

# Statistische Mechanik

Diethelm Johannsmann, Institut für Physikalische Chemie, TUC

## Inhalt

1	Vorbemerkungen.....	1
1.1	Zum Inhalt dieser Vorlesung.....	1
1.2	Kurzer Recap der Gleichgewichts-Thermodynamik.....	1
1.3	Herleitung des Boltzmann-Faktors .....	2
2	Gleichgewichtseigenschaften und Zustandssumme .....	3
2.1	Zusammenhang zwischen Freier Energie und Zustandssumme.....	3
2.2	System-Zustandssumme und molekulare Zustandssumme.....	6
2.3	Ununterscheidbarkeit .....	6
2.4	Faktorisierung der Zustandssumme zu verschiedenen Anregungen .....	10
2.5	Die elektronische Zustandssumme.....	12
2.6	Zwei-Niveau-Systeme.....	12
2.7	Translations-Zustandssumme.....	14
2.8	Druck und Entropie des einatomigen idealen Gases.....	17
2.9	Zustandssumme der Rotation.....	18
2.10	Zustandssumme der Vibration .....	19
2.11	Beispiel: Die Wärmekapazität von gasförmigem CO <sub>2</sub> .....	21
2.12	Planck'sche Strahlungsformel, Bose-Einstein-Verteilung, Photonen- und Phononen-Gase .....	25
2.13	Die Fermi-Dirac-Verteilung.....	27
3	Klassischer Gleichverteilungssatz und klassischer Virialsatz.....	28

## 1 Vorbemerkungen

### 1.1 Zum Inhalt dieser Vorlesung

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 Relaxationen, 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.

### 1.2 Kurzer Recap der Gleichgewichts-Thermodynamik

Der folgende Abschnitt wiederholt in Spiegelstrichen einige Inhalte aus der Gleichgewichts-Thermodynamik. Eine detaillierte Darstellung findet sich im Skript zur PC I.

- 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 robust und „relevant“ sind).
- In vollständig abgeschlossenen 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 Mikrozustände zugeordnet. Es ist derjenige Makrozustand am wahrscheinlichsten, dem die meisten Mikrozustände zugeordnet sind. Dieser Makrozustand ist das „thermodynamische Gleichgewicht“.
- Wenn alle Mikrozustände gleich wahrscheinlich sind, ist die Entropie ist definiert als  $S_s = k_B \ln \Omega_s$  mit  $\Omega_s$  der Anzahl der Mikrozustände, die dem Makrozustand  $s$  zugeordnet sind. Man könnte auch schreiben  $S_s = -k_B \ln p_s$  mit  $p_s = 1/\Omega_s$  der Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Mikrozustandes (letztere für alle Mikrozustände gleich groß)
- Falls die Mikrozustände nicht alle gleich wahrscheinlich sind, ist die Entropie ist definiert als  $S_s = -k_B \langle \ln p_s \rangle = -k_B \sum_i p_{s,i} \ln p_{s,i}$  mit  $p_{s,i}$  der Wahrscheinlichkeit von Mikrozustand  $i$ .
- 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 (für ein „kanonisches Ensemble“, auch „NVT-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  $\varepsilon_i$  dessen Energie.
- Vollständig abgeschlossene System maximieren im thermodynamischen Gleichgewicht ihre Entropie. Das kanonische Ensemble minimiert seine Freie Energie,  $A = U - TS$ .

### 1.3 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. Für ein einzelnes Molekül stellt sich dieses thermische Gleichgewicht stets schnell ein. Wir errechnen im Folgenden den Quotienten zweier Wahrscheinlichkeiten  $p(1)$  und  $p(2)$ , welche zu Zuständen mit den Energien  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + \Delta\varepsilon$  gehören. Der Quotient dieser Wahrscheinlichkeiten wird gleich dem Quotienten der Anzahl der Mikrozustände von System *und* Umgebung  $\Omega_{tot}$  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 aber das System gemäß Voraussetzung in dem einen, spezifizierten Zustand ist, gilt  $\Omega_{sys} = 1$  und folglich  $\Omega_{tot} = \Omega_{env}$ . Es folgt die Relation

Glg. 1.3.1

$$\frac{p(2)}{p(1)} = \frac{\Omega_{env}(2)}{\Omega_{env}(1)}$$

Wir logarithmieren und erhalten

Glg. 1.3.2

$$\ln \frac{p(2)}{p(1)} = \ln \frac{\Omega_{env}(2)}{\Omega_{env}(1)} = \ln \Omega_{env}(2) - \ln \Omega_{env}(1) = \frac{1}{k_B} \Delta S$$

Der Term  $\ln(\Omega)$  wurde durch die Entropie ersetzt. 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 approximieren

Glg. 1.3.3

$$\Delta S_{env} \approx \frac{\Delta S_{env}}{\Delta U_{env}} \Delta U_{env} = \frac{1}{T} (-\Delta\varepsilon)$$

Im zweiten Schritt wurde die Definition der Temperatur und weiterhin die Relation  $\Delta U = -\Delta\varepsilon$  benutzt. Wir machen den Logarithmus rückgängig und erhalten den Boltzmann-Faktor:

Glg. 1.3.4

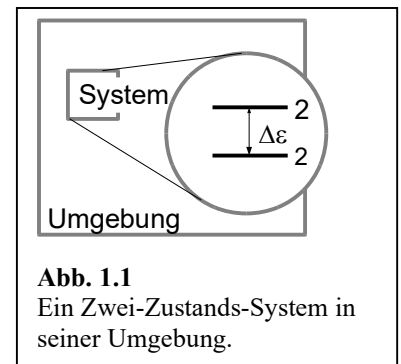
$$\frac{p(2)}{p(1)} = \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right)$$

Um von zwei relativen Wahrscheinlichkeiten zu einer absoluten Wahrscheinlichkeitsverteilung zu gelangen, muss man auf die Summe aller Boltzmann-Faktoren normieren:

$$p(i) = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)}{\sum_{\text{Zustände } j} \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{k_B T}\right)}$$

Dies ist die Boltzmann-Verteilung

Glg. 1.3.5



**Abb. 1.1**  
Ein Zwei-Zustands-System in seiner Umgebung.

## 2 Gleichgewichtseigenschaften und Zustandssumme

### 2.1 Zusammenhang zwischen Freier Energie und Zustandssumme

Wir stellen um Folgenden das kanonische Ensemble (das NVT-Ensemble) in den Mittelpunkt der Diskussion. Die „kanonischen Variablen“ in diesem System sind, wie der Name sagt, die Teilchenzahl  $N$ , das Volumen  $V$  und die Temperatur  $T$ . Es soll ein Vorverständnis bestehen, dass z.B.  $dA/dT$  synonym ist mit  $(dA/dT)_{N,V}$ . Wenn  $V$  konstant ist, bleibt die Volumenänderungsarbeit außen vor. Dies ist für kondensierte Materie sinnvoll, denn dort ist das Volumen weitgehend konstant. Andererseits wird in Abschnitt 2.11 ausführlich die Wärmekapazität von gasförmigem  $\text{CO}_2$  behandelt. Das muss dann  $c_V$  sein (statt  $c_p$ , welches leichter zu messen ist), weil in  $c_p$  die Volumenänderungsarbeit bei Ausdehnung eingehen würde.

Das NVT-Ensemble steht in einem thermischen Gleichgewicht (nicht aber in einem hydrostatischen Gleichgewicht) mit einer Umgebung. Die Temperatur ist von der Umgebung vorgegeben. Das kanonische 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

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{d}{dT}(A + TS)$$

Glg. 2.1.1

$U$  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

$$S = -\frac{dA}{dT}$$

Glg. 2.1.2

Damit ergibt sich für  $C_V$

$$C_V = \frac{d}{dT}\left(A - T \frac{dA}{dT}\right)$$

Glg. 2.1.3

Nachdem die Freie Energie eine so zentrale Rolle spielt, wünscht man sich einen Weg, die Freie Energie eines kanonischen Ensembles<sup>1</sup> 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. 2.1.4

Es wurde für die Energien ein großes  $E_i$  geschrieben, weil dies Energien von Makrosystemen sein sollen, zu unterscheiden von den Energien von Molekülen, die Abschnitt 1.3 als  $\varepsilon_i$  geschrieben wurden.

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 – immer bezogen auf den Grundzustand (!). Nachdem ein makroskopisches System betrachtet wird, ist die Anzahl der Zustände sehr groß und man wird versuchen, diese Summe in kleinere Beiträge zu zerlegen.

Glg. 2.1.4 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.

---

<sup>1</sup> Das kanonische Ensemble befindet sich im thermischen Gleichgewicht mit einer Umgebung. Die Temperatur wird von der Umgebung vorgegeben.

