3 Die Boltzmann-Verteilung

3.1 Die Boltzmannsche Theorie

Die Boltzmannsche Theorie bezieht sich auf folgende Problemstellung: Gegeben sei ein Behälter, in dem N Gasmoleküle eingesperrt sind. Der Behälter sei thermisch isoliert oder befinde sich in einem Thermostaten, so daß den N Molekülen eine definierte (innere) Gesamtenergie E zur Verfügung steht. Gesucht ist die *Gleichgewichtsverteilung* des Systems, also die Antwort auf die Frage: Wie verteilt sich die Energie E auf die N Teilchen im zeitlichen Mittel? Oder anders herum: Wie verteilen sich die N Teilchen auf die verfügbaren Energieniveaus $E_0, E_1, E_2 \ldots E_i \ldots$ unter Beachtung der beiden Erhaltungsgleichungen $\sum n_i = N =$ konstant und $\sum n_i E_i = E =$ konstant?

Dieses Problem ist im Jahre 1877 von Ludwig Boltzmann [1] mit Hilfe eines genialen statistischen Ansatzes gelöst worden, der auf den Begriffen Mikrozustand und Makrozustand basiert.

Der *Mikrozustand* eines Systems ist nach Boltzmann genau dann vollständig bestimmt, wenn man für jedes einzelne (numeriert gedachte) Teilchen angeben kann, in welchem Energiezustand E_i es sich befindet.

Der *Makrozustand* eines Systems ist genau dann vollständig bestimmt, wenn man für jedes einzelne Energieniveau E_i angeben kann, wie viele Teilchen sich darin befinden. Auf die Individualität der Teilchen (ihre Nummern) kommt es hierbei nicht an.

Boltzmann ging nun von folgenden Prämissen aus:

1. Alle (mit den Erhaltungsgleichungen verträglichen) Mikrozustände eines Systems seien a priori gleich wahrscheinlich.

2. Der Beitrag eines Makrozustands zur Gleichgewichtsverteilung des Systems (sein „Gewichtsfaktor") sei proportional zur Zahl seiner (ihn realisierenden) Mikrozustände.

3. Alle Niveaubesetzungszahlen n_i (und damit auch N) seien sehr große Zahlen.

4. Die mittlere Teilchenenergie $\bar{E} = E/N$ sei sehr groß im Vergleich zu den Niveauabständen ΔE_i.

5. Die Entartungsgrade g_i der einzelnen Niveaus (ihre „Gewichtsfaktoren") seien bekannt.

Daraus leitete Boltzmann seine berühmte Energieverteilungsfunktion ab. Sein Ergebnis lautet (in anachronistischer Schreibweise):

$$p_i = p_0 \cdot g_i \cdot e^{-E_i/kT} \Leftrightarrow \ln p_i = -\frac{1}{kT} \cdot E_i + \ln(p_0 g_i). \tag{1}$$

Die relative Besetzungszahl $p_i = n_i/N$ des Niveaus E_i ist proportional zur relativen Besetzungszahl $p_0 = n_0/N$ des Grundzustands E_0, zum Entartungsgrad g_i des Niveaus E_i sowie zu einem (von E_i abhängigen) Exponentialfaktor, den man als Boltzmannschen e-Faktor bezeichnet. Als synonymer Ausdruck für „relative Besetzungszahl" ist die Bezeichnungsweise „Besetzungswahrscheinlichkeit" üblich. Als Kurzbezeichnung für (1) hat sich der Terminus „Boltzmannscher e-Satz" eingebürgert.

3.2 Anwendung der Boltzmannschen Theorie auf ein Minisystem

Wir wollen ein sehr kleines System aus $N = 4$ Teilchen mit der Gesamtenergie $E = 3$ betrachten. Weiterhin wollen wir nichtentartete, äquidistante Niveaus voraussetzen. Es sei also $E_0 = 0$, $E_1 = 1$, $E_2 = 2$, $E_3 = 3$ und $g_i = 1$ (für alle i). Die Mikrozustände dieses Systems lassen sich mit Hilfe karierter Spielbrettchen veranschaulichen, auf denen jeweils 4 Spielsteine verteilt sind (Abb. 3-1). Die Abszissen (Kästchenspalten) geben die Teilchennummern an, die Ordinaten (Kästchenreihen) repräsentieren die Energieniveaus (von unten nach oben). Insgesamt gibt es 20 verschiedene Mikrozustände, die drei ver-

