die Zustandssumme des Moleküls (geschrieben als q) gegeben als

Glg. 2.15

$$\begin{aligned} q &\approx \sum_{i,j,k} \exp\left(-\beta(\epsilon_{i,trans} + \epsilon_{j,vib} + \epsilon_{k,rot})\right) \\ &= \sum_{i,j,k} \exp(-\beta\epsilon_{i,trans}) \exp(-\beta\epsilon_{j,vib}) \exp(-\beta\epsilon_{k,rot}) \\ &= \sum_i \exp(-\beta\epsilon_{i,trans}) \sum_j \exp(-\beta\epsilon_{j,vib}) \sum_k \exp(-\beta\epsilon_{k,rot}) \\ &= q_{trans} q_{vib} q_{rot} \end{aligned}$$

Diese *Faktorisierung* der Zustandssumme vereinfacht ihre Berechnung natürlich ganz enorm.

Für die Molekülzustandssumme schreibt man meistens

Glg. 2.16

$$q = \sum_i \exp(-\beta\epsilon_i)$$

Der Index i läuft dann über alle Molekül-Zustände. ϵ_i sind die Energien relativ zum Grundzustand. Man findet bisweilen auch die Formel

Glg. 2.17

$$q = \sum_j g_j \exp(-\beta\epsilon_j)$$

Dann läuft der Index j über die Energie-Eigenwerte (nicht über die Zustände). Deshalb muss der Entartungsfaktor g_j eingefügt werden.

⁴ Die Kernspins lassen wir außen vor, weil die betreffenden Energien klein sind und die zugeordnete Zustandssumme stets die Summe aller Spin-Mikrozustände ist. (In Abschnitt 2.6 tritt der Kernspin in einer Sonderrolle auf, die wir nicht vertiefen.) Die Zustandssumme der Kernspins würde zur Gesamt-Zustandssumme einen festen weiteren Faktor hinzufügen. Zur Freien Energie ($A = -k_B T \ln Q$) würde sie einen konstanten Term hinzufügen. Sie würde den Nullpunkt von A verschieben. Dies wäre für die Ableitungen der Freien Energie (letztere treiben alle Prozesse) irrelevant.

⁵ Das Translations-Termschema ist das Termschema des Teilchens im Kasten mit einer großen Kastenlänge L , siehe Abschnitt 2.4.

Für die Teil-Zustandssummen (translatorisch, vibratorisch und rotatorisch) gibt es übersichtliche Formeln. Diese erarbeiten wir im Folgenden und gehen dabei auch auf Randaspekte (Planck'sche Strahlungsformel, Zwei-Niveau-Systeme) ein.

Wir lassen aus:

- Kooperative Anregungen (Phononen, Bänder in Leitern und Halbleitern).
Die Zustandssumme von Elektronen in Metallen streifen wir kurz, wenn wir die Wärmekapazität von Metallen besprechen (Abb. 2.8).
- Spins und die Zustandssummen von magnetischen Systemen (ein weites Feld).
- Die Zustandssumme in kondensierter Materie nahe an Phasenübergängen zweiter Ordnung (auch dies ein weites Feld).

Es soll nochmals betont werden, dass auch bei diesen letzteren Problemen der „kanonische Formalismus“⁶ ausgerollt wird, zumindest im Prinzip.

Merke

- Wenn die Gesamt-Energie eine Summe von Energien ist, welche nicht wechselseitig voneinander abhängen, faktorisiert die Zustandssumme.
- Für wechselwirkungsfreie, ununterscheidbare Teilchen kann man die System-Zustandssumme Q auf die molekulare Zustandssumme q zurückführen, indem man schreibt $Q = q^N/N!$.

2.2 Die elektronische Zustandssumme

Wir interessieren uns im Folgenden für Moleküle mit einem nicht-entarteten Grundzustand. Wenn man vom Kernspin absieht, ist das eine sehr typische Situation. Weiterhin betrachten wir Moleküle, bei denen die niedrigste elektronische Anregung wesentlich mehr Energie benötigt, als die Umgebung bei Raumtemperatur als thermische Energie zur Verfügung stellt (also Situationen mit $\varepsilon_1 - \varepsilon_0 \gg k_B T$). Dann ist die elektronische Zustandssumme gleich eins. Sie braucht nicht weiter betrachtet zu werden.

Moleküle mit einem ungepaarten Elektron sind im Grundzustand 2-fach entartet. Dann ist die elektronische Zustandssumme gleich zwei. Solange der Spin des ungepaarten Elektrons keinen Einfluss auf die übrigen Eigenschaften des Moleküls hat, wird dieser Faktor 2 einfach durch alle Rechnungen mitgeschleift. Er verschwindet in einem konstanten Offset, sobald man den Logarithmus der Zustandssumme bildet (Glg. 2.4).

Natürlich gibt es auch Fälle, die komplizierter gelagert sind, aber diese bleiben im Folgenden außen vor. Die elektronische Zustandssumme wird uns nicht weiter beschäftigen.

2.3 Zwei-Niveau-Systeme

Zwei-Niveau-Systeme sind in der Molekülphysik eher die Ausnahme als die Regel. Die betreffende Zustandssumme ist gleichwohl von erheblicher Bedeutung. Die Zustandssumme des Zwei-Niveau-Systems ist gegeben als

$$q = 1 + \exp(-\beta\varepsilon)$$

Glg. 2.18

⁶ Starte bei dem Termschema oder der Zustandsdichte als Funktion der Energie

⇒ Zustandssumme (oder Zustandsintegral)

⇒ Freie Energie

⇒ alle Gleichgewichts-Größen als Ableitungen der thermodynamischen Potentiale nach anderen Systemparametern

Die Besetzungswahrscheinlichkeiten der beiden Zustände sind

$$p_1 = \frac{1}{q}, \quad p_2 = \frac{1}{q} \exp(-\beta e)$$

Glg. 2.19

Wir berechnen die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen als $\partial U / \partial T$. Seien die Partikel unabhängig voneinander. Gemäß Glg. 2.9 gilt für die innere Energie die Formel

$$\begin{aligned} \frac{U}{N} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln q = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(1 + \exp(-\beta \varepsilon)) \\ &= \varepsilon \frac{\exp(-\beta \varepsilon)}{1 + \exp(-\beta \varepsilon)} = \varepsilon \frac{1}{\exp(\beta \varepsilon) + 1} \end{aligned}$$

Glg. 2.20

Die spezifische Wärmekapazität wird damit zu

$$\begin{aligned} \bar{c}_v &= \frac{1}{n} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{1}{n} \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial U}{\partial \beta} = N_A \frac{\partial(-k_B T)^{-1}}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\varepsilon \frac{1}{\exp(\beta \varepsilon) + 1} \right) \\ &= N_A k_B \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\varepsilon / k_B T)}{(\exp(\varepsilon / k_B T) + 1)^2} \end{aligned}$$

Glg. 2.21

Diese spezifische Wärmekapazität hat ein Maximum bei einer Temperatur von etwa $\varepsilon / (k_B T)$. Bei tiefen Temperaturen ist die Anregung eingefroren; bei hohen Temperaturen sind beide Niveaus in etwa gleich stark besetzt und eine weitere Energie-Zufuhr würde die Entropie wieder senken.⁷ Diese Situation ist typisch für Zwei-Niveau-Systeme. Im Zusammenhang mit dem Magnetismus führt dieses Maximum den Namen Schottky-Anomalie (Quelle 8, Abb. 2.2).

Eine verwandte Anomalie in der spezifischen Wärme findet man auch beim Tief-Temperatur-Verhalten von manchen Gläsern. Sie hat ihre Ursache in Doppelmulden-Potentialen, wobei die betreffenden Atome oder Atomgruppen zwischen beiden Seiten hin- und hertunneln. Dies führt zu einem Zwei-Niveau-System.⁹ Eine Illustration findet sich in Abb. 2.4. Quelle 10 behandelt die Angelegenheit vertieft. Hier ist die Situation insofern komplizierter als bei der Schottky-Anomalie, als es eine Verteilung von Energie-Lücken zwischen beiden Wellenfunktion gibt. Außerdem sind die Doppelmulden-Potentiale in der Regel unsymmetrisch. Deshalb kommt es in der Regel nicht zu einem klaren Maximum in der spezifischen Wärme. Die Anomalie wird erst evident, wenn man C_p durch T^3 teilt. In dieser Auftragung führt das Debye-Gesetz (Abschnitt 2.9) zu einer horizontalen Linie. Die Anomalie äußert sich in einer Abweichung von dieser Linie.

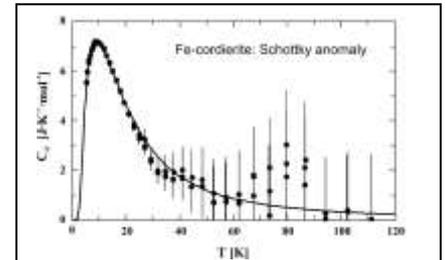


Abb. 2.2

Die spezifische Wärmekapazität von paramagnetischen Salzen zeigt im Tieftemperaturbereich ein Maximum. Dieses wird von den Spins erzeugt, welche Zwei-Niveau-Systeme bilden.