Bevor wir Glg. 2.1.4 beweisen, formulieren wir die Zustandssumme um zu

$$Q = \sum_{\text{Zustände}} \exp(-\beta E_i) \quad \text{Glg. 2.1.5}$$

Die Größe  $\beta$  ist definiert als

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad \text{Glg. 2.1.6}$$

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

Nun zum Beweis von Glg. 2.1.4: Für die Entropie ergibt sich

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_{\text{Zustände}} p_i \ln p_i = -k_B \sum_{\text{Zustände}} p_i \ln \frac{\exp(-\beta E_i)}{Q} \\ &= -k_B \sum_{\text{Zustände}} p_i (-\beta E_i - \ln Q) = \beta k_B \sum_{\text{Zustände}} p_i E_i + k_B \ln Q \left( \sum_{\text{Zustände}} p_i \right) \\ &= \frac{U}{T} + k_B \ln Q \end{aligned} \quad \text{Glg. 2.1.7}$$

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

$$A = U - TS = U - T \left( \frac{U}{T} + k_B \ln Q \right) = -k_B T \ln Q \quad \text{Glg. 2.1.8}$$

Wir beweisen am Rand den Zusammenhang zwischen Zustandssumme und Innerer Energie, gegeben als<sup>2</sup>

$$U = - \frac{d \ln Q}{d\beta} \quad \text{Glg. 2.1.9}$$

Das sieht man so ein:

$$\begin{aligned} U = \langle E \rangle_{th} &= \frac{\sum E_i \exp(-\beta E_i)}{\sum \exp(-\beta E_i)} = \frac{1}{Q} \left( \sum -\frac{\partial}{\partial \beta} \exp(-\beta E_i) \right) \\ &= \frac{1}{Q} \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum \exp(-\beta E_i) \right) = \frac{1}{Q} \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} Q \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q \end{aligned} \quad \text{Glg. 2.1.10}$$

<sup>2</sup> In Abschnitt 2.8 wird  $c_V$  nicht über Glg. 2.1.3, sondern direkt über Glg. 2.1.10 errechnet.

$\langle \dots \rangle_{th}$  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 Gleichgewichts-Eigenschaften errechnen.

2.2 System-Zustandssumme und molekulare 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.

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

Glg. 2.2.1

$$\begin{aligned}
 Q &= \sum_{\substack{\text{System} \\ \text{Zustände, } i}} \exp(-\beta E_i) = \sum_{\substack{\text{System-} \\ \text{Zustände, } i}} \exp\left(-\beta \sum_{\text{Partikel } j} \epsilon_{ij}\right) = \sum_{\substack{\text{System-} \\ \text{Zustände, } i}} \prod_{\text{Partikel } j} \exp(-\beta \epsilon_{ij}) \\
 &= \prod_{\text{Partikel } j} \sum_{\substack{\text{Partikel-} \\ \text{Zustände } k}} \exp(-\beta \epsilon_{kj}) = \prod_{\text{Partikel } j} \sum_{\substack{\text{Partikel } j \\ \text{Zustände } k}} q_j = q^N
 \end{aligned}$$

$q$  ist die *molekulare Zustandssumme*. In Glg. 2.2.1 wurde benutzt, dass

- die Exponentialfunktion einer Summe gleich dem Produkt der Exponentialfunktionen einzeln ist
- gemäß Distributivgesetz die Summe von Produkten gleich dem Produkt der Summen ist
- die molekulare Zustandssummen  $q$  für alle Partikel gleich groß ist.

2.3 Ununterscheidbarkeit

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

Glg. 2.3.1

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

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  $N!$  teilen, 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,<sup>3</sup> wenn man zwei Gasräume mit identischem Inhalt vereinigen würde.<sup>4</sup> 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

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

Glg. 2.3.2

Wir begründen diese Formel (vereinfachend) mit dem sogenannten „Gittergas“. Im Gittergas stehen jedem der  $N_1$  Moleküle  $N_1$  Plätze zur Verfügung (genauso für  $N_2$ ). Mehrfach-Besetzung ist im Gittergas möglich. Ohne den Faktor  $N!$  im Nenner errechnet sich die Mischungsentropie wie folgt:

Glg. 2.3.3

$$\begin{aligned} S_{\text{ini}} &= -\frac{dA}{dT} = -\frac{d(A_1 + A_2)}{dT} = k_B \frac{d(T(\ln Q_1 + \ln Q_2))}{dT} \\ &= k_B (\ln Q_1 + \ln Q_2) = k_B (\ln(N_1^{N_1}) + \ln(N_2^{N_2})) = k_B (N_1 \ln(N_1) + N_2 \ln(N_2)) \\ S_{\text{fin}} &= k_B (N_1 \ln(N_1 + N_2) + N_2 \ln(N_1 + N_2)) \\ \Delta_{\text{mix}} S &= -k_B \left( N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right) \end{aligned}$$

In der zweiten Relation wurde benutzt, dass den Gas-Molekülen der ganze Raum (mit  $N_1 + N_2$  Plätzen) zur Verfügung steht.<sup>5</sup> Mit  $N_1/(N_1+N_2) = x_1$  und weiterhin  $R = N_A k_B$  sowie  $n = N/N_A$  ist das die Formel für die Mischungsentropie (Glg. 2.3.2).

Das Problem: Diese Formel sollte auch gelten, wenn 1 und 2 identische Teilchen sind. Bildlich gesprochen: Wo die Elbe in die Nordsee fließt, kann man eine Osmose-Kraftwerk bauen. Dazu nutzt man eine Membran, die Wasser permeieren lässt, Salz jedoch nicht. Man dann aus dem Gewinn an Mischungsentropie Arbeit abzweigen, indem man einen osmotischen Druck aufbaut und mit diesem eine Maschine treibt. Wenn aber zwei Süßwasserflüsse zusammenkommen, geht das nicht, denn die Membran müsste selektive permeabel für das Wasser aus einem der beiden Flüsse sein. (Hier wurde das Argument auf eine Flüssigkeit angewandt, nicht auf ein Gas. Das macht für dies Argument keinen Unterschied.)

Dies Problem (das „Gibbs-Paradoxon“) hat Gibbs erkannt. Wenn man schreibt  $Q = q^N/N!$  ist das Problem geheilt.

<sup>3</sup> Der Faktor  $N!$  tritt auch in der Entropie auf, nicht nur in der Zustandssumme. Siehe dazu Glg. 2.8.6.

<sup>4</sup> [en.wikipedia.org/wiki/Gibbs\\_paradox](http://en.wikipedia.org/wiki/Gibbs_paradox)

<sup>5</sup> In der chemischen Thermodynamik ist die Entropie des Gases proportional zu  $\ln V$ . Das Volumen tritt hier an die Stelle der Anzahl der Gitterplätze.

$$\begin{aligned}
S_{\text{ini}} &= k_B (\ln Q_1 + \ln Q_2) = k_B \left( \ln \left( \frac{N_1^{N_1}}{N_1!} \right) + \ln \left( \frac{N_2^{N_2}}{N_2!} \right) \right) \\
&= k_B (\ln(N_1^{N_1}) - \ln N_1! + \ln(N_2^{N_2}) - \ln N_2!) \\
&= k_B (N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2 - (N_1(\ln N_1 - 1)) - (N_2(\ln N_2 - 1))) = k_B (N_1 + N_2) \\
S_{\text{fin}} &= k_B \ln \left( \frac{(N_1 + N_2)^{(N_1 + N_2)}}{(N_1 + N_2)!} \right) \\
&= k_B ((N_1 + N_2) \ln(N_1 + N_2) - ((N_1 + N_2)(\ln(N_1 + N_2) - 1))) = k_B (N_1 + N_2)
\end{aligned}$$

Die Mischungsentropie ( $S_{\text{fin}} - S_{\text{ini}}$ ) ist Null. Lassen Sie sich nicht von der Einfachheit der Formel verwirren. Das Gittergas, das wir hier bemüht haben, ist gut genug für das Gibbs-Paradoxon. Ansonsten ist die Entropie des Gases natürlich nicht  $k_B N_{\text{tot}}$ .

Es sei nochmals betont, dass die Formel  $Q = q^N/N!$  nur dann anwendbar ist, wenn die Wechselwirkungs-Energien 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.

In einer älteren Auflage des Lehrbuchs von Atkins fanden sich die folgenden beiden Formeln:

$$\begin{aligned}
Q &= \frac{q^N}{N!} && \text{für Gase} \\
Q &= q^N && \text{für Kristalle}
\end{aligned}$$

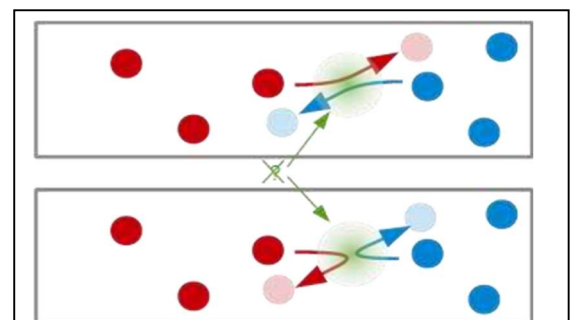
Die obere Formel haben wir gerade besprochen. Die untere Formel sollte für Kristalle gelten. Die Aussage sollte sein, dass man bei Kristallen die Atome anhand ihrer Positionen benennen kann und die Atome deshalb unterscheidbar seien. Der Term  $N!$  in Nenner sollte deshalb entfallen.

