

Zustandsdichte und Boltzmannverteilung

Advanced

- Die Boltzmann-Verteilung kommt im Hyperscript häufiger vor, allerdings in recht verschiedenen Formen. Schaut man genau hin, scheinen diese verschiedenen Formen aber nicht so recht zusammen zu passen.
 - Das gilt insbesondere, wenn wir noch den "Advanced" [Modul zur statistischen Thermodynamik](#) mitnehmen, in dem die [Boltzmann-Verteilung](#) besonders seltsam aussieht.
 - Warum aber trotzdem alles zusammenpaßt, werden wir sehen, wenn wir die auftretenden Formulierungen kurz rekapitulieren.
- Im [Kapitel 6.1.2](#) (Energiebarrieren und ihre Überwindung) wird mit größtmöglicher Betonung die Boltzmann-Verteilung erstmals wie folgt eingeführt:

Falls ein thermodynamisches System verschiedene angeregte Energiezustände E_i relativ zum Grundzustand E_0 hat (mit $E_0 =$ Zustand mit der kleinsten Energie $:= 0$), dann ist im *thermodynamischen Gleichgewicht* die Zahl der Teilchen N_i bei der Energie E_i gegeben durch

$$N_i = N_0 \cdot \exp - \frac{E_i}{kT}$$

- Dabei ist in guter Näherung $N_0 \approx N =$ Gesamtzahl der Teilchen, falls $N_i \ll N_0$.
- In anderen Worten: Diese einfachste Version der Boltzmann-Verteilung ist nur eine *Näherungsformel*.
- Strenggenommen gilt auf dieser Stufe exakt *nur* die Beziehung

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp - \frac{E_1 - E_2}{kT}$$

- Im MaWi II Teil des Hyperscripts kamen wir dann zu [folgender Formulierung](#) für die Dichte an Teilchen (= Elektronen) in einem Energieintervall ΔE :

$$n(E) = \begin{array}{l} \text{Dichte der Plätze } \textit{mal} \\ \text{Wahrscheinlichkeit der} \\ \text{Besetzung } \textit{mal} \\ \text{Energieintervall} \end{array} \\ = D(E) \cdot f(E, T) \cdot \Delta E$$

- Als Verteilungsfunktion steht an dieser Stelle zwar die Fermi-Verteilung $f(E, T)$ und nicht die Boltzmann-Verteilung, aber vom Prinzip her tut das nichts zur Sache. Wir nähern das ganze später ja immer wieder durch die Boltzmann-Verteilung, und dann steht da *Zustandsdichte mal Boltzmann-Verteilung*.
- Die obige Formulierung ist nun so elementar einsichtig, dass sie einfach nur richtig sein kann.
- Damit muss man sich natürlich fragen: Wo ist in der [ersten elementaren Formulierung](#) der Boltzmannverteilung die *Zustandsdichte* $D(E)$? Es geht doch eigentlich gar nicht, ohne die Zahl der verfügbaren Plätze über Besetzungswahrscheinlichkeiten Aussagen zu machen!
- Im Modul "[Statistische Thermodynamik](#)" wird die Verwirrung dann komplett. Dort finden wir folgende Formel zur Boltzmann-Verteilung (wobei das dort noch auftretenden allgemeinen Größen wie " β " und b_i gleich durch die hier relevanten Größen ersetzt wurden, und, da wir nur *eine* Teilchensorte betrachten, $p_i = 1$ gesetzt wurde)

$$N(E_i) = \frac{N}{\sum_i e^{-E_i/kT}} \cdot e^{-E_i/kT} = \frac{N}{Z} \cdot e^{-E_i/kT}$$

- Keine Zustandsdichte, aber dafür die (temperaturabhängige) **Zustandssumme Z**. Ohne diese Zustandssumme im Nenner hätten wir aber dieselbe Formel wie in der Einfachversion [von oben](#).
- Steckt dahinter verschiedene Physik, oder sind es nur verschiedene Näherungen oder Darstellungsarten? Wie löst sich das Rätsel?

➤ Schauen wir uns zunächst die Zustandssumme an. Summiert wird über **alle** Energieniveaus.

- Sollten zwei oder allgemein g_i Niveaus zufällig dieselbe Energie haben (d.h. wir haben Entartung), dann sind das zwei oder g_i Terme in der Summe bei der Energie E_i .

➤ Falls wir, wie eigentlich meistens, die Summe durch ein **Integral** ersetzen, bekommen wir jetzt ein Problem:

- Da wir beim Integrieren stetig über die Energieskala laufen, werden, falls wir nicht aufpassen, entartete Energiezustände nur **einmal** gezählt.
- Das Problem läßt sich aber leicht beheben, wir müssen dazu nur die Formel wie folgt schreiben:

$$N(E_i) = \frac{N}{\sum_i g_i \cdot e^{-E_i/kT}} \cdot g_i \cdot e^{-E_i/kT}$$

- Auch im Zähler taucht jetzt g_i auf, weil sich die Wahrscheinlichkeiten, dass auf jedem der g_i Niveau ein Teilchen sitzt, addieren.

➤ Die g_i sind aber nichts anderes als die Zustandsdichte; hier nur noch **diskret** dargestellt.

➤ Damit wäre auch die Zustandsdichte erledigt, bleibt noch die Frage nach der **Zustandssumme**.

- Auch das ist einfach: Der $\exp(-E/kT)$ Term ist eben keine **Boltzmann-Verteilung**, sondern nur der **Boltzmannfaktor**!
- Der Unterschied ist subtil: Bei einer **Verteilung** ist der für eine bestimmte Energie erhaltene Zahlenwert eine **absolute** Wahrscheinlichkeit, d.h. eine Zahl zwischen 0 und 1, beim **Faktor** ist nur eine Proportionalität vorhanden.

➤ Die Normierungsbedingung für absolute Wahrscheinlichkeiten $P(E_i)$ ist, wie immer, $\sum P(E_i) = 1$.

- Für den Boltzmannfaktor erhalten wir als Gesamtwahrscheinlichkeit, dass irgendein Niveau besetzt ist, nun einfach nur $\sum \exp(-E_i/kT)$, und es gibt **keinen Grund** warum das = 1 sein soll.
- Wir müssen also zur Normierung schlicht durch $\sum \exp(-E_i/kT) = \text{Zustandssumme } Z$ dividieren, um korrekt zu normieren.
- Damit ist das Auftauchen der Zustandssumme auch klar.

➤ Wieweit gilt nun die simple Formel von [ganz oben](#)?

- Exakt so wie dort ausgeführt - bis auf einen "unterschlagenen" Punkt! Schauen wir uns dazu die **korrektere Version**, nämlich das Verhältnis von $N(E_1) / N(E_2)$ an.
- Solange die Zustandsdichten konstant sind, kürzt sich schlicht alles raus, und die Gleichung ist exakt richtig. Die **erste Gleichung** folgt dann sofort mit der gemachten Näherung. In dieser Näherung ist im Grunde nur der Grundzustand besetzt (d.h. die Wahrscheinlichkeit dafür ist 1), die Zustandssumme hat dann nur einen Term und ist ebenfalls = 1.

➤ Es ist also alles in Ordnung, auch wenn es zunächst ein bißchen verworren aussieht.