www.quora.com/What-is-the-Schottky-anomaly

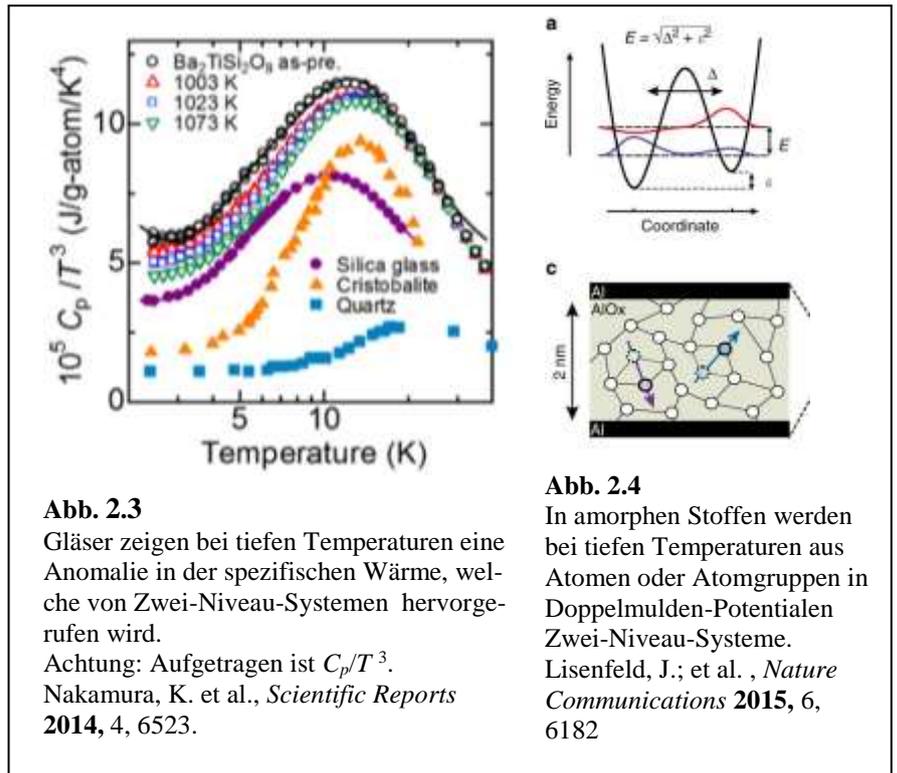
⁷ Dann wäre die Temperatur formal negativ. Dies ist im Gleichgewicht unmöglich.

⁸ en.wikipedia.org/wiki/Schottky_anomaly

⁹ Wenn beide Potentialmulden gleich tief sind, sind das tiefere und das höhere Niveau die symmetrische und die antisymmetrische Überlagerung von „links“ und „rechts“. ($|\psi_{sym}\rangle = (\langle\psi_{links}\rangle + \langle\psi_{rechts}\rangle)/2^{1/2}$, $|\psi_{antisym}\rangle = (\langle\psi_{links}\rangle - \langle\psi_{rechts}\rangle)/2^{1/2}$. Siehe auch Abb. 2.4 rechts oben.

¹⁰ www.wmi.badw.de/teaching/LectureNotes/Physik4/Physik4_Kapitel12.pdf, ab S. 461

Diese Tieftemperatur-Anomalien sind auch ein Beitrag zu der Frage, wann die Quantenmechanik anwendbar ist und wann nicht. Die Quantenmechanik ist dann nicht vorteilhaft anwendbar, wenn es zu häufigen Messprozessen kommt. Diese Messprozesse (diese Wechselwirkungen mit einer Umgebung, welche Kohärenzverlust herbeiführen) werden bei tiefen Temperaturen seltener. Deshalb spielen tiefe Temperaturen für die Quantencomputer eine große Rolle. Große Objekte (im Falle der Gläser sind es Atomgruppen) tunneln selten. Entsprechend selten müssen Messprozesse sein, welche die kohärenten Überlagerungen der Wellenfunktionen „recht“ und „links“ stören.



2.4 Zustandssumme der Translation

Wir kommen jetzt zu der molekularen Zustandssumme von Gasen. Diese faktorisiert in einen translatorischen, einen rotatorischen und einen vibratorischen Anteil. Alle drei lassen sich berechnen.

Die Zustandssumme der Translation beruht auf dem Termschema des Teilchens im Kasten. Im Unterschied zu der Behandlung im Kontext der Moleküle (dort ist das Teilchen ein Elektron und der Kasten das Molekül) hat der Kasten hier eine makroskopische Ausdehnung. Deshalb werden sich die Teilchen normalerweise nicht in Energie-Eigenzuständen befinden, sondern in kohärenten Überlagerungen derselben. Gleichwohl wird die Zustandssumme aus den Energie-Eigenwerten berechnet. Die Energie-Eigenwerte des Teilchens mit Masse m in einem eindimensionalen Kasten sind gegeben als

$$\varepsilon_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} \tag{Glg. 2.22}$$

Einsetzen von Glg. 2.22 in Glg. 2.16 ergibt

$$q_{trans} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\beta \frac{h^2 n^2}{8mL^2}\right) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2}{2\sigma^2}\right) \tag{Glg. 2.23}$$

mit $\sigma^2 = \frac{4mL^2}{\beta h^2}$

Da der Kasten eine makroskopisch große Länge hat, ist der Abstand zwischen den Energie-Niveaus viel kleiner als $k_B T$ und man kann von der Summe zum Integral übergehen:

Glg. 2.24

$$\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2}{2\sigma^2}\right) \approx \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2}{2\sigma^2}\right) dn = \frac{1}{2} \sigma \sqrt{2\pi}$$

Im letzten Schritt wurde benutzt, dass das Integral über die Gauß-Funktion den Wert $(2\pi)^{1/2}\sigma$ hat. Der Faktor $1/2$ rührt daher, dass von 0 bis ∞ integriert wurde (statt von $-\infty$ bis ∞). Einsetzen von σ aus Glg. 2.23 ergibt

Glg. 2.25

$$q_{trans,x} \approx \frac{1}{2} \sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{4mL^2}{\beta h^2}} = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta h^2}} L = \frac{L}{\Lambda}$$

Im letzten Schritt wurde thermische Wellenlänge Λ eingeführt. Λ ist gegeben als

Glg. 2.26

$$\Lambda = \sqrt{\frac{\beta h^2}{2\pi m}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

Von Λ kann man sich eine Vorstellung machen, wenn die Partikel aus Wellenfunktionen mit nur wenigen Wellenzügen bestehen. (Das unten vorgeführte Argument gilt nur dann.) Für eine solche Wellenfunktion entspricht die Ausdehnung des Wellenpakets in etwa der Wellenlänge, λ . Die Wellenlänge λ ist mit dem Impuls über die de-Broglie Relation verknüpft ($p = h/\lambda$). Der Impuls seinerseits führt zur kinetischen Energie gemäß $E_{kin} = p^2/(2m)$. Die zeitgemittelte kinetischen Energie ist aber gemäß Gleichverteilungssatz (Abschnitt 3) gegeben als $3/2 k_B T$. Wir gelangen zu der folgenden Kette von Relationen

Glg. 2.27

$$\frac{3}{2} k_B T = E_{kin} = \frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle = \frac{h^2}{2m} \left\langle \frac{1}{\lambda^2} \right\rangle$$

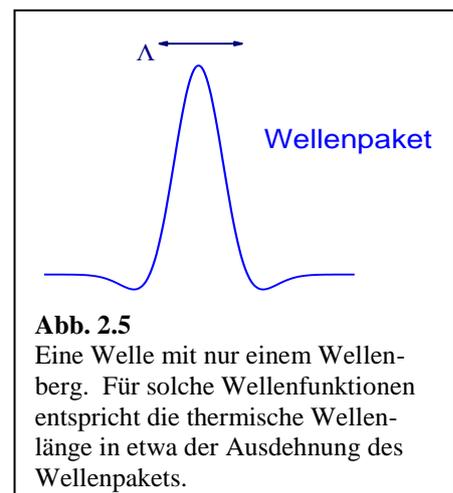


Abb. 2.5
Eine Welle mit nur einem Wellenberg. Für solche Wellenfunktionen entspricht die thermische Wellenlänge in etwa der Ausdehnung des Wellenpakets.

Eine ähnliche Relation ergibt sich, wenn man Glg. 2.26 nach der Temperatur umstellt:

Glg. 2.28

$$k_B T = \frac{h^2}{2\pi m \Lambda^2}$$

Der Vergleich von Glg. 2.27 und Glg. 2.28 zeigt, dass man sich für Wellenfunktionen wie in Abb. 2.5 dargestellt die thermische Wellenlänge als die Ausdehnung des Wellenpakets vorstellen darf. Die Zustandssumme hat damit eine ganz einfache geometrische Interpretation. Die Zustandssumme ist in etwa die Anzahl der Wellenpakete, die in dem Kasten Platz finden würden, wenn man sie alle nebeneinander platzieren würde. Nochmals: Das Argument gilt nur für Wellenpakete mit etwa einem Wellenzug (Abb. 2.5).

Zur Erweiterung auf drei Dimensionen benutzen wir, dass die Bewegungen entlang der drei Raumrichtungen unkorreliert sind. Dann faktorisiert die Zustandssumme (vgl. Glg. 2.15).

Es gilt

Glg. 2.29

$$q_{trans} = q_{trans,x} q_{trans,y} q_{trans,z} = \frac{L_x}{\Lambda} \frac{L_y}{\Lambda} \frac{L_z}{\Lambda} = \frac{V}{\Lambda^3}$$

Im Allgemeinen ist die thermische Wellenlänge kleiner als der mittlere Abstand zwischen den Partikeln. Nur bei sehr kleinen Temperaturen wird Λ so groß, dass es zu einem nennenswerten Überlapp kommt. Dann kann es zur „Bose-Einstein-Kondensation“ kommen. Für die Einzelheiten verweisen wir auf Wikipedia. Verwechseln Sie nicht die Bose-Einstein-Kondensation mit der Kondensation in eine flüssige Phase. Wenn ein Bose-Einstein-Kondensat vorliegt, befinden sich mehrere Atome in demselben Quantenzustand, so wie dies bei Photonen und Phononen der Fall sein kann. Bose-Einstein-Kondensation kann nur bei Atomen mit ganzzahligem Spin eintreten. Für Fermionen (für Teilchen mit halbzahligem Spin) steht das Pauli-Prinzip der Bose-Einstein-Kondensation entgegen.

Merke

- Die Translations-Zustandssumme ist gegeben als $q_{trans} = V/\Lambda^3$ mit Λ der thermischen Wellenlänge.