Die untere Formel ist im Zähler falsch und im Nenner irreführend. Zunächst zum Zähler: Glg. 2.3.1 hatte zur Voraussetzung, dass die Energie des Systems sich additiv aus den Energien der Partikel zusammensetzt. Genau das ist aber in kondensierter Materie nicht so, denn es gibt ja die Wechselwirkungs-Energien. Noch offensichtlicher wird die Fehlerhaftigkeit, wenn man nicht von den Energien (von Partikeln oder System), sondern von den Wahrscheinlichkeiten (den Boltzmann-Wahrscheinlichkeiten, wieder von Partikeln oder System) ausgeht. Wir holen etwas aus. Seien gegeben zwei Personen, die eine Klausur schreiben. Sei statistisch gesehen die Wahrscheinlichkeit für die Note 1 gleich 10%. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, dass beide Personen die Note 1 erhalten? Diese Wahrscheinlichkeit ist 1%, *wenn* die Noten der beiden Personen unkorreliert sind. Dann ist sie das Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten. Falls aber, z.B. die Personen stets nebeneinander sitzen und voneinander abschreiben, ist sie höher. (Sie ist auch dann höher, wenn die beiden befreundet sind und zusammen pauken. Eine Korrelation kann viele Ursachen haben.)

Für korrelierte Ereignisse faktorisieren die Wahrscheinlichkeiten nicht. Es gibt mehrere Definitionen der Korrelation. Der Satz oben ist eine von Ihnen. Starke Wechselwirkungen – so wie zwischen benachbarten Atomen im Kristallgitter – haben starke Korrelationen zur Folge. Die Wahrscheinlichkeiten faktorisieren nicht, und deshalb faktorisiert auch die Zustandssumme nicht. Als Atkins schrieb  $Q = q^N$  für Kristalle, ignorierte er die Wechselwirkungen und die Korrelationen. Dies war ein Black-out (der in den folgenden Auflagen korrigiert wurde<sup>6</sup>). Die Konsequenzen dieser Korrelationen sind übrigens nicht dramatisch kompliziert. Etwas verkürzt, sind es die Schallwellen (auch „Phononen“). Dies sind kollektive Anregungen, die man zwar nicht einem einzelnen Molekül zuschreiben kann, aber die gleichwohl einer Behandlung mit der Statistischen Thermodynamik zugänglich sind. Es gibt ein „phononisches Zustandsintegral“ und von diesem Integral kommt man zu dem Beitrag der Phononen zur spezifischer Wärme  $C_V$ . Bei tiefen Temperaturen greift das Debye-Modell. Gemäß dem Debye-Modell skaliert  $C_V$  bei tiefen Temperaturen wie  $T^3$  (siehe auch Abschnitt 2.12).

Nun zum Nenner in Glg. 2.3.5 unten. Atkins sagt, die Atome auf dem Kristallgitter hätten eine Adresse und seien deshalb unterscheidbar. Zunächst ist die Frage nicht praktisch relevant, weil man Kristalle nicht in Osmosekraftwerken verwenden kann (siehe die Diskussion im Umfeld von Glg. 2.3.4). Die Frage kann aber gleichwohl unter Umständen beantwortet werden, weil Ununterscheidbarkeit in der Quantenmechanik bei tiefen Temperaturen spezielle Konsequenzen hat.

Zunächst zum Gas: Betrachte einen leeren Raum, in den von links und rechts Atome einströmen. Diese Atome könnte man benennen nach der Tür, durch die sie in das Volumen eingeströmt sind („links“ bzw. „rechts“). Trotzdem gehen diese Namen nach dem ersten Stoß fast immer verloren (Abb. 2.1). Wenn ein Stoß unbeobachtet verläuft, sind die beiden Szenarien aus Abb. 2.1 im Nachhinein nicht mehr zu unterscheiden. Die Frage, welche Variante des Stoßes stattgefunden habe ist dann nicht beantwortbar in quantenmechanischen Sinn. Die Frage ist nicht sinnvoll. Die Teilchen haben auf einer ganz fundamentalen Ebene ihre Namen verloren. Man könnte aber – zumindest grundsätzlich – den Verlauf des Stoßes durch eine Vielzahl von Messprozessen verfolgen. Diese vielen Messprozesse würden eine gewisse Zufälligkeit in dem Stoßergebnis herbeiführen. Aber: Wenn man es so machen würde (nicht ganz einfach), würden die Partikel ihre Namen nicht verlieren. Kann man das experimentell testen? Es kann sein, dass bei tiefen Temperaturen ununterscheidbare Teilchen mit ganzzahligem Spin sich alle in ein und demselben Quantenzustand versammeln. So etwas kennt man von der Supraleitung und der Suprafluidität. Bei Gasen führt dieses Szenario den Namen „Bose-Einstein-Kondensation“. Die Bose-Einstein-Kondensation beweist – für tiefe Temperaturen – die Ununterscheidbarkeit.



**Abb. 2.1**  
Die Unterscheidbarkeit von Molekülen im Gas geht bei Stoßprozessen verloren. Die Frage, ob der Stoß gemäß dem oberen oder dem unteren Diagramm stattgefunden habe, kann niemals beantwortet werden. Wenn man zu Beginn alle Partikel links „rot“ nennt und alle Partikel rechts „blau“ nennt, dann ist gleichwohl die Farbe der Partikel nach den Stößen unbestimmt (blass gezeichnet).

Auch die Atome im Kristall stoßen häufig miteinander. Quantenmechanisch betrachtet, können sie dabei die Positionen tauschen, wobei nicht immer klar ist, ob sie es getan haben (dieselbe quantenmechanische Unbestimmtheit wie im Gas). Nun ist es aber so, dass nicht jede „Messung“ in der Quantenmechanik von einer Person durchgeführt werden muss. Jede Wechselwirkung, welche die

<sup>6</sup> Die Glg. 2.3.5 unten findet sich auch im Wedler. Von Wedler gibt es keine Neuauflagen. Sonst wäre sie wohl ebenfalls korrigiert worden. Auch Wedler sagt an dieser Stelle, dass das eine Vereinfachung sei. Ihm war wohl klar, dass was faul war.

quantenmechanischen Phasen hinreichend durcheinander wirbelt, hat einen ähnlichen Effekt. In Kristallen sind die Streuungen der Phononen an den Atomen solche Wechselwirkungen. Ja... bei hinreichend großer Temperatur behalten die Atome im Kristall ihre „Adresse“ und sind deshalb unterscheidbar. Aber nur bei hohen Temperaturen. Bei tiefen Temperaturen werden die Phononen seltener und seltener. Bei ganz tiefen Temperaturen können sich schließlich die Atome (bisweilen) alle in ein und demselben Quantenzustand versammeln, so wie das im Gas auch geschieht. Diese Objekte heißen „Supersolids“.<sup>7</sup> Für Einzelheiten sei auf Wikipedia verwiesen. Für Supersolids kann das Abgleiten von Gitterebenen aneinander widerstandsfrei erfolgen (ähnlich wie bei der Suprafluidität das Fließen widerstandsfrei ist). Deshalb: Bei ganz tiefen Temperaturen ist der untere Teil von Glg. 2.3.5 auch im Nenner nicht korrekt. Es fehlt dann dort das  $N!$ .

Die Frage nach den Supersolids darf als etwas speziell gelten. Aber dass für zwei Ketten von korrelierte Zufallszahlen die kombinierten Wahrscheinlichkeiten nicht die Produkte der Einzelwahrscheinlichkeiten sind (hier: dass  $Q \neq q^N$ ), sollte man sich merken.

#### 2.4 Faktorisierung der Zustandssumme zu verschiedenen Anregungen

Bisweilen kann man Anregungs-Zustände mit *Gruppen von Indizes*  $\{i,j,k,\dots\}$  benennen, so dass die verschiedenen Indizes verschiedene Arten der Anregung bezeichnen. Das funktioniert immer dann, wenn die zugehörigen Energien jeweils nur von der betreffenden einen Anregung abhängen. Betrachte zur 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.<sup>8</sup> 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-Termschema<sup>9</sup> 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  $q$  gegeben als

<sup>7</sup> Supersolids sind selten und sie wurden experimentell erst nach dem Jahr 2000 nachgewiesen (bei  $^4\text{He}$ ).

<sup>8</sup> 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.