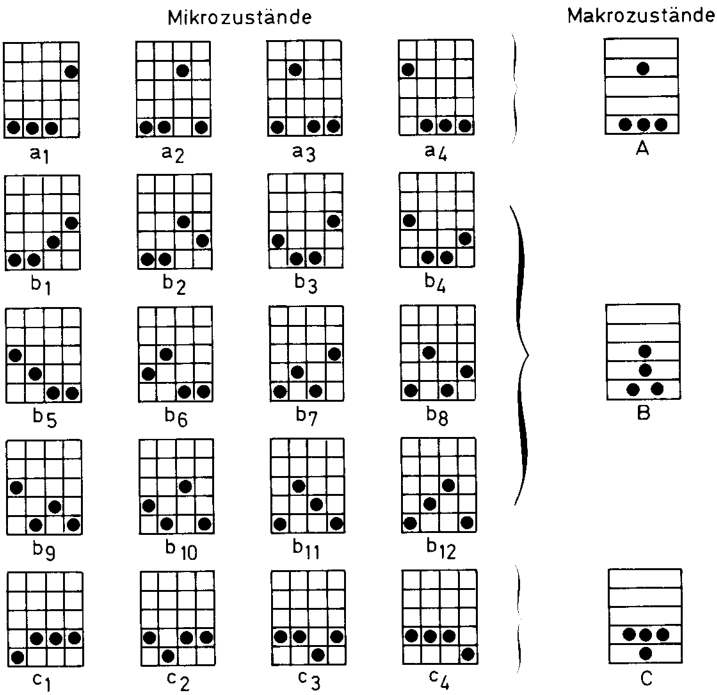

Abb. 3-1. Mikro- und Makrozustände eines Boltzmann-Systems aus $N = 4$ Teilchen mit der Gesamtenergie $E = 3$. Die Kästchenspalten (Abszissen) der karierten „Zustandsbrettchen" repräsentieren die Teilchennummern, die Kästchenzeilen (Ordinaten) repräsentieren äquidistante Energieniveaus.

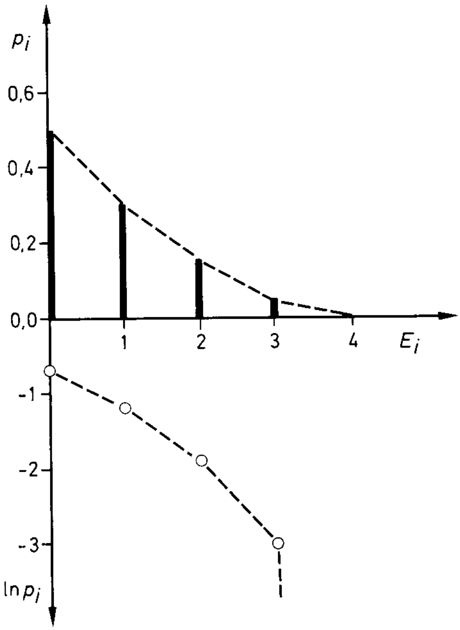

Abb. 3-2. Die Energieverteilungsfunktion des in Abb. 3-1 dargestellten Minisystems, ermittelt auf der Basis gleichwahrscheinlicher Mikrozustände. Die logarithmische Auftragung ergibt keine Gerade.

schiedenen Makrozuständen zugeordnet werden können. Deren Zustandswahrscheinlichkeiten sind nach Laplace (vgl. auch Boltzmanns 2. Prämisse):

$$p_A = \frac{4}{20} \qquad p_B = \frac{12}{20} \qquad p_C = \frac{4}{20}. \tag{2}$$

Mit diesen Gewichtsfaktoren können wir sofort die Besetzungswahrscheinlichkeiten p_i der einzelnen Niveaus ausrechnen:

$$p_i = \frac{p_A(n_A)_i + p_B(n_B)_i + p_C(n_C)_i}{N}. \tag{3}$$

Es ergeben sich folgende Zahlenwerte:

$$p_0 = 0{,}500 \qquad p_1 = 0{,}300 \qquad p_2 = 0{,}150 \qquad p_3 = 0{,}050. \tag{4}$$

Diese Werte deuten bereits qualitativ den Boltzmannschen e-Satz an (Abb. 3-2). Quantitativ ist dagegen Gleichung (1) nicht erfüllt, was durchaus verständlich ist, da wir die Prämissen 3 und 4 nicht beachtet haben.

Für sehr kleine Systeme muß also die Boltzmann-Verteilung durch eine Verallgemeinerung von Gleichung (3) beschrieben werden:

$$p_i = \frac{g_i \sum p_X(n_X)_i}{N}. \tag{5}$$