2.5 Druck und Entropie des einatomigen idealen Gases

Die Translations-Zustandssumme führt uns schnell zu den Eigenschaften des einatomigen idealen Gases. Da das ideale Gas wechselwirkungsfrei ist, und da weiterhin die Gasmoleküle ununterscheidbar sind (Glg. 2.12, sie auch https://en.wikipedia.org/wiki/Gibbs_paradox) gilt

Glg. 2.30

$$A = -k_B T \ln \frac{q_{trans}^N}{N!} = -k_B T \ln \frac{(V/\Lambda^3)^N}{N!}$$

Der Druck des Gases folgt als

Glg. 2.31

$$p = -\frac{\partial A}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} k_B T (N \ln V - 3N \ln \Lambda - \ln(N!)) = k_B T N \frac{\partial \ln V}{\partial V} = \frac{nRT}{V}$$

Dies ist das ideale Gasgesetz. Die Entropie des idealen Gases errechnet sich wie folgt

Glg. 2.32

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial A}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial T} \left(-k_B T \ln \frac{(V/\Lambda^3)^N}{N!} \right) = k_B \ln \frac{(V/\Lambda^3)^N}{N!} + k_B T \frac{\partial}{\partial T} \left(\ln \frac{(V/\Lambda^3)^N}{N!} \right) \\ &= k_B N (\ln V - 3 \ln \Lambda) - k_B N (\ln N - 1) - 3N k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Lambda \\ &= k_B N \left((\ln V - 3 \ln \Lambda) - (\ln N - 1) - 3T \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \right) \end{aligned}$$

Es wurde die Stirling-Approximation benutzt ($\ln N! \approx N(\ln N - 1)$). Den letzten Term formen wir um gemäß

$$\begin{aligned} 3T \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} &= 3T \frac{\partial}{\partial T} \left(\ln \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B}} + \ln \frac{1}{\sqrt{T}} \right) \\ &= 3T \sqrt{T} \frac{1}{2\sqrt{T}} = \frac{3}{2} T \end{aligned} \quad \text{Glg. 2.33}$$

Es folgt

$$\frac{S}{k_B N} = (\ln V - 3 \ln \Lambda) - (\ln N - 1) + \frac{3}{2} = \ln \left(\frac{V}{N \Lambda^3} \right) + \frac{5}{2} \quad \text{Glg. 2.34}$$

Nochmals das Ergebnis in kompakter Form:

$$\frac{S}{k_B N} = \ln \left(\frac{V}{N \Lambda^3} \right) + \frac{5}{2} \quad \text{Glg. 2.35}$$

Dies ist die *Sackur-Tetrode Gleichung*. Es ist instruktiv, die rechte Seite aufzuspalten gemäß

$$\begin{aligned} \frac{S}{N k_B} &= \ln V - 3 \ln \Lambda - \ln N + \frac{5}{2} \\ &= \ln L^3 + 3 \ln \left(\frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{h} \right) - (\ln N - 1) + \frac{3}{2} \\ &= \ln L^3 + \ln \left(\sqrt{m k_B T} \right)^3 - \frac{1}{N} \ln(N!) - \ln \left(h \sqrt{\frac{2\pi}{e}} \right)^3 \end{aligned} \quad \text{Glg. 2.36}$$

Entropie ist behebbares Unwissen. Der erste (Volumen-)Term quantifiziert das Unwissen über die Positionen der Partikel. L ist die Kantenlänge des als kubisch angenommenen Kastens. Der zweite (Temperatur-)Term quantifiziert das Unwissen über die Impulse der Partikel.¹¹ Der dritte Term zieht von dieser Entropie das (nicht behebbares) Unwissen über die Identität der Partikel ab. Der letzte Term zieht von der Entropie das (nicht behebbares) Unwissen gemäß der Unschärfe-Relation ($\Delta p \Delta x \geq \hbar/2$) ab. Es treten in dieser Überlegung Zahlenfaktoren auf, die uns nicht bekümmern sollen. Die Zahlenfaktoren wurden (mit etwas Händewedeln) in den letzten Term mit einbezogen.

Eine Randbemerkung: Die Logarithmen in Glg. 2.36 müssen stets beisammen bleiben. Ansonsten gibt es mit z.B. „ $\ln V$ “ ein Problem, weil das Argument des Logarithmus immer dimensionslos sein muss. So ist es in Glg. 2.35 und so muss es sein.¹²

¹¹ Es gilt $\langle E \rangle = \langle p^2 / (2m) \rangle = 1/2 k_B T$ mit $\langle E \rangle$ der mittleren Energie.

¹² Man nutzt $\ln V - 3 \ln \Lambda = \ln(V/\Lambda^3)$. Auf der rechten Seite ist das Argument des \ln dimensionslos.

2.6 Zustandssumme der Rotation

Für die Herleitung der Rotations-Zustandssumme ziehen wir uns auf zwei-atomige heteroatomare Moleküle zurück.¹³ Für zwei-atomige Moleküle (genauer: für den starren linearen Rotator) sind die Energie-Eigenwerte der Rotation gegeben als

$$\begin{aligned} \varepsilon_J &= hcBJ(J+1) \\ B &= \frac{h}{8\pi^2 cI} \end{aligned} \quad \text{Glg. 2.37}$$

B ist die Rotationskonstante. Einsetzen von Glg. 2.37 in Glg. 2.17 führt zu

$$q_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp(-\beta hcBJ(J+1)) \quad \text{Glg. 2.38}$$

Man beachte den Entartungsfaktor $g_J = 2J + 1$. Es wurde über Energie-Niveaus summiert, nicht über Zustände (wie in Glg. 2.16). Zu jedem Energie-Niveau mit Rotationsquantenzahl J gibt es $2J+1$ Zustände. Diese unterscheiden sich in der z -Komponente des Drehimpulses, $J_z \hbar$. Auch für die Rotationszustände sind die Abstände zwischen den Termen klein gegen $k_B T$.¹⁴ Zum Beispiel ist für das HCl-Molekül die Rotationskonstante B gegeben als 10.59 cm^{-1} (zu vergleichen mit $k_B T/(hc) \approx 207.22 \text{ cm}^{-1}$ bei $T = 298 \text{ K}$). Deshalb kann man in Glg. 2.38 von der Summe zum Integral übergehen:

$$q_{rot} \approx \int_0^{\infty} (2J+1) \exp(-\beta hcBJ(J+1)) dJ = \frac{1}{\beta hcB} = \frac{k_B T}{hcB} \quad \text{Glg. 2.39}$$

Im vorletzten Schritt wurde das Integral ausgewertet. (Das macht man am besten mit der entsprechenden Software, z.B. mit Mathematica.) Für den allgemeinen Fall (nicht-lineare Moleküle, möglicherweise mit identischen Atomen an verschiedenen Plätzen) gilt die folgende Formel.

$$q_{rot} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \sqrt{\frac{k_B T}{hcB_1}} \sqrt{\frac{k_B T}{hcB_2}} \sqrt{\frac{k_B T}{hcB_3}} \quad \text{Glg. 2.40}$$

B_1 , B_2 und B_3 sind die Rotationskonstanten, welche sich aus den Trägheitsmomenten für die Rotationen um die verschiedenen Hauptachsen ergeben. Der „Symmetriefaktor“ σ trägt dem Umstand Rechnung, dass für bestimmte symmetrische Moleküle das gedrehte Molekül nicht von dem Molekül vor der Drehung zu unterscheiden ist. Zu diesen Molekülen gehören N_2 und Benzol. Ob das gedrehte Molekül wirklich völlig symmetrisch zum ungedrehten Molekül ist, hängt von den Kernspins ab. Wir behandeln ansonsten Kernspins hier nicht (siehe z.B. die Bemerkungen unterhalb von Glg. 2.12). An dieser Stelle gehen die Kernspins über die Symmetrie in die Rotations-Zustandssumme ein. Wir gehen über die Einzelheiten hinweg.

¹³ Heteroatomar sollen das Molekül sein, weil für gleiche Atome die Ununterscheidbarkeit u.U. einen Einfluss nimmt, siehe den Symmetriefaktor in Glg. 2.40

¹⁴ Die eine Ausnahme ist das H_2 -Molekül mit einer Rotationskonstante von $B = 60.8 \text{ cm}^{-1}$.

2.7 Zustandssumme der Vibration

Wir starten vom Term-Schema für den harmonischen Oszillator. Die Energie-Eigenwerte sind gegeben als

$$\varepsilon_v = \hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right) = hv\left(v + \frac{1}{2}\right) = hc\tilde{\nu}\left(v + \frac{1}{2}\right), \quad \omega = 2\pi\nu = 2\pi c\tilde{\nu} = \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \quad \text{Glg. 2.41}$$

v ist die Schwingungsquantenzahl. Die Kreisfrequenz ω errechnet sich – so wie in der klassischen Mechanik auch – aus der Federkonstante κ (bei Molekülen auch „Kraftkonstante“ genannt) und der reduzierten Masse μ . Wir verwenden in den folgenden Gleichungen die Frequenz ν . Die Umrechnung auf Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ wurde oben nur der Vollständigkeit halber mit angegeben.

Bei der Berechnung der Zustandssumme muss man darauf achten, alle Energien auf den Grundzustand zu beziehen. Dieser hat gemäß Glg. 2.41 die Energie $vh\nu/2$. Einsetzen in Glg. 2.16 ergibt

$$q_{\text{vib}} = \sum_{v=0}^{\infty} \exp(-n\beta hv) = \sum_{v=0}^{\infty} \exp(-\beta hv)^n = \frac{1}{1 - \exp(-\beta hv)} \quad \text{Glg. 2.42}$$

Im letzten Schritt wurde von dem Grenzwert der „geometrische Reihe“ Gebrauch gemacht. Wir führen diese Rechnung kurz vor. Die geometrische Reihe ist von der Form

$$\sum_{n=0}^{\infty} a^n = 1 + a + a^2 + \dots \quad \text{Glg. 2.43}$$

Wir betrachten nur den Fall $|a| < 1$. In diesem Fall werden die Glieder der Reihe (der unendlichen Summe) immer kleiner und die Reihe konvergiert. Der Grenzwert der geometrischen Reihe ist

$$\sum_{n=0}^{\infty} a^n = \frac{1}{1 - a} \quad \text{Glg. 2.44}$$

Das sieht man wie folgt ein. Betrachte die folgende Reihe:

$$-a \sum_{n=0}^{\infty} a^n = -a - a^2 - \dots \quad \text{Glg. 2.45}$$

Die beiden Reihen aus Glg. 2.43 und Glg. 2.45 addieren wir. Dabei zeigt sich, dass sich für jeden Term außer der 1 in Glg. 2.43 ein korrespondierender Term in Glg. 2.45 mit gleicher Größe und umgekehrtem Vorzeichen findet, welcher ihn gerade kompensiert. Wegen $|a| < 1$ brauchen wir Terme hoher Ordnung nicht betrachten und die Summe der beiden Reihen ist folglich 1. Es gilt

$$1 = \sum_{n=0}^{\infty} a^n - a \sum_{n=0}^{\infty} a^n = (1 - a) \sum_{n=0}^{\infty} a^n \quad \text{Glg. 2.46}$$

Wir kürzen diese Gleichung durch $(1 - a)$ und beweisen so Glg. 2.44 (und damit auch Glg. 2.42).