<sup>9</sup> Das Translations-Termschema ist das Termschema des Teilchens im Kasten mit einer großen Kastenlänge  $L$ , siehe Abschnitt 2.4.

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

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

Die Teil-Zustandssumme schreibt man meistens als

$$q_\alpha = \sum_i \exp(-\beta\varepsilon_{i,\alpha})$$

Der Index  $i$  läuft dann über alle Molekül-Zustände (egal welcher Art die Anregung ist).  $\alpha$  steht vor trans, rot oder vib. Nochmals: Die  $\varepsilon_{i,\alpha}$  sind die Energien relativ zum Grundzustand. Man findet bisweilen auch die Formel

$$q_\alpha = \sum_j g_j \exp(-\beta\varepsilon_{j,\alpha})$$

Dann läuft der Index  $j$  über die Energie-Eigenwerte (nicht über die Zustände). Deshalb muss vor dem Boltzmann-Faktor die Entartung  $g_j$  anmultipliziert werden.

Für die Teil-Zustandssummen (translatorisch, rotatorisch und vibratorisch) 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 (z.B. Phononen)
- die Zustandssumme von Elektronen in Metallen und Halbleitern, wo sie der Bändertheorie unterliegen. (Wir streifen Metalle kurz, wenn wir ihre Wärmekapazität besprechen, Abb. 2.8.)
- Spins und die Zustandssummen von magnetischen Systemen
- die Zustandssumme in kondensierter Materie nahe an Phasenübergängen zweiter Ordnung.

Es soll nochmals betont werden, dass auch bei diesen letzteren Problemen der „kanonische Formalismus“<sup>10</sup> ausgerollt wird, zumindest im Prinzip.

### Merke

- Für wechselwirkungsfreie, ununterscheidbare Teilchen (in Gasen) kann man die System-Zustandssumme  $Q$  auf die molekulare Zustandssumme  $q$  zurückführen, indem man schreibt  $Q = q^N/N!$ .

<sup>10</sup> Die „kanonische“ Schrittfolge ist:

- Berechne das Termschema
- Bilde die Zustandssumme oder das Zustandsintegral
- Berechne die Freie Energie als  $-k_B T \ln Q$
- Berechne die gesuchte Gleichgewichts-Größe als eine (erste oder auch zweite) Ableitung eines der thermodynamischen Potentiale nach anderen Systemparametern.

- Wenn die Gesamt-Energie eine Summe von Energien ist, welche nicht wechselseitig voneinander abhängen, faktorisiert die Zustandssumme.

## 2.5 Die elektronische Zustandssumme

Wir interessieren uns im Folgenden für Moleküle mit einem nicht-entarteten Grundzustand. Wenn man vom Kernspin absieht, ist dies eine 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  $\epsilon_1 - \epsilon_0 \gg k_B T$ ). Dann ist die elektronische Zustandssumme gleich eins. Sie braucht nicht weiter betrachtet zu werden.<sup>11</sup>

Moleküle mit einem ungepaarten Elektron sind im Grundzustand 2-fach entartet. Dann ist die elektronische Zustandssumme gleich 2. 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 hinter einem konstanten Offset, sobald man den Logarithmus der Zustandssumme bildet (Glg. 2.1.4).

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

## 2.6 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

Glg. 2.6.1

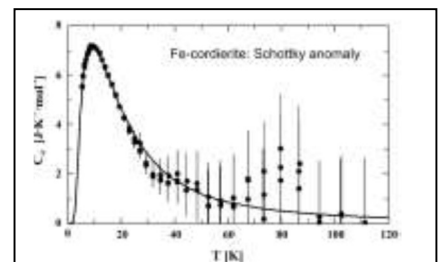
$$q = 1 + \exp(-\beta\epsilon)$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeiten der beiden Zustände sind

Glg. 2.6.2

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

Wir berechnen die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen als  $dU/dT$ . Seien die Partikel unabhängig voneinander. Gemäß Glg. 2.1.9 gilt für die Innere Energie die Formel



**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](http://www.quora.com/What-is-the-Schottky-anomaly)

<sup>11</sup> Die oft berichtete Ausnahme ist NO. Im NO Molekül kann der Spin des ungepaarten Elektrons parallel oder antiparallel zum Bahndrehimpuls des Elektrons (um die Molekülachse) ausgerichtet sein. Die Energie-Differenz entspricht  $123 \text{ cm}^{-1}$ . Bei Raumtemperatur ist  $k_B T / (hc) \approx 207 \text{ cm}^{-1}$ .

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

Die spezifische Wärmekapazität wird damit zu

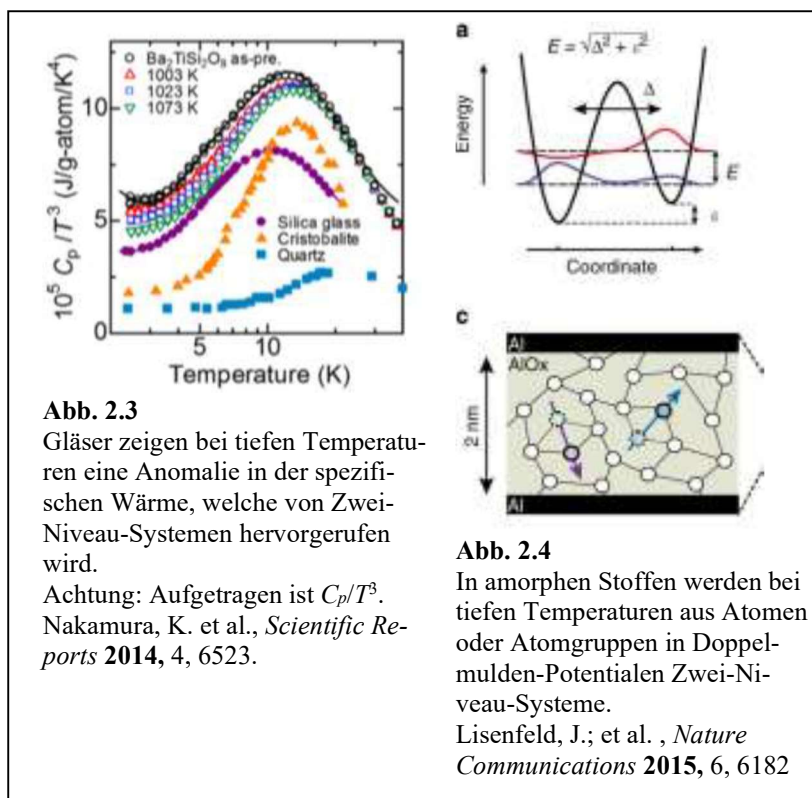
$$\begin{aligned}\bar{c}_V &= \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{1}{n} \frac{d\beta}{dT} \frac{dU}{d\beta} = N_A \frac{d\left(\frac{1}{k_B T}\right)}{dT} \frac{d}{d\beta} \left( \varepsilon \frac{1}{\exp(\beta\varepsilon) + 1} \right) \\ &= N_A \frac{d\left(\frac{1}{k_B T}\right)}{dT} \frac{d}{d\beta}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

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 zu einer Besetzungs-Inversion führen. Dabei würde die Entropie wieder sinken. Bei Besetzungs-Inversion ist die Temperatur (definiert über  $1/T = dS/dU$ ) formal negativ. Dies ist im thermischen Gleichgewicht mit einer Umgebung mit  $T > 0$  unmöglich.

Unter den Zwei-Niveau-Systemen sind die Spins mit ihren magnetischen Momenten. Im Kontext des Magnetismus führt dieses Maximum den Namen Schottky-Anomalie (Quelle 12, Abb. 2.2).

Eine verwandte Anomalie in der spezifischen Wärme findet man auch bei manchen sehr kalten Gläsern. Sie

entsteht, wenn für bestimmte Atome oder Atomgruppen sich zwei Potentialminima nahe bei einander befinden. Diese Atome oder Atomgruppen tunneln dann zwischen beiden Seiten hin und her, ähnlich wie das N-Atom im Ammoniak-Molekül und das Elektron im  $H_2^+$ -Ion. Seien die Wellenfunktionen in



<sup>12</sup> en.wikipedia.org/wiki/Schottky\_anomaly

den beiden Einzel-Mulden  $\phi_L$  und  $\phi_R$  genannt. Wie in anderen quantenmechanischen Doppelmulden-Systemen auch sind die Energie-Eigenzustände kohärente Überlagerungen von  $\phi_L$  und  $\phi_R$ . Die beiden Überlagerungen sind in etwa symmetrisch und in etwa antisymmetrisch, was zu einem Zwei-Niveau-System führt. Eine Illustration findet sich in Abb. 2.4. Quelle 13 behandelt die Angelegenheit vertieft. Die Situation ist insofern komplizierter als bei der Schottky-Anomalie, weil es eine Verteilung der Energie-Lücken zwischen den eher symmetrischen und den eher antisymmetrischen Superpositionen gibt. Außerdem sind die beiden Mulden in der Regel nicht gleich tief. In der Regel kommt es 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 2.12) zu einer horizontalen Linie. Die Anomalie äußert sich in einer Abweichung von dieser Linie.<sup>14</sup>

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 die Messprozesse sein, welche die kohärenten Überlagerungen von  $\phi_L$  und  $\phi_R$  stören.