Beachten Sie: Wir sind in dieser Herleitung an keiner Stelle von einer Summe zu einem Integral übergegangen. Es wurde nicht angenommen, dass die Differenzen zwischen den einzelnen Energien „klein“ seien („klein“ hätte bedeutet: „viel kleiner als $k_B T$ “). Diese Annahme wäre auch nicht gerechtfertigt. Die mit Schwingungen verbundenen Energien sind weder sehr groß gegen $k_B T$ (wie das bei den elektronischen Anregungen der Fall ist) noch sehr klein gegen $k_B T$ (wie bei Translation und Rotation). Die Schwingungen nehmen hier eine gewisse Sonderstellung ein. Es gibt keine realistischen Vereinfachungen, die eine detaillierte Betrachtung der Zustandssumme überflüssig machen würden. Dies wird bei der Berechnung der spezifischen Wärme von CO_2 (allgemeiner: von mehratomigen Molekülen) eine Rolle spielen.

2.8 Beispiel: Die Wärmekapazität von gasförmigem CO_2

Es gibt in der statistischen Mechanik eine ganze Reihe von Fragen, die man ohne Kenntnis der Zustandssumme beantworten kann. Ein Beispiel sind die einatomigen Gase. Für Argon ist elektronische Zustandssumme gleich 1. Die Rotation gehört zu den elektronischen Anregungen und ist deshalb eingefroren. Eine Vibration gibt es nicht und für die Translation gilt der Gleichverteilungssatz. Dieser reicht für viele Rechnungen aus. Der Ausdruck oben „ohne Kenntnis der Zustandssumme“ meint, dass die Zustandssumme entweder trivial ist (elektronischen Anregung) oder über den Gleichverteilungssatz errechnet werden kann (Translation).

Es gibt weiterhin Situationen, in denen die Zustandssumme wegen der komplizierten Wechselwirkungen nur schwer zu errechnen ist. Dies sind die meisten Flüssigkeiten. Bei Flüssigkeiten ist aufgrund der häufigen Messprozesse die klassische Mechanik oft günstiger als die Quantenmechanik. Flüssigkeiten sind notorisch undankbare Objekte für ab-initio Betrachtungen. Eine eindrucksvolle Demonstration dieses Sachverhalts sind die Aktivitätskoeffizienten. Die Aktivitätskoeffizienten beschreiben konzentrationsabhängige Wechselwirkungen. Im Grundsatz sind die Aktivitätskoeffizienten genauso gut verstanden wie die übrige Physikalische Chemie auch. Leider müssen aber die Zahlenwerte oft empirisch ermittelt werden und damit verliert der Ansatz einen Teil seiner Ästhetik. Das soll die Verwendung der Aktivitätskoeffizienten nicht diskreditieren. Die Aktivitätskoeffizienten lassen die Konzepte in Kraft und benennen die Stelle, an der empirische Eingangsgrößen unvermeidbar sind.

Weder für das verdünnte Argon-Gas (einfach) noch für flüssiges Wasser (zu komplex) kann der Formalismus der Zustandssumme seine Kraft entfalten, wenn auch aus unterschiedlichen Gründen. Der Formalismus der Zustandssumme entfaltet seine Kraft bei molekularen Gasen. Wir führen das Beispiel des CO_2 unten vor. Bei den molekulare Gasen machen die Vibrationen eine Beschreibung mit der Zustandssumme nötig. Gleichzeitig sind aber die komplizierten intermolekularen Wechselwirkungen vernachlässigbar.

Eine Randbemerkung: Es gibt auch Systeme *mit* Wechselwirkungen, die man quantenmechanisch behandeln kann. Zu diesen gehören die Kristalle. Für Kristalle rechnet man die Zustandssumme aus der Bandstruktur und der Zustandsdichte der Phononen aus. In beiden Fällen handelt es sich um kollektive Anregungen, die aber gut verstanden sind und deshalb in die System-Zustandssumme einbezogen werden können.

Für mehratomige Moleküle ist die Schwingungen-Zustandssumme nicht trivial. Dieser Sachverhalt ist experimentell evident, denn der Gleichverteilungssatz beschreibt die Wärmekapazität dieser Gase nur unvollständig. Wir erläutern zunächst kurz, wie man die Wärmekapazität der Gase klassisch vorhersagen würde. Aus klassischer Sicht gibt es vier Beiträge zur Energie der Moleküle, nämlich die Translation, die Rotation, die in einer Schwingung enthaltene potentielle Energie und die in einer Schwingung enthaltene kinetische Energie. Die Anzahl der translatorischen Freiheitsgrade ist drei ($E_{kin} = 1/2 m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$).

Die Anzahl der rotatorischen Freiheitsgrade für ein lineares Molekül (wie CO₂) ist zwei, weil die Drehung um die Symmetrie-Achse eine elektronische Anregung ist. Die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade von CO₂ ist 8, denn es gibt für jede der vier Schwingungsmoden (symmetrische und antisymmetrische Streck-schwingung sowie zwei energetisch entartete Biegeschwingungen) eine zugeordnete potentielle und eine kinetische Energie. Damit ist Anzahl der Freiheitsgrade insgesamt 13. Die klassisch gemäß Gleichverteilungssatz errechnete spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen wäre gegeben als

Glg. 2.47

$$c_V = \frac{f}{2} R \quad \text{mit } f = 13$$

Mit $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol K})$ ergibt sich der Zahlenwert von $c_V = 54.041 \text{ J}/(\text{mol K})$. Der experimentelle Wert bei $T = 15^\circ\text{C}$ ist aber nur $28.296 \text{ J}/(\text{mol K})$. Abb. 2.6 zeigt c_V als Funktion der Temperatur. c_V steigt mit der Temperatur an. Wie Abb. 2.6 zeigt, sind einige Freiheitsgrade bei Raumtemperatur eingefroren. Dieser Sachverhalt als solcher wird häufig berichtet. Unter Zuhilfenahme der Zustandssumme kann man dieses Einfrieren der Schwingungen quantitativ erfassen und eine verbesserte Vorhersage von c_V erzielen. Diesen Weg zeichnen wir im Folgenden nach.

Die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen ist definiert als

Glg. 2.48

$$c_V = \left(\frac{d\bar{U}}{dT} \right)_V$$

\bar{U} ist die innere Energie pro Mol. Es gilt gemäß Glg. 2.9

Glg. 2.49

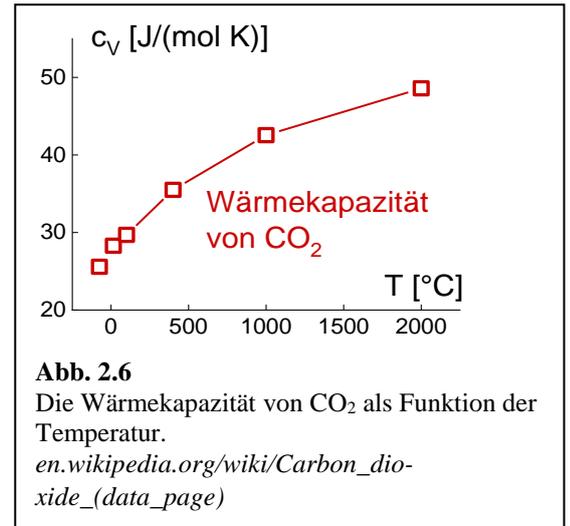
$$\begin{aligned} \bar{U} - \bar{U}_0 &= -\frac{1}{n} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q = -\frac{1}{n} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{q^N}{N!} = -\frac{1}{n} N \frac{\partial \ln q}{\partial \beta} = -N_A \frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \\ &= -N_A \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln(q_{el} \cdot q_{vib} \cdot q_{rot} \cdot q_{trans})) = -N_A \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln q_{el} + \ln q_{vib} + \ln q_{rot} + \ln q_{trans}) \end{aligned}$$

Im vorletzten Schritt wurde die Faktorisierung der Zustandssumme in einen elektronischen, einen vibratorischen, einen rotatorischen und einen translatorischen Anteil benutzt.

Nachdem die elektronische Zustandssumme gleich 1 ist, leistet sie keinen Beitrag zur Temperatur-Abhängigkeit und kann vernachlässigt werden. Für den rotatorischen Anteil findet man

Glg. 2.50

$$\begin{aligned} \bar{U}_{rot} &= -N_A \frac{\partial \ln q_{rot}}{\partial \beta} = -N_A \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{k_B T}{hcB} = -N_A \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{1}{\beta hcB} = -N_A \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln \frac{1}{\beta} + \ln \frac{1}{hcB} \right) \\ &= N_A \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta = \frac{N_A}{\beta} = N_A k_B T = RT \Rightarrow c_{V,rot} = R \end{aligned}$$



In Übereinstimmung mit dem klassischen Gleichverteilungssatz (für zwei Freiheitsgrade) findet man einen Beitrag von R .

Der translatorische Anteil ergibt sich zu

Glg. 2.51

$$\begin{aligned}\bar{U}_{trans} &= -N_A \frac{\partial \ln q_{trans}}{\partial \beta} = -N_A \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{V}{\Lambda^3} = -N_A \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln V - \ln \left(\frac{h\sqrt{\beta}}{\sqrt{2\pi m}} \right)^3 \right) \\ &= -N_A \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln V - \ln \beta^{3/2} - \ln \left(\frac{h}{\sqrt{2\pi m}} \right)^3 \right) \\ &= N_A \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln \beta^{3/2}) = \frac{3}{2} \frac{N_A}{\beta} = \frac{3}{2} RT \quad \Rightarrow c_{V,trans} = \frac{3}{2} R\end{aligned}$$

Auch hier besteht Übereinstimmung mit dem Gleichverteilungssatz.

Die Besonderheiten treten beim vibratorischen Anteil auf. Wir nehmen an, dass die verschiedenen Vibrationsmoden unabhängig voneinander seien. (Dies ist nicht strikt korrekt.) Dann faktorisiert die vibratorische Zustandssumme gemäß

Glg. 2.52

$$\bar{U}_{vib} = -N_A \frac{\partial \ln q_{vib}}{\partial \beta} = -N_A \frac{\partial}{\partial \beta} \ln (q_{vib,ss} \cdot q_{vib,as} \cdot q_{vib,b} \cdot q_{vib,b}) = -N_A \sum_{Moden} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln q_{vib,i}$$

Die Indizes ss , as und b benennen die verschiedenen Moden.¹⁵ Für jede einzelne Mode gilt

Glg. 2.53

$$\begin{aligned}c_{V,vib} &= \sum_{Moden} \frac{\partial}{\partial T} \bar{U}_{vib,i} = \sum_{Moden} \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial \beta} N_A \ln q_{vib,i} = \frac{N_A}{k_B T^2} \sum_{Moden} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right)} \\ &= \frac{R}{(k_B T)^2} \sum_{Moden} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln \frac{1}{1 - \exp(-\beta hc \tilde{\nu}_i)}\end{aligned}$$

Wir führen die Differentiation aus und gelangen zu¹⁶

Glg. 2.54

$$\begin{aligned}c_{V,vib} &= \frac{R}{(k_B T)^2} \sum_{Moden} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln \frac{1}{1 - \exp(-\beta hc \tilde{\nu}_i)} \\ &= R \sum_{Moden,i} \left(\frac{hc \tilde{\nu}_i}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\beta hc \tilde{\nu}_i)}{(\exp(\beta hc \tilde{\nu}_i) - 1)^3}\end{aligned}$$

An dieser Stelle setzen wir die Wellenzahlen der betreffenden Schwingungen und eine Temperatur von 15°C ein:

¹⁵ symmetrische und antisymmetrische Streckerschwingung, 2 Biegeschwingungen

¹⁶ Die Differentiation kann man von Hand ausführen. Mathematica führt schneller zum Ziel.

$$\tilde{\nu}_{\text{symm.-stretch}} = 1388 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow c_{V,\text{vib,ss}} = 0.046 R$$

$$\tilde{\nu}_{\text{asymm.-stretch}} = 2350 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow c_{V,\text{vib,as}} = 0.00108 R$$

$$\tilde{\nu}_{\text{bend}} = 667 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow c_{V,\text{vib,b}} = 2 \times 0.426 R = 0.852 R$$

$$c_{V,\text{tot}} = \left(\frac{3}{2} + \frac{2}{2} + 0.046 + 0.0011 + 0.95 \right) R = 3.40 R = 28.261 \text{ J/(mol K)}$$

Dieser Wert ist zu vergleichen mit dem experimentellen Wert von 28.296 J/(mol K). Die Abweichung hat vor allem zwei Gründe:

- Bei der Berechnung der Vibrations-Zustandssumme wurde vom harmonischen Oszillator ausgegangen. Die Energieniveaus des anharmonischen Oszillators liegen etwas tiefer. Dann steigt die Zustandssumme.
- Auch intermolekulare Wechselwirkungen tragen zur Wärmekapazität bei. Dies erkennt man z.B. auch bei einer genaueren Betrachtung der Wärmekapazität der Edelgase. Diese liegt sehr nah bei $5R$, aber in der zweiten Nachkommastelle gibt es Abweichungen, die für die schwereren Edelgase (mit der größten Polarisierbarkeit und in der Folge der stärkeren van-der-Waals-Wechselwirkung) am größten sind.

Die Korrekturen, die sich aus der Anharmonizität der Schwingung ergeben, hätte man zwanglos in den kanonischen Formalismus einfügen können. Das hätte man durchaus auch mit dem hier vorgeführten algebraischen Apparat tun könnten. Man bestimmt für das gegebene Potential numerisch die Energie-Eigenwerte der Schwingungen und danach numerisch die Zustandssumme. Das ist nur langweilig, nicht schwierig. Für die intermolekularen Wechselwirkungen wäre die Behandlung im Rahmen des kanonischen Formalismus etwas künstlich, weil die Bewegung der Moleküle im Raum aufgrund der häufigen Stöße („Messungen“ mit nachfolgender Dekohärenz) weitgehend klassisch erfolgt. Dies Problem würde man normalerweise mit der Methode der „Molekulardynamik-Simulation“ abarbeiten.

Merke

- Der „kanonische Formalismus“ führt für die Wärmekapazität von CO_2 zum Erfolg.
- Die quantenmechanischen Rechnung wird nötig, wenn bestimmte Freiheitsgrade *partiell* eingefroren sind. Wenn sie vollständig eingefroren sind (wie hier die elektronischen Freiheitsgrade), ist die Zustandssumme gleich eins. Wenn sie gar nicht eingefroren sind (hier die Translation und die Rotation), gilt der Gleichverteilungssatz. In dem Zwischenbereich (Energiequanten mit einer Größe vergleichbar zu $k_B T$, hier die Schwingungs-Freiheitsgrade) muss man den kanonischen Formalismus auffahren.

2.9 Die Planck'sche Strahlungsformel, Photonen- und Phononengase, Bose-Einstein-Verteilung

Bei der Herleitung des Boltzmann-Faktors (Abschnitt 5) wird angenommen, dass das betreffende System in einem der beiden Zustände sein kann und dass die relative Wahrscheinlichkeit nur von der Gesamt-Entropie (von System und Umgebung) abhängt. Diese Annahme muss für Mehr-Teilchen-Systeme fallen gelassen werden, falls die betreffenden Zustände auch von anderen Teilchen besetzt sein können. Betrachte als Beispiel ein Elektron in einem Molekül. Elektronen unterliegen dem Pauli-Prinzip und es können deshalb Zustände niemals doppelt besetzt werden. Falls der untere von beiden Zuständen bereits von einem anderen Elektron besetzt ist, kann das betrachtete Test-Elektron diesen Zustand nicht einnehmen.

Um dieser Situation gerecht zu werden, rechnet man für jeden *einzelnen* Zustand die Besetzungswahrscheinlichkeit aus. Der Quotient der Besetzungswahrscheinlichkeiten *zweier* Zustände wird nachfolgend

errechnet. Manchmal – aber nicht immer – ergibt sich für diesen letzteren Quotienten nahezu der Boltzmann-Faktor.

Wie gesagt: Man betrachtet einen einzelnen Zustand bzw. dessen Energie als Funktion der Besetzungszahl. Ein Termschema ähnlich dem Vibrations-Termschema haben auch *einzelne* Zustände, die mit einer variablen Anzahl von Teilchen besetzt werden können.¹⁷ Diese Teilchen müssen natürlich Bosonen sein; ansonsten würde das Pauli-Verbot gelten. Solche Zustände könnten zum Beispiel die Moden eines elektromagnetischen Feldes sein oder auch die Schallwellen zu gegebener Wellenlänge, Ausbreitungsrichtung und Polarisation. Es gilt $E = shv$ mit s der Besetzungszahl der betreffenden Mode. Die Wahrscheinlichkeit für eine Besetzungszahl $p(s)$ ist

Glg. 2.56

$$p(s) = \frac{\exp(-s\beta hv)}{\sum_{s=0}^{\infty} \exp(-s'\beta hv)} = \frac{\exp(-s\beta hv)}{q} = \frac{\exp(-s\beta hv)}{[1 - \exp(-\beta hv)]^{-1}}$$

Im letzten Schritt wurde der Grenzwert der geometrischen Reihe benutzt (vgl. Glg. 2.42). Die mittlere Besetzungszahl ist

Glg. 2.57

$$\langle s \rangle = \sum_{s=0}^{\infty} s p(s) = \frac{1}{q} \sum_{s=0}^{\infty} s \exp(-s\beta hv) = \frac{1}{q} \sum_{s=0}^{\infty} s \exp(-s y)$$

Im letzten Schritt wurde die Variable $y = \beta hv = hv/k_B T$ eingeführt. Die Summe lässt sich wie folgt umrechnen:

Glg. 2.58

$$\sum_{s=0}^{\infty} s \exp(-s y) = -\frac{d}{dy} \sum_{s=0}^{\infty} \exp(-s y) = -\frac{d}{dy} \left(\frac{1}{1 - \exp(-y)} \right) = \frac{\exp(-y)}{(1 - \exp(-y))^2}$$

Damit wird aus Glg. 2.57 die Relation

Glg. 2.59

$$\langle s \rangle = \frac{1}{q} \frac{\exp(-y)}{(1 - \exp(-y))^2} = \frac{\exp(-y)}{1 - \exp(-y)} = \frac{1}{\exp(y) - 1} = \frac{1}{\exp(\beta hv) - 1}$$

Im zweiten Schritt wurde die Relation $q = (1 - \exp(-y))^{-1}$ benutzt.

Zwischen der mittleren Besetzungszahl aus Glg. 2.59 und der Planck-Verteilung stehen vier weitere Schritte:

- Glg. 2.59 würde in einer Dimension Anwendung finden. In drei Dimensionen kommt noch ein Phasenraumfaktor von $4\pi k^2$ mit k der Wellenzahl hinzu.
- Wenn man die Anzahldichte aus dem Phasenraumfaktor errechnet, ist sie ein Funktion der Wellenzahl. Bei der Umrechnung von dk auf dv tritt ein Faktor $1/c$ hinzu.