Eine abschließende Randbemerkung: Die „qubits“, welche in den Quanten-Computern die zentrale Rolle spielen, sind Zwei-Niveau-Systeme. Die qubits werden zum Zwecke der Rechnung miteinander verschränkt. Von Verschränkung war oben nicht die Rede. Die einzelnen Zwei-Niveau-Systeme waren voneinander unabhängig.

## 2.7 Translations-Zustandssumme

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.<sup>15</sup> Die Energie-Eigenwerte des Teilchens mit Masse  $m$  in einem eindimensionalen Kasten der Länge  $L$  sind gegeben als

<sup>13</sup> [www.wmi.badw.de/teaching/LectureNotes/Physik4/Physik4\\_Kapitel12.pdf](http://www.wmi.badw.de/teaching/LectureNotes/Physik4/Physik4_Kapitel12.pdf), ab S. 461

<sup>14</sup> Bei etwas höheren Temperaturen gibt es eine weitere, für Gläser charakteristische Anomalie in der spezifischen Wärme (und in weiteren Antwort-Funktionen) mit dem Namen „Boson-Peak“. Auch hier handelt es sich um Reorganisationen in einer Energie-Landschaft mit mehreren Potential-Minima. Die Situation ist vielfältiger und komplizierter.

<sup>15</sup> Man kann Glg. 2.1.5 auch schreiben als  $Q = \text{tr}[\exp(-\beta\hat{H})]$ . Dazu fasst man den Hamilton-Operator als eine Matrix auf. Wenn man als Basis des Hilbert-Raums die Energie-Eigenfunktionen wählt, dann ist diese Matrix eine Diagonalmatrix mit den Energie-Eigenwerten auf der Diagonalen. Dann ist auch eine Matrix der Form  $\exp(-\beta\hat{H})$  schnell definiert. Es ist ebenfalls eine Diagonalmatrix mit den Werten  $\exp(-\beta E_i)$  auf der Diagonalen. (Wir wählen für dieses Argument  $E_0 = 0$ .) „tr“ in der Gleichung oben steht für „trace“, zu Deutsch „Spur“. Die Spur einer Matrix ist die Summe der Diagonal-Elemente. Die Gleichung oben ist dann äquivalent zu Glg. 2.1.5.

Man kann aber eine Matrix  $\exp(-\beta\hat{H})$  auch für eine andere Basis des Hilbert-Raums definieren. Die Definition des Matrix-Exponentials ist beschrieben in [https://en.wikipedia.org/wiki/Matrix\\_exponential](https://en.wikipedia.org/wiki/Matrix_exponential). Wenn  $\hat{H}$  keine Diagonalmatrix ist, ist es auch  $\exp(-\beta\hat{H})$  nicht. Das ändert an der Zustandssumme nichts, denn die Spur einer Matrix ist Koordinaten-invariant. Wenn man als Basis des Hilbert-Raum bestimmte Wellenpakete wählt (die Basis also an die physikalische Situation anpasst), ändert sich der Wert der Zustandssumme nicht.

Glg. 2.7.1

$$\varepsilon_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$$

Einsetzen von Glg. 2.7.1 in Glg. 2.4.2 ergibt

Glg. 2.7.2

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

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. 2.7.3

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

Im letzten Schritt wurde benutzt, dass das Integral der Gauß-Funktion über alle  $x$  von  $-\infty$  bis  $+\infty$  den Wert  $(2\pi)^{1/2} \sigma$  hat. Der Faktor  $1/2$  rührt daher, dass hier nur über positive Werte integriert wurde. Einsetzen von  $\sigma$  ergibt

Glg. 2.7.4

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

Im letzten Schritt wurde thermische Wellenlänge  $\Lambda$  eingeführt.  $\Lambda$  ist gegeben als

Glg. 2.7.5

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

$\Lambda$  hat eine anschauliche Interpretation, wenn die Wellenfunktionen aus nur wenigen Wellenzügen besteht (Abb. 2.5). Für eine solche Wellenfunktion entspricht die Ausdehnung des Wellenpakets in etwa der Wellenlänge,  $\lambda$ . Die Wellenlänge  $\lambda$  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. 2.7.6

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

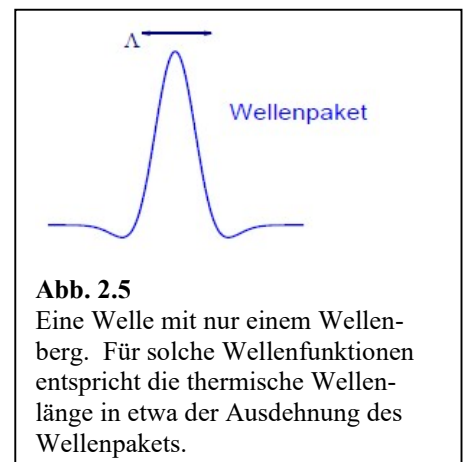
Eine ähnliche Relation ergibt sich, wenn man Glg. 2.7.5 nach der Temperatur umstellt:

Glg. 2.7.7

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

Der Vergleich von Glg. 2.7.6 und Glg. 2.7.7.28 zeigt, dass man sich für Wellenfunktionen wie in Abb. 2.5 dargestellt die thermische Wellenlänge als die Ausdehnung des Wellenpakets vorstellen darf.<sup>16</sup> Die Zustandssumme hat damit eine geometrische Interpretation. Sie ist in etwa die Anzahl solcher Wellenpakete, die in den Kasten hineinpassen würden, wenn man sie alle nebeneinander platzieren würde. Nochmals: Das Argument gilt nur für Wellenpakete mit etwa einem Wellenzug.

Zur Erweiterung auf drei Dimensionen benutzen wir, dass die Bewegungen entlang der drei Raumrichtungen unkorreliert sind. Dann faktoriisiert die Zustandssumme (vgl. Glg. 2.4.1). Es gilt



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

Glg. 2.7.8

$$q_{trans} = q_{trans,x} \cdot q_{trans,y} \cdot q_{trans,z} = \frac{L^3}{\Lambda^3} = \frac{V}{\Lambda^3}$$

Im Allgemeinen ist die thermische Wellenlänge kleiner als der mittlere Abstand zwischen den Partikeln. Nur bei sehr kleinen Temperaturen wird  $\Lambda$  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 viele 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 eines Einzel-Teilchens ist  $q_{trans} = V/\Lambda^3$  mit  $\Lambda$  der thermischen Wellenlänge.

<sup>16</sup> Achtung: Es handelt sich um das Wellenpaket der Schwerpunkts-Koordinate des Moleküls. Die Breite dieses Wellenpakets kann durchaus kleiner sein als das Molekül.

## 2.8 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. 2.3.1, sie auch [https://en.wikipedia.org/wiki/Gibbs\\_paradox](https://en.wikipedia.org/wiki/Gibbs_paradox)) gilt

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

Glg. 2.8.1

Der Druck des Gases folgt als

$$p = -\frac{dA}{dV} = k_B T \frac{d}{dV} \left( \ln \frac{(V / \Lambda^3)^N}{N!} \right) =$$

$$k_B T \frac{d}{dV} (N \ln V + 3N \ln \Lambda - \ln(N!)) = N k_B \frac{k_B T}{V} = \frac{nRT}{V}$$

Glg. 2.8.2

Dies ist das ideale Gasgesetz.