¹⁷ Man spricht bisweilen davon, dass der harmonische Oszillator bei der Vibrationsquantenzahl v mit v „Vibronen“ besetzt sei. Bei kollektiven Schwingungen ersetzen die „Phononen“ die Vibronen.

- Weil es zwei Polarisationen gibt, tritt ein Faktor 2 in die Formel ein.
- Weil es sich um eine Energie-Verteilung (statt einer Anzahl-dichte) handelt, tritt die Energie pro Photon $h\nu$ in die Gleichung ein.

Wenn man noch die Relation $k = \omega/c = 2\pi\nu/c$ verwendet, findet man für die Planck-Verteilung:

Glg. 2.60

$$U(\nu, T) d\nu = 2 \cdot 4\pi k^2 h\nu \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} d\nu$$

$$= 8\pi \frac{h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} d\nu$$

Diese Verteilung gilt nicht nur für Photonen (Lichtwellen) sondern auch für Phononen (Schallwellen), solange die Phononen-Wellenlänge groß gegen den Atom-Abstand ist. (Es gibt eine Komplikation, weil longitudinaler und transversaler Schall verschiedene Geschwindigkeiten haben.) Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass die Gesamt-Energie proportional zu T^4 ist. Das ist der Inhalt des Stefan-Boltzmann-Gesetzes. Man kann die T^4 -Abhängigkeit verstehen, wenn man in Glg. 3.1 die Variable ν durch die Variable $\nu' = h\nu/k_B T$ ersetzt. Mit $\nu = k_B T \nu'/h$ erhält man

Glg. 2.61

$$E_{tot} = \int_0^\infty 8\pi \frac{h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} d\nu = \int_0^\infty 8\pi \frac{h}{c^3} \left(\frac{k_B T \nu'}{h}\right)^3 \frac{1}{\exp(\nu') - 1} d\left(\frac{k_B T \nu'}{h}\right) =$$

$$= 8\pi \frac{h}{c^3} \left(\frac{k_B T}{h}\right)^4 \int_0^\infty \nu'^3 \frac{1}{\exp(\nu') - 1} d\nu'$$

Da das Integral nicht von der Temperatur abhängt, skaliert die Gesamt-Energie wie T^4 . Wenn die innere Energie eines Festkörpers vor allem in den thermisch angeregten Schallwellen enthalten ist, ist die Ableitung der inneren Energie nach der Temperatur (die spezifische Wärmekapazität) proportional zu T^3 . Dies ist das Debye-Gesetz. C_V strebt mit abfallender Temperatur wie T^3 gegen null. Das Debye-Gesetz gilt *nicht* für die Metalle. Bei Metallen bewirkt die spezifische Energie der Elektronen bei $T \rightarrow 0$ einen linearen Abfall von C_V mit der Temperatur.

Wir haben gerade das Debye-Gesetz außerordentlich schnell abgehandelt. Man hätte auch ein Kapitel über die Zustandssumme von Phononen-Feldern einführen können. Dieses Kapitel hätte z.B. hinter der Zustandssumme der Vibration eingefügt werden können. Aber das zentrale Ergebnis ($C_V \propto T^3$) folgt auch aus dem Stefan-Boltzmann Gesetz.

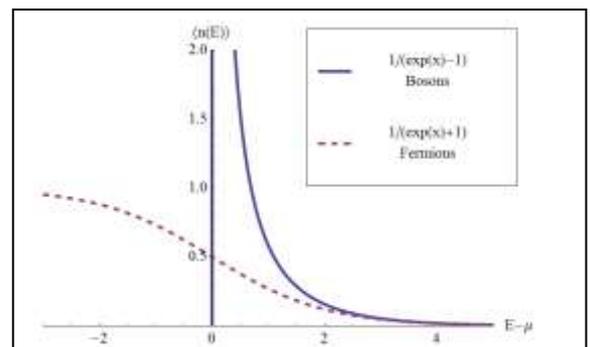


Abb. 2.7

Die Fermi-Dirac-Verteilung (gestrichelt) und die Bose-Einstein-Verteilung (durchgezogen). μ ist das chemische Potential. $E - \mu$ ist hier in Einheiten von $k_B T$ angegeben. Wenn $E - \mu$ viel größer ist als $k_B T$, ist die mittlere Besetzungszahl klein gegen 1 und beide Verteilungen (als Funktion der Energie E) werden gut durch die Boltzmann-Verteilung approximiert.

de.wikipedia.org/wiki/Bose-Einstein-Statistik

2.10 Die Fermi-Dirac-Verteilung

Fermionen (Teilchen mit halbzahligem Spin) können einen Zustand nicht doppelt besetzen. Gegeben sei ein Zustand, der entweder unbesetzt (Energie $\varepsilon_0 = 0$) sein kann oder besetzt sein kann (Energie $\varepsilon_1 = \varepsilon$). Man könnte vermuten, dass die Besetzungswahrscheinlichkeit gegeben sei als

$$p_i = \frac{\exp(-\beta\varepsilon_i)}{1 + \exp(-\beta\varepsilon_i)} \quad \text{Glg. 2.62}$$

Diese Überlegung greift aber insofern zu kurz, als sich das System in einem stofflichen Gleichgewicht mit einer Umgebung befindet. Die Energie ε muss ersetzt werden durch $\varepsilon - \mu$. μ ist das chemische Potential. Man findet

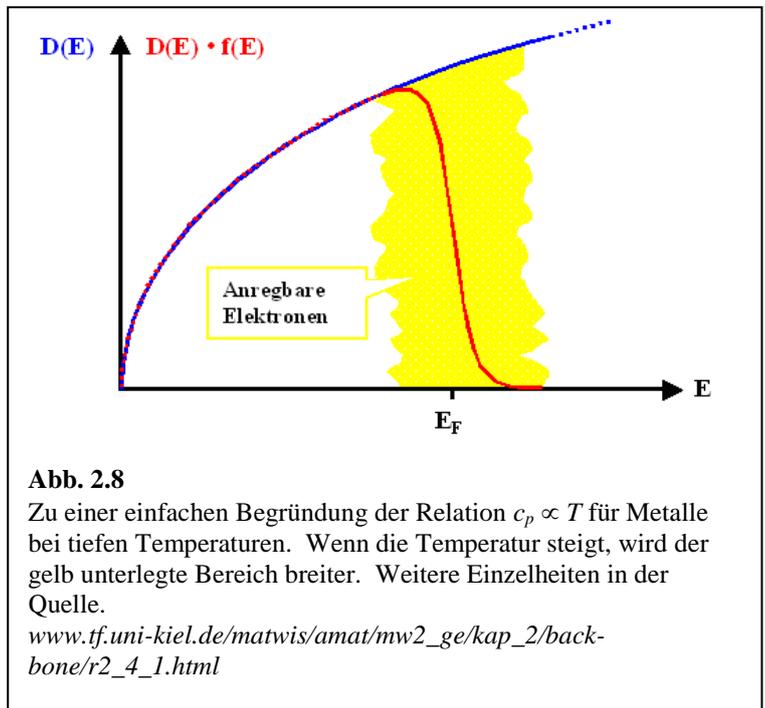
$$p_i = \frac{\exp(-\beta(\varepsilon - \mu))}{1 + \exp(-\beta(\varepsilon - \mu))} = \frac{1}{\exp(\beta(\varepsilon - \mu)) + 1} \quad \text{Glg. 2.63}$$

Wenn die Energie ε gerade gleich dem chemischen Potential ist, ist die Besetzungswahrscheinlichkeit $1/2$. Diese Energie heißt in der Festkörperphysik die „Fermi-Energie“.

Aus Glg. 2.63 folgt, dass die spezifische Wärmekapazität von Elektronen bei tiefen Temperaturen proportional zu T ist. (Bei dielektrischen Medien ist sie proportional zu T^3 , siehe das Ende von Abschnitt 2.9.) Die Rechnung findet sich in en.wikipedia.org/wiki/Electron_heat_capacity. Die Rechnung enthält einige Zwischenschritte, die wir hier nicht berichten. Ein vereinfachendes Argument ist in Abb. 2.8 skizziert.

Noch zwei allgemeine Bemerkungen:

- Sowohl bei der Fermi-Dirac-Verteilung als auch bei der Bose-Einstein-Verteilung findet der Boltzmann-Faktor Anwendung auf die *Besetzungszahlen zu fester Energie*. Nur für den Fall $p_i \ll 1$ sind auch die Besetzungszahlen als Funktionen der Energie der Zustände (Plural) Boltzmann-verteilt. Für die Fermi-Dirac-Verteilung ist plausibel. Wenn jeder Zustand höchstens einfach besetzt werden kann... na dann muss die Verteilungsfunktion bei kleinen Energien auf Werte kleiner als 1 begrenzt werden (Abb. 2.7). Aber auch die Bose-Einstein-Verteilung weicht von der Boltzmann-Verteilung ab. In diesem Fall ist die Besetzungswahrscheinlichkeit des Grundzustands anomal *erhöht*.



- Aus Gründen, die nicht schnell erklärt sind, spielt der Anstieg der Besetzungszahl des Grundzustands von bosonischen Systemen $\langle n_0 \rangle$ eine Sonderrolle. Es gibt oft eine kritische Temperatur, unterhalb derer $\langle n_0 \rangle$ stark ansteigt. Dies ist ein Phasenübergang 2. Ordnung. Er tritt bei der Supraleitung, bei der Suprafluidität und bei der Bose-Einstein-Kondensation von kalten Gasen auf.