Die Entropie des idealen Gases errechnet sich als

$$S = -\frac{dA}{dT} = -\frac{\partial}{\partial T} \left( -k_B T \ln \frac{(V / \Lambda^3)^N}{N!} \right) = k_B \ln \frac{(V / \Lambda^3)^N}{N!} + k_B T \frac{d}{dT} \left( n \frac{(V / \Lambda^3)^N}{N!} \right)$$

$$= k_B N (\ln V - 3 \ln \Lambda) - k_B N \ln(N-1) - 3N k_B T \frac{d}{dT} \ln \Lambda$$

$$= k_B N \left( (\ln V - 3 \ln \Lambda) - \ln(N-1) - 3T \frac{d}{dT} \ln \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \right)$$

Glg. 2.8.3

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

$$3T \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} = 3T \frac{\partial}{\partial T} \left( \ln \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B}} - \ln \frac{1}{\sqrt{T}} \right)$$

$$= 3T \sqrt{T} \frac{(-T^{3/2})}{2} = -\frac{3}{2}$$

Glg. 2.8.4

Es folgt

$$\frac{S}{k_B N} = (\ln V - 3 \ln \Lambda) - \ln(N-1) + \frac{3}{2} = \ln \frac{V}{\Lambda^3 N} + \frac{5}{2}$$

Glg. 2.8.5

Nochmals das Ergebnis in kompakter Form:

$$\frac{S}{k_B N} = \ln \frac{V}{\Lambda^3 N} + \frac{5}{2}$$

Glg. 2.8.6

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

$$\begin{aligned} \frac{S}{k_B N} &= \ln V - 3 \ln \Lambda - \ln N + \frac{5}{2} \\ &= \ln V - 3 \ln \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} - (\ln N - 1) + \frac{3}{2} \\ &= \ln V + \ln \left( \sqrt{2 m k_B T} \right)^3 - \frac{1}{N} \ln N! - \ln \left( \frac{\hbar}{2} \right)^3 + \frac{3}{2} (1 + 9 \ln \pi) \end{aligned}$$

Glg. 2.8.7

Entropie quantifiziert 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.<sup>17</sup> Der dritte Term zieht von dieser Entropie das (nicht behebbar) Unwissen über die Identität der Partikel ab. Der letzte Term zieht von der Entropie das (nicht behebbar) Unwissen gemäß der Unschärfe-Relation ab. (Die Unschärfe-Relation besagt  $\Delta p \Delta x \geq \hbar/2$ .) Es treten in dieser Überlegung Zahlenfaktoren auf (alle im letzten Term aufgesammelt), die uns nicht bekümmern sollen.

Eine Randbemerkung: Die Logarithmen in Glg. 2.8.7 sollten stets beisammenbleiben. Ansonsten gibt es mit z.B. „ $\ln V$ “ ein Problem, weil das Argument des Logarithmus immer dimensionslos sein muss. So ist es in Glg. 2.8.6 und so muss es sein.<sup>18</sup>

## 2.9 Zustandssumme der Rotation

Für die Herleitung der Rotations-Zustandssumme ziehen wir uns auf zwei-atomige heteroatomare Moleküle zurück.<sup>19</sup> Für zwei-atomige Moleküle (genauer: für den starren linearen Rotator) sind die Energie-Eigenwerte der Rotation gegeben als

<sup>17</sup> Es gilt  $\langle E \rangle = \langle p^2 / (2m) \rangle = 1/2 k_B T$  mit  $\langle E \rangle$  der mittleren Energie. Damit wird  $\langle p^2 \rangle$  zu  $m k_B T$ .

<sup>18</sup> Man nutzt  $\ln V - 3 \ln \Lambda = \ln(V/\Lambda^3)$ . Auf der rechten Seite ist das Argument des  $\ln$  dimensionslos.

<sup>19</sup> Heteroatomar soll das Molekül sein, weil für gleiche Atome die Ununterscheidbarkeit u.U. einen Einfluss nimmt, siehe den Symmetriefaktor in Glg. 2.9.4.

Glg. 2.9.1

$$\varepsilon_J = hcBJ(J+1)$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cI}$$

$B$  ist die Rotationskonstante. Einsetzen von Glg. 2.9.1 in Glg. 2.4.3 führt zu

Glg. 2.9.2

$$q_{rot} = \sum_J (2J+1) \exp\left(-\frac{hcBJ(J+1)}{k_B T}\right)$$

Man beachte den Entartungsfaktor  $g_J = 2J + 1$ . Es wurde über Energie-Niveaus summiert (so wie in Glg. 2.4.2), nicht über Zustände (so wie in Glg. 2.4.2). Zu jedem Energie-Niveau mit Rotationsquantenzahl  $J$  gibt es  $2J+1$  entartete Zustände. Diese unterscheiden sich in der  $z$ -Komponente des Drehimpulses, aber nicht in der Energie (solange kein Magnetfeld anliegt). Auch für die Rotationszustände sind die Abstände zwischen den Termen klein gegen  $k_B T$ .<sup>20</sup> Zum Beispiel ist für das HCl-Molekül die Rotationskonstante  $B$  gegeben als  $10.59 \text{ cm}^{-1}$  (zu vergleichen mit  $k_B T/(hc) \approx 207.22 \text{ cm}^{-1}$  bei  $T = 298.15 \text{ K}$ ). Deshalb kann man in Glg. 2.9.2 von der Summe zum Integral übergehen:

Glg. 2.9.3

$$q_{rot} \approx \int (2J+1) \exp\left(-\frac{hcBJ(J+1)}{k_B T}\right) = \frac{1}{\beta hcB} = \frac{k_B T}{hcB}$$

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.

Glg. 2.9.4

$$q_{rot} = \frac{\pi}{\sigma} \sqrt{\frac{k_B T}{hcB_1}} \sqrt{\frac{k_B T}{hcB_2}} \sqrt{\frac{k_B T}{hcB_3}}$$

$B_1$ ,  $B_2$  und  $B_3$  sind die Rotationskonstanten, welche sich aus den Trägheitsmomenten für die Rotationen um die verschiedenen Hauptachsen ergeben. Der „Symmetriefaktor“  $\sigma$  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  $\text{N}_2$  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. 2.3.3). An dieser Stelle gehen die Kernspins über die Symmetrie in die Rotations-Zustandssumme ein.

### 2.10 Zustandssumme der Vibration

Wir starten vom Term-Schema des harmonischen Oszillators. Die Energie-Eigenwerte sind gegeben als

<sup>20</sup> Die eine Ausnahme ist das  $\text{H}_2$ -Molekül mit einer Rotationskonstante von  $B = 60.8 \text{ cm}^{-1}$ .

Glg. 2.10.1

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

$v$  ist die Schwingungsquantenzahl. Die Kreisfrequenz  $\omega$  errechnet sich – so wie in der klassischen Mechanik auch – aus der Federkonstante  $\kappa$  (bei Molekülen auch „Kraftkonstante“ genannt) und der reduzierten Masse  $\mu$ . Wir verwenden in den folgenden Gleichungen die Frequenz  $\nu$ . 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. 2.10.1 die Energie  $h\nu/2$ . Einsetzen in Glg. 2.4.2 ergibt

Glg. 2.10.2

$$q_{vib} = \sum_{v=0}^{\infty} \exp(-v\beta hv) = \sum_{v=0}^{\infty} \exp(-\beta hv)^v = \frac{1}{1 - \exp(-\beta hv)}$$

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

Glg. 2.10.3

$$\sum_{n=0}^{\infty} a^n = 1 + a + a^2 + a^3 + \dots$$

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

Glg. 2.10.4

$$\sum_{n=0}^{\infty} a^n = \frac{1}{1 - a}$$

Das sieht man wie folgt ein. Betrachte die Reihe:

Glg. 2.10.5

$$-a \sum_{n=0}^{\infty} a^n = -a - a^2 - a^3 + \dots$$

Die beiden Reihen aus Glg. 2.10.3 und Glg. 2.10.5 addieren wir. Dabei zeigt sich, dass sich für jeden Term außer der 1 in Glg. 2.10.3 ein korrespondierender Term in Glg. 2.10.5 mit gleicher Größe und umgekehrtem Vorzeichen findet, welcher ihn gerade kompensiert. Wegen  $|a| < 1$  konvergieren die Terme hoher Ordnung gegen die Null und die Summe der beiden Reihen ist folglich 1. Es gilt

Glg. 2.10.6

$$1 = \sum_{n=0}^{\infty} a^n - a \sum_{n=0}^{\infty} a^n = (1 - a) \sum_{n=0}^{\infty} a^n$$

Wir kürzen diese Gleichung durch  $(1-a)$  und beweisen so Glg. 2.10.4 (und damit auch Glg. 2.10.2).

Beachten Sie: Wir sind in dieser Herleitung an keiner Stelle von einer Summe zu einem Integral übergegangen. Es wurde nirgendwo 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 gewesen. Die in Schwingungen enthaltenen Energien sind weder viel größer als  $k_B T$  (wie dies bei den elektronischen Anregungen der Fall ist) noch viel kleiner als  $k_B T$  (wie dies bei Translation und Rotation der Fall ist). Die Schwingungen hat hier eine Sonderstellung. Es gibt keine realistischen Vereinfachungen, die eine detaillierte Betrachtung der Zustandssumme überflüssig machen würden. Dies wird bei der Berechnung der spezifischen Wärme von  $\text{CO}_2$  (allgemeiner: von mehratomigen Molekülen) eine Rolle spielen.

### 2.11 Beispiel: Die Wärmekapazität von gasförmigem $\text{CO}_2$

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. Die Ausdrucksweise oben „ohne Kenntnis der Zustandssumme“ meint, dass entweder die Zustandssumme trivial ist (elektronischen Anregung,  $q_{el} = 1$ ) oder dass der Gleichverteilungssatz die Anwendung der Zustandssumme unnötig macht.

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  $\text{CO}_2$  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 Schwingungs-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 CO<sub>2</sub>) ist zwei, weil die Drehung um die Symmetrie-Achse eine elektronische Anregung ist. Die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade von CO<sub>2</sub> ist 8, denn es gibt für jede der vier Schwingungsmoden (symmetrische und anti-symmetrische 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

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

Glg. 2.11.1

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

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

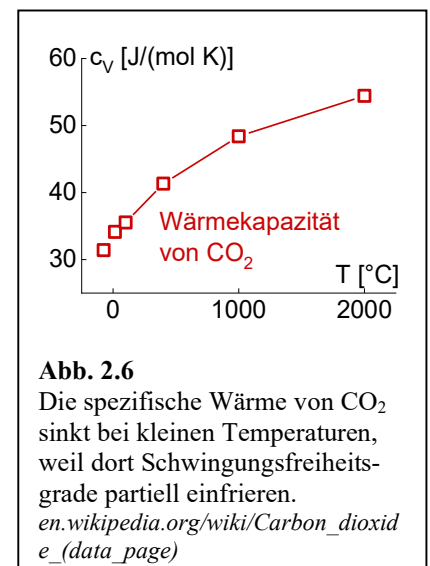
Glg. 2.11.2

$\bar{U}$  ist die Innere Energie pro Mol. Es gilt gemäß Glg. 2.1.9

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

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 Inneren Energie. Für den rotatorischen Anteil findet man



**Abb. 2.6**

Die spezifische Wärme von CO<sub>2</sub> sinkt bei kleinen Temperaturen, weil dort Schwingungsfreiheitsgrade partiell einfrieren.  
[en.wikipedia.org/wiki/Carbon\\_dioxide\\_\(data\\_page\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_dioxide_(data_page))

Glg. 2.11.3

Glg. 2.11.4

$$\begin{aligned}\bar{U}_{rot} &= -N_A \frac{d}{d\beta} \ln \frac{1}{\beta hcB} = -N_A \frac{d}{d\beta} \left( \ln \frac{1}{\beta} - \ln \frac{1}{hcB} \right) = -N_A \frac{d}{d\beta} \left( \ln \frac{1}{\beta} \right) \\ &= N_A \frac{d \ln \beta}{d\beta} = N_A \frac{1}{\beta} = N_A k_B T = RT\end{aligned}$$

In Übereinstimmung mit dem Gleichverteilungssatz (für zwei Freiheitsgrade) findet man für die spezifische Wärme

Glg. 2.11.5

$$c_{V,rot} = R$$

Der translatorische Anteil ergibt sich zu

Glg. 2.11.6

$$\begin{aligned}\bar{U}_{trans} &= -\frac{d}{d\beta} \ln \left( \frac{V}{\Lambda^3} \right)^{N_A} \frac{1}{N_A!} = -N_A \frac{d}{d\beta} \left( \ln V - \ln \left( \frac{h\sqrt{\beta}}{\sqrt{2\pi m}} \right)^3 - \ln N! \right) \\ &= -N_A \frac{d}{d\beta} (-\ln \beta^{3/2}) = N_A \frac{d}{d\beta} (\ln \beta^{3/2}) = \frac{3}{2} \frac{N_A}{\beta} = \frac{3}{2} RT\end{aligned}$$

Auch hier besteht Übereinstimmung mit dem Gleichverteilungssatz (für drei Freiheitsgrade).

Die Besonderheiten treten beim vibratorischen Anteil auf. Wir nehmen an, dass die verschiedenen Vibrationsmoden unabhängig voneinander seien. (Dies ist nicht strikt korrekt.) Dann errechnet sich die in den Schwingungen enthaltene Innere Energie als

Glg. 2.11.7

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

Die Indizes *ss*, *as* und *b* benennen die verschiedenen Moden.<sup>21</sup> Wir setzen die Zustandssummen ein und berechnen  $c_V$ :

Glg. 2.11.8

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

<sup>21</sup> symmetrische und antisymmetrische Streckerschwingung sowie 2 Biegeschwingungen

Wir führen die Differentiation aus und gelangen zu<sup>22</sup>

Glg. 2.11.9

$$c_{V,vib} = \frac{R}{(k_B T)^2} \frac{d^2}{d\beta^2} \sum_{\text{Moden}} \ln \frac{1}{1 - \exp(-\beta h c \tilde{\nu}_i)}$$

$$= R \sum_{\text{Moden}} \left( \frac{h c \tilde{\nu}_i}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\beta h c \tilde{\nu}_i)}{(\exp(\beta h c \tilde{\nu}_i) - 1)^2}$$

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

Glg. 2.11.10

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

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

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

$$C_{V,tot} = \left( \frac{3}{2} + \frac{2}{2} + 0.046 + 0.00108 + 0.852 \right) R = 3.4 R = 28.262 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

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

- Bei der Berechnung der Vibrations-Zustandssumme wurde vom harmonischen Oszillator ausgegangen. Die Energieniveaus des anharmonischen Oszillators liegen etwas tiefer. Dann steigt die Zustandssumme. In der Folge steigt die Wärmekapazität.
- 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 größeren 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 langwierig aber bleibt in dem Rahmen, der hier besprochen wurde. 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 gasförmigem CO<sub>2</sub> zum Erfolg.

<sup>22</sup> Die Differentiation kann man von Hand ausführen. Mathematica führt schneller zum Ziel.

- Die quantenmechanische 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 (wie 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.

## 2.12 Planck'sche Strahlungsformel, Bose-Einstein-Verteilung, Photonen- und Phononen-Gase

Bei der Herleitung des Boltzmann-Faktors (Abschnitt 5) wird angenommen, dass das betreffende System in einem der beiden Zustände mit Energie-Unterschied  $\Delta\varepsilon$  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.<sup>23</sup> 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  $E = sh\nu$  mit  $s$  der Besetzungszahl der betreffenden Mode. Die Wahrscheinlichkeit für eine Besetzungszahl  $p(s)$  ist

Glg. 2.12.1

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

Im letzten Schritt wurde der Grenzwert der geometrischen Reihe benutzt (vgl. Glg. 2.10.4). Die mittlere Besetzungszahl ist

Glg. 2.12.2

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

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

<sup>23</sup> 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.

Glg. 2.12.3

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

Damit wird aus Glg. 2.12.2 die Relation

Glg. 2.12.4

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

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

Zwischen der mittleren Besetzungszahl aus Glg. 2.12.4 und der Planck-Verteilung stehen vier weitere Schritte:

- Glg. 2.12.4 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  $d\nu$  tritt ein Faktor  $1/c$  hinzu.
- Weil es zwei Polarisationen gibt, tritt ein Faktor 2 in die Formel ein.
- Weil es sich um eine Energie-Verteilung (statt einer Anzahldichte) 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. 2.12.5

$$\begin{aligned} U(\nu, T) d\nu &= 2 \cdot 4\pi k^2 \cdot h\nu \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} dk \\ &= 8\pi \frac{h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} d\nu \end{aligned}$$

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. 2.12.4 die Variable  $v$  durch die Variable  $v' = hv/k_B T$  ersetzt. Mit  $v = k_B T v'/h$  erhält man

Glg. 2.12.6

$$\begin{aligned}
 E_{tot} &= \int_0^\infty 8\pi \frac{h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} d\nu \\
 &= \int_0^\infty 8\pi \frac{h}{c^3} \left(\frac{k_B T v'}{h}\right)^3 \frac{1}{\exp(v') - 1} d\left(\frac{k_B T v'}{h}\right) \\
 &= 8\pi \left(\frac{k_B T}{h}\right)^4 \frac{h}{c^3} \int_0^\infty v' \frac{1}{\exp(v') - 1} dv'
 \end{aligned}$$

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 hinter der Zustandssumme der Vibration ein Kapitel über die Zustandssumme von Phononen-Feldern einfügen können. Aber das zentrale Ergebnis ( $C_V \propto T^3$ ) folgt auch aus dem Stefan-Boltzmann Gesetz.