3 Klassischer Gleichverteilungssatz und klassischer Virialsatz

Bei den Beispielen oben stellte sich bisweilen eine Situation ein, in der die Zustandssumme proportional zu einer Potenz von $k_B T$ war. Sei der Exponent $f/2$ genannt. Wenn das so ist, ist die innere Energie gegeben als $f/2 RT$. Der Vergleich mit der klassischen Formel (Glg. 3.14) zeigt, dass f die Anzahl der Freiheitsgrade ist. Die quantenmechanische Behandlung macht nicht unmittelbar klar, wann genau der Gleichverteilungssatz gilt. Es ist plausibel, dass die Energie-Differenzen klein gegen $k_B T$ sein müssen. Nur dann führt eine Integration zu einfachen Formeln. Aber auch die Form des Potentials geht ein. Die Vorbedingungen für den Gleichverteilungssatz werden in der klassischen Behandlung am einfachsten deutlich und wir behandeln ihn deshalb klassisch. Auf dem Weg zum klassischen Gleichverteilungssatz streifen wir den ebenfalls wichtigen Virialsatz. Die folgende Behandlung lehnt sich an Kapitel 2.6.4.1 in Quelle 18 an.

Ein klassisches dynamisches System aus N Partikeln wird beschrieben durch $3N$ Ortskoordinaten, q_i , und $3N$ Impulse, p_i . Diese $6N$ Koordinaten spannen den „Phasenraum“ auf. Das infinitesimale Phasenraum-Volumen führt den Namen $d\Gamma$. Es gibt eine Energie-Funktion – die Hamilton-Funktion – mit dem Namen $H(q_i, p_i)$. Gemäß Boltzmann ist die Wahrscheinlichkeit, das System bei den Koordinaten q_i, p_i vorzufinden, proportional zu $\exp(-H(q_i, p_i))$. Wir bezeichnen im Folgenden q_i und p_i beide als x_i . (Es gibt also $6N$ Koordinaten x_i .) Es gilt die folgende Relation

Glg. 3.1

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle_{th} = k_B T \delta_{ij}$$

$\langle \dots \rangle_{th}$ bezeichnet den Boltzmann-gewichteten Mittelwert. Zum Beweis von Glg. 3.1 schreiben wir zunächst den Mittelwert aus:

Glg. 3.2

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle_{th} = \frac{\int x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) d\Gamma}{\int \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) d\Gamma} = \frac{1}{Z} \int x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) d\Gamma$$

Im zweiten Schritt wurde Nenner umbenannt zu Z . Z heißt auch „Zustands-Integral“. Wir benutzen nun die Relation

Glg. 3.3

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) \left(-\frac{1}{k_B T}\right) \frac{\partial H}{\partial x_j}$$

¹⁸ Schwabl, F., *Statistical Physics*. Springer: 2006.

Es folgt

$$\frac{\partial H}{\partial x_j} \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) = (-k_B T) \frac{\partial}{\partial x_j} \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right)$$

Glg. 3.4

Eingesetzt in Glg. 3.2 ergibt

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{Z} \int x_i \frac{\partial}{\partial x_j} \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) (-k_B T) d\Gamma$$

Glg. 3.5

Wir nehmen nun an, dass die Funktion $\exp(-H(q_i, p_i))$ im Unendlichen gegen null strebt. Dies ist z.B. für das Parabel-Potential der Fall. Dabei soll es keine Wände geben. Der Fall mit Wand wird (kurz) im Umfeld von Glg. 3.17 behandelt. Wenn $\exp(-H(q_i, p_i))$ im Unendlichen zu null wird, können wir Glg. 3.5 partiell integrieren gemäß

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{Z} \left[\int x_i \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) (-k_B T) \right]_{-\infty}^{\infty} - \frac{1}{Z} \int \left(\frac{\partial x_i}{\partial x_j} \right) \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) (-k_B T) d\Gamma$$

Glg. 3.6

Mit den eckigen Klammern ist die Auswertung auf dem Rand des Integrationsvolumens (also im Unendlichen) gemeint. Dieser Term fällt gemäß Annahme weg. Es gilt nun $\partial x_i / \partial x_j = \delta_{ij}$ mit δ_{ij} dem Kronecker- δ .¹⁹ Wir ziehen die konstanten Terme vor das Integral und erhalten

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = k_B T \delta_{ij} \frac{1}{Z} \int \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) d\Gamma = k_B T \delta_{ij}$$

Glg. 3.7

Im letzten Schritt haben wir benutzt, dass das Integral gerade das Zustands-Integral ist. Dies beweist Glg. 3.1.

Betrachte nun einen harmonischen Oszillator mit dem Potential

$$V = \frac{1}{2} \kappa q^2$$

Glg. 3.8

κ ist die Federkonstante. Wir nehmen an, dass der Oszillator an ein thermisches Wärmebad angekoppelt ist. Er stößt dann häufig und die Wahrscheinlichkeiten für das Eintreten eines bestimmten Wertes von q unterliegt der Boltzmann-Verteilung. Wir ersetzen in Glg. 3.1 H durch V . Das dürfen wir tun, denn die Mathematik ist unabhängig davon, ob wir die Gesamt-Energie betrachten oder nur die potentielle Energie. Dann erhalten wir

¹⁹ Für das Kronecker- δ gilt $\delta_{ij} = 1$ falls $i = j$ und 0 sonst.

Glg. 3.9

$$\left\langle q \frac{\partial V}{\partial q} \right\rangle = \langle \kappa q^2 \rangle = \langle 2V \rangle = k_B T$$

Die mittlere potentielle Energie des Oszillators $\langle V \rangle$ ist also gleich $1/2 k_B T$.

Wir betrachten die kinetische Energie eines Partikels in 1D, gegeben als

Glg. 3.10

$$E_{kin} = \frac{m}{2} p_x^2$$

Wir ersetzen in Glg. 3.1 H durch E_{kin} und gelangen zu

Glg. 3.11

$$\left\langle p_x \frac{\partial E_{kin,1D}}{\partial p_x} \right\rangle = \langle m p_x^2 \rangle = \langle 2E_{kin,1D} \rangle = k_B T$$

und

Glg. 3.12

$$\langle E_{kin,1D} \rangle = \frac{k_B T}{2}$$

Man kann schnell einsehen, dass in 3D gilt

Glg. 3.13

$$\langle E_{kin,3D} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Diese Argumente können wir für alle quadratischen Beiträge zur Hamilton-Funktion wiederholen. (Wir könnten sie insbesondere für die Rotations-Energie wiederholen, gegeben als $1/2 I \omega^2$ mit I dem Trägheitsmoment und ω der Winkelgeschwindigkeit.) Die mittlere Energie, welche mit solchen quadratischen Beiträgen verknüpft ist, ist in allen Fällen $1/2 k_B T$. (Sie ist $3/2 k_B T$ für die kinetische Energie wegen der drei Dimensionen des Raums.) Wenn die Hamilton-Funktion nur quadratische Beiträge hat, nennt man die Anzahl dieser quadratischen Beiträge f und bezeichnet die Beiträge als „Freiheitsgrade“. Das CO_2 Molekül hat 13 solche Freiheitsgrade: 3 für die Translation, 2 für die Rotation, 4 für die potentielle Energie in den verschiedenen Schwingungsmoden und 4 für die kinetische Energie in den Schwingungsmoden. Es gibt nur 2 Freiheitsgrade für die Rotation, weil die Rotation um die Molekülachse eine elektronische Anregung ist, die bei Raumtemperatur eingefroren ist. (Auch für die Schwingungen ist aus Gründen der Quantisierung die Anwendbarkeit des Gleichverteilungssatzes fraglich.)

Wenn man die Quantisierung ignoriert, ist die mittlere thermische Energie eines Systems mit f Freiheitsgraden gegeben als $f/2 k_B T$. Es gelten die Relationen

Glg. 3.14

$$\langle E \rangle = \frac{f}{2} k_B T, \quad \bar{U} = N_A \langle E \rangle = \frac{f}{2} RT, \quad \bar{c}_v = \frac{d\bar{U}}{dT} = \frac{f}{2} R$$

Es sei erneut betont, dass ein Freiheitsgrad ein quadratischer Beitrag zur Energie-Funktion ist. Wenn das Potential kein Parabel-Potential ist, gilt auch der Gleichverteilungssatz nicht. Der Gleichverteilungssatz gilt z.B. nicht für die potentielle Energie der diffusen Doppelschicht an geladenen Oberflächen.

Wir betrachten jetzt ein Zwei-Körper-System, bei welchem das Potential nicht Parabel-förmig, sondern attraktiv und von der Form $-A/r$ ist. A ist hier ein Vorfaktor; r ist der Abstand zwischen den zwei Partikeln. Beispiele für diese Situationen sind das Coulomb-Potential zwischen gegensinnig geladenen Partikeln und die Gravitation. Anwendung von Glg. 3.1 auf das Potential ergibt

Glg. 3.15

$$\left\langle r \frac{\partial V}{\partial r} \right\rangle = \left\langle r \left(\frac{A}{r^2} \right) \right\rangle = \langle -V \rangle = k_B T$$

Das mittlere Potential ist also gegeben als $-k_B T$. Wir verknüpfen diese Relation mit der Relation für die kinetische Energie und finden

Glg. 3.16

$$\langle E_{kin} \rangle = -\frac{\langle V \rangle}{2}$$

Aufgabe: Überprüfen Sie, dass Glg. 3.16 vom Bohrschen Atom-Modell erfüllt wird. Ohne Beweis: Glg. 3.16 hat auch für das Planetensystem Gültigkeit.²⁰

Ohne Beweis geben wir an, dass Glg. 3.16 auf Vielteilchen-Systeme übertragbar ist. Insbesondere gilt sie für gravitierende Systeme (Sternhaufen, Galaxien, Gaswolken, Sterne,...). Dies führt dazu, dass die kinetische Energie von solchen System *steigt*, wenn ihre mittlere potentielle Energie sinkt. Wenn gravitativ gebundene Gaswolken Energie abstrahlen, werden sie heißer, nicht kälter.

Abschließend geben wir die Formel an, die sich ergibt, wenn eine Wand das System räumlich begrenzt und Kräfte auf das System ausübt. Die mittlere Kraft pro Fläche ist der Druck auf die Wand p . Es gilt

Glg. 3.17

$$pV = \frac{2}{3} \langle E_{kin} \rangle - \frac{1}{6} \sum_{m,n} \left\langle x_{mn} \frac{\partial V(|x_{mn}|)}{\partial x_{mn}} \right\rangle$$

Dies ist der Virialsatz.²¹ Der Beweis findet sich in Quelle 18, Kapitel 2.6.4.1. Für Gase ist der erste Term auf der rechten Seite identisch mit $Nk_B T$. Der zweite Term auf der rechten Seite heißt „Virial“. (Es gibt verschiedene Konventionen bezüglich des Vorfaktors.²²) Für nicht wechselwirkende Systeme (wie z.B. ideale Gase) ist das Virial null. Dann reproduziert Glg. 3.17 das ideale Gasgesetz. Für reale Gase ist das Virial ungleich null. Das Virial im Einzelnen auszuwerten ist alles andere als trivial. Man entwickelt im Rahmen der „Virial-Entwicklung“ das Virial nach der Anzahldichte N/V und gelangt so zu den „Virial-Koeffizienten“. Von besonderer Bedeutung ist der zweite Virialkoeffizient.

Merke

- Wenn für klassische Systeme die Hamilton-Funktion nur quadratische Beiträge hat (z.B. im Ort, in der Geschwindigkeit, oder in der Winkelgeschwindigkeit), heißen diese Beiträge „Freiheitsgrade“ f .

²⁰ Das nicht trivial, weil das Wasserstoff-Atom und das Planetensystem nicht einem thermodynamischen Gleichgewicht sind.

²¹ Auch Glg. 3.16 wird gelegentlich als Virialsatz bezeichnet.

²² Wikipedia bezeichnet als das Virial die Größe $-1/2 \sum \langle F_i \cdot r_i \rangle$. Dabei ist die Kraft F_i die Ableitung des Potentials nach dem Ort.

Wenn die Freiheitsgrade nicht aus quantenmechanischen Gründen eingefroren sind, ist die mittlere Energie des Moleküls (des Systems) gegen als $1/2 k_B T f$.

- Für gravitierende Systeme gilt $\langle E_{kin} \rangle = -\langle V \rangle / 2$ mit E_{kin} der kinetischen und V der potentiellen Energie.

4 Anhang: Beweis der Formel $S = -k_B \sum_j (p_j \ln p_j)$

Wir leiten im Folgenden eine Formel für die Entropie eines Zwei-Zustands-Systems her. Von insgesamt N Partikeln sollen N_1 Partikel im Zustand 1 und N_2 Partikel im Zustand 2 sein. Die Anzahl der Mikrozustände zu gegebenem N_1 folgt der Binomial-Verteilung:

$$\Omega = \frac{N!}{N_1! N_2!} = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} \quad \text{Glg. 4.1}$$

Wir benutzen für den Logarithmus der Fakultät die Stirling-Approximation. Es gilt:

$$\ln n! \approx n(\ln n - 1) \quad \text{Glg. 4.2}$$

Ausgehend von der Binomial-Verteilung findet man für die Entropie zu einem festen Wert von N_1 (zu unterscheiden von der Gesamt-Entropie) die Relation:

$$\begin{aligned} S(N_1) &= k_B \ln \Omega = k_B \ln \left(\frac{N!}{N_1! N_2!} \right) = k_B (\ln N! - \ln N_1! - \ln N_2!) \\ &= k_B (N(\ln N - 1) - N_1(\ln N_1 - 1) - N_2(\ln N_2 - 1)) \end{aligned} \quad \text{Glg. 4.3}$$

Wir klammern aus und rechnen um von N_1 auf $x_1 = N_1/N$

$$\begin{aligned} S(x_1) &= k_B N [(\ln N - 1) - x_1(\ln N_1 - 1) - x_2(\ln N_2 - 1)] \\ &= k_B N_A n [\ln N - 1 - x_1 \ln N_1 + x_1 - x_2 \ln N_2 + x_2] \\ &= nR [\ln N - x_1 \ln N_1 - x_2 \ln N_2] \end{aligned} \quad \text{Glg. 4.4}$$

Um letzten Schritt wurde benutzt, dass $x_2 + x_1 = 1$. Mit diesen Variablen ergibt sich

$$\begin{aligned} S(x_1) &= nR (\ln N - x_1 \ln N_1 - x_2 \ln N_2) \\ &= nR ((x_1 + x_2) \ln N - x_1 \ln N_1 - x_2 \ln N_2) \\ &= nR \left(-x_1 \ln \frac{N_1}{N} - x_2 \ln \frac{N_2}{N} \right) \\ &= -nR (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \end{aligned} \quad \text{Glg. 4.5}$$

Man liest oft auch die Formel

$$S = -Nk_B \sum_{i=1}^2 p_i \ln p_i$$

Dabei ist der Molenbruch in eine „Wahrscheinlichkeit“ umbenannt worden. Eine Randbemerkung: Die Mischungsentropie einer binären Mischung aus A und B ist $\Delta_{mix}S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$. Dies ist im Kern die gleiche Formel.

Überzeugen Sie sich, dass Glg. 4.6 sich auf die Boltzmann-Formel ($S = k_B \ln \Omega$) reduziert, wenn alle p_i gleich groß sind.²³

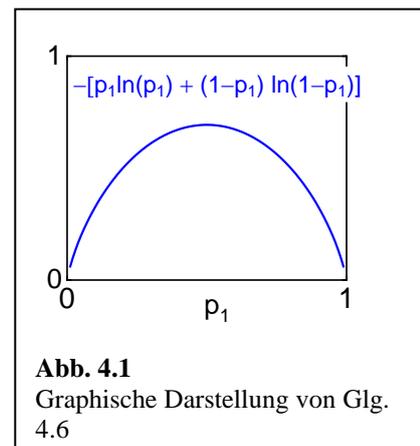
Der Glg. 4.6 liegt eine recht tiefliegende konzeptionelle Verschiebung zugrunde. Man fasst die Gesamt-Entropie auf als die Summe von $N = N_{AN}$ Einzel-Entropien, wobei die letzteren den Untersystemen zugeordnet sind und den Wert $-k_B(p_1 \ln p_1 + p_2 \ln p_2)$ haben. Falls das einzelne Objekt n Einstellmöglichkeiten hat (statt 2 Einstellmöglichkeiten), läuft die Summe in Glg. 4.6 nicht von 1 bis 2, sondern von 1 bis n . Die Mikrozustände des *Gesamt*-Ensembles sind alle gleichwahrscheinlich (solange sie mit den makroskopischen Randbedingungen verträglich sind). Die Zustände der Einzelobjekte sind *nicht* zwingend alle gleich wahrscheinlich.

5 Herleitung des Boltzmann-Faktors

Wir betrachten im Folgenden ein *kleines* System, dessen Energie-Zustände als deutlich separat erkennbar sind. Typisch wäre ein einzelnes Molekül. Das Molekül sei im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung. Wir errechnen im Folgenden den Quotienten zweier Wahrscheinlichkeiten p_1 und p_2 zu Zuständen mit den Energien ε_1 und $\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + \Delta\varepsilon$. Der Quotient dieser Wahrscheinlichkeiten wird gleich dem Quotienten der Anzahl der Mikrozustände von System *und* Umgebung Ω_{tot} sein, welche unter der Randbedingung errechneten werden, dass das System in Zustand 1 bzw. Zustand 2 ist. Es gilt grundsätzlich $\Omega_{tot} = \Omega_{sys} \cdot \Omega_{env}$, wobei die Indizes *sys* und *env* das System und die Umgebung bezeichnen. Nachdem das System gemäß Voraussetzung in dem einen, spezifizierten Zustand ist, gilt $\Omega_{sys} = 1$ und folglich $\Omega_{tot} = \Omega_{env}$.²⁴ Es folgt die Relation

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Omega_{env,2}}{\Omega_{env,1}}$$

Wir logarithmieren und erhalten



²³ Eine Randbemerkung: Ein 1-Spin-System mit völlig unbekanntem Zustand hat die Entropie $k_B T \ln(2)$. Um ein Bit zuverlässig zu schalten, verbrauchen moderne Informationsübertragungs-Systeme eine Energie von etwa einem femto-Joule (bei Raumtemperatur). Was wäre aus thermodynamischer Sicht die minimale Schalt-Energie, die nicht unterschritten werden kann?

²⁴ Man könnte einwenden, dass das System ein „mikroskopisches System“ mit 2 Zuständen sei und dass deshalb gelten müsse $\Omega_s = 2$. Hier zeigt sich die ganze Subtilität der Definition der Entropie. Wir können uns für die relativen Wahrscheinlichkeiten $p(1)$ und $p(2)$ nur interessieren, wenn wir sie auch messen können. Nach der Messung wissen wir, in welchem Zustand sich das System befindet. Deshalb ist $\Omega_s = 1$. Die Unterscheidung zwischen „makroskopischen“ Parametern (bekannten Parametern) und „mikroskopischen“ Parametern (unbekannten Parametern), die wir weiter oben gemacht haben, ist hier etwas unpräzise. Entscheidend ist, was der Experimentator weiß bzw. nicht weiß.

Glg. 5.2

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \ln \frac{\Omega_{env,2}}{\Omega_{env,1}} = \ln \Omega_{env,2} - \ln \Omega_{env,1}$$

Den Term $\ln(\Omega)$ ersetzen wir gemäß der Definition der Entropie durch S/k_B und erhalten

Glg. 5.3

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{1}{k_B} (S_{env,2} - S_{env,1})$$

Das System ist sehr viel kleiner als die Umgebung. Deshalb wird der Übertrag der Energie $\Delta\varepsilon$ vom System auf die Umgebung deren Entropie nur geringfügig ändern. Wir dürfen die Entropie in der Energie linearisieren ($S_2 \approx S_1 + dS/dU \Delta\varepsilon$) und erhalten

Glg. 5.4

$$\frac{1}{k_B} (S_{env,2} - S_{env,1}) \approx -\frac{1}{k_B} \frac{dS_{env}}{dU_{env}} \Delta\varepsilon = -\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}$$

Im zweiten Schritt wurde die Definition der Temperatur benutzt. Wir machen den Logarithmus rückgängig und erhalten die *Boltzmann-Formel*:

Glg. 5.5

$$\frac{p_2}{p_1} = \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right)$$