### 2.13 Die Fermi-Dirac-Verteilung

Fermionen (Teilchen mit halbzahligem Spin) können einen Zustand nicht doppelt besetzen. Gegeben sei ein Zustand, der entweder unbesetzt (Energie  $\epsilon_0 = 0$ ) sein kann oder besetzt sein kann (Energie  $\epsilon_1 = \epsilon$ ). Man könnte vermuten, dass die Besetzungs-Wahrscheinlichkeit gegeben sei als

Glg. 2.13.1

$$p_i = \frac{\exp(-\beta\epsilon)}{1 + \exp(-\beta\epsilon)}$$

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

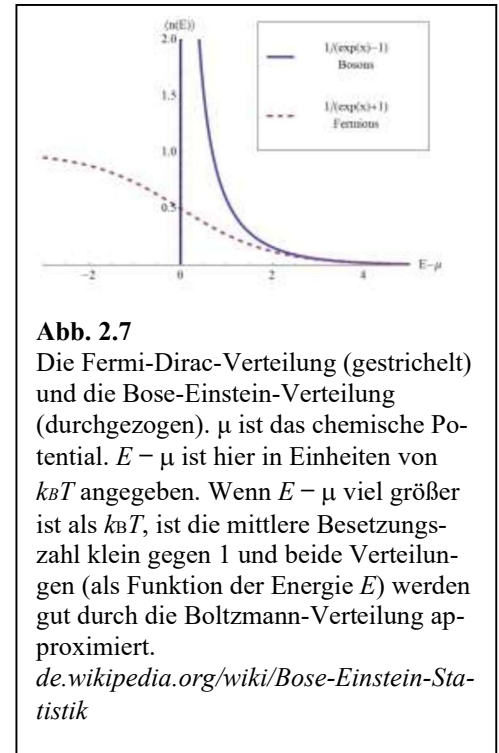


Abb. 2.7

Die Fermi-Dirac-Verteilung (gestrichelt) und die Bose-Einstein-Verteilung (durchgezogen).  $\mu$  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](http://de.wikipedia.org/wiki/Bose-Einstein-Statistik)

$$p_i = \frac{\exp(-\beta(\varepsilon - \mu))}{1 + \exp(-\beta(\varepsilon - \mu))} = \frac{1}{\exp(\beta(\varepsilon - \mu)) + 1}$$

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

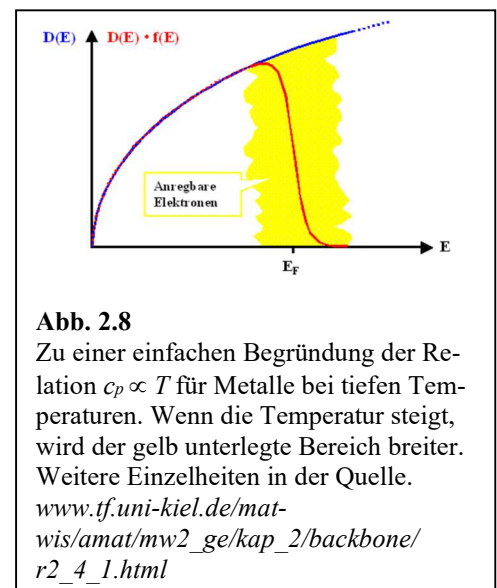
Aus Glg. 2.13.2 folgt, dass die spezifische Wärmekapazität von Elektronen bei tiefen Temperaturen proportional zu  $T$  ist. (Bei dielektrischen Medien ist sie proportional zu  $T^3$ , siehe das Ende von Abschnitt 2.12.) Die Rechnung findet sich in [en.wikipedia.org/wiki/Electron\\_heat\\_capacity](http://en.wikipedia.org/wiki/Electron_heat_capacity). 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.<sup>24</sup> 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. 2.13.14) 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 Po-



<sup>24</sup> Das Schwellenverhalten (die Bose-Einstein-Kondensation unterhalb einer bestimmten, kritischen Temperatur) hat eine Analogie zum Schwellenverhalten des Lasers. Beim Laser versammeln sich viele Photonen auf dem Weg über stimulierte Emission in einem einzigen kohärenten Licht-Zustand. Die Wahrscheinlichkeit für die stimulierte Emission steigt an mit der Besetzungszahl der Welle, welche die stimulierte Emission auslöst. Aber einem bestimmten Verstärkungsfaktor im Laser-Medium tritt das Lasen schlagartig ein. Der Übergang in den bosonischen Grundzustand erfolgt ähnlich zur stimulierten Emission. Je mehr Atome bereits im Grundzustand sind, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein weiteres Atom in diesen Grundzustand übertritt. Bosonen sind „gesellig.“ Bei dem Übertritt in den Grundzustand gibt es eine positive Rückkopplung, die eine Temperaturschwelle nach sich zieht.

tentials 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 25 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. 2.13.1

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

$\langle \dots \rangle_{th}$  bezeichnet den Boltzmann-gewichteten Mittelwert. Zum Beweis von Glg. 2.13.1 schreiben wir zunächst den Mittelwert aus:

Glg. 2.13.2

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

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

Glg. 2.13.3

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

Es folgt

Glg. 2.13.4

$$\frac{dH}{dx_j} \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) = (-k_B T) \frac{d}{dx_j} \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right)$$

Eingesetzt in Glg. 2.13.2 ergibt sich

Glg. 2.13.5

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

<sup>25</sup> Schwabl, F., *Statistical Physics*. Springer: 2006.

Wir nehmen nun an, dass die Funktion  $\exp(-H(q_i, p_i))$  im Unendlichen gegen null strebt. Das ist z.B. für Parabel-Potentiale der Fall. Dabei soll es keine Wände geben. Wenn  $\exp(-H(q_i, p_i))$  im Unendlichen zu null wird, können wir Glg. 2.13.5 partiell integrieren gemäß

Glg. 2.13.6

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

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  $\delta_{ij}$  dem Kronecker- $\delta$ . Wir ziehen die konstanten Terme vor das Integral und erhalten

Glg. 2.13.7

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

Im letzten Schritt haben wir ausgenutzt, dass das Integral rechts gerade das Zustands-Integral ist. Dies beweist Glg. 2.13.1.

Betrachte nun einen harmonischen Oszillator mit dem Potential

Glg. 2.13.8

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

$\kappa$  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. Trotzdem betrachten wir den einzelnen Oszillator.<sup>26</sup> Wir ersetzen in Glg. 2.13.1  $H$  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

Glg. 2.13.9

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

Die mittlere potentielle Energie des Oszillators ist also  $1/2 k_B T$ .

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

Glg. 2.13.10

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

<sup>26</sup> Hier liegt eine kleine Inkonsistenz vor. Genau genommen müsste man die Stöße in die Behandlung mit einbeziehen.

Wir ersetzen in Glg. 2.13.1  $H$  durch  $E_{kin}$  und gelangen zu

Glg. 2.13.11

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

und

Glg. 2.13.12

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

Man kann schnell einsehen, dass in 3D gilt

Glg. 2.13.13

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

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  $\omega$  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  $\text{CO}_2$  Molekül hat 13 solche Freiheitsgrade: 3 für die Translation, 2 für die Rotation, 4 für die potentielle Energie in den 4 Schwingungsmoden und 4 für die kinetische Energie in den 4 Schwingungsmoden. Es gibt nur 2 Freiheitsgrade für die Rotation, weil die Rotation um die Molekülachse eine elektronische Anregung ist, die aus quantenmechanischen Gründen bei Raumtemperatur eingefroren ist. (Auch für die Schwingungen ist aufgrund 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. 2.13.14

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

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, deren Wechselwirkungspotential nicht Parabel-förmig, sondern attraktiv und von der Form  $-A/r$  ist.  $A$  ist hier ein Vorfaktor;  $r$  ist der Abstand zwischen den zwei Körpern. Beispiele für diese Situationen sind das Coulomb-Potential zwischen gegensinnig geladenen Partikeln und die Gravitation. Anwendung von Glg. 2.13.1 auf das Potential ergibt

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

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

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

Aufgabe: Überprüfen Sie, dass Glg. 2.13.16 vom Bohr'schen Atom-Modell erfüllt wird. Ohne Beweis: Glg. 2.13.16 hat auch für das Planetensystem Gültigkeit.<sup>27</sup>

Ohne Beweis geben wir an, dass Glg. 2.13.16 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

$$pV = \frac{2}{3} \langle E_{kin} \rangle - \frac{1}{3} \left\langle \sum_{m \neq n} |x_{mn}| \frac{dV(|x_{mn}|)}{d|x_{mn}|} \right\rangle$$

Dies ist der Virialsatz.<sup>28</sup> 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.<sup>29</sup>) Für nicht wechselwirkende Systeme (wie z.B. ideale Gase) ist das Virial null. Dann reproduziert Glg. 2.13.17 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), heißt die Anzahl dieser Beiträge „Freiheitsgrade“  $f$ .
- 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 selbst-gravitierende Systeme gilt  $\langle E_{kin} \rangle = -\langle V \rangle / 2$  mit  $E_{kin}$  der kinetischen Energie und  $V$  der potentiellen Energie.

<sup>27</sup> Das nicht trivial, weil das Wasserstoff-Atom und das Planetensystem nicht einem thermodynamischen Gleichgewicht sind.

<sup>28</sup> Auch Glg. 2.13.16 wird gelegentlich als Virialsatz bezeichnet.

<sup>29</sup> Wikipedia bezeichnet als das Virial die Größe  $-1/2 \sum \langle \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i \rangle$ . Dabei ist die Kraft  $\mathbf{F}_i$  die Ableitung des Potentials nach dem Ort.