

## 5.3 Zustandsdichten und Verteilungsfunktionen

### 5.3.1 Die Boltzmann-Verteilung

#### Zustandsdichten

In den vorhergehenden Kapiteln haben wir zwei sehr mächtige Prinzipien kennengelernt, codiert in den simplen Formeln (die man wissen muss!)

$$S_j = k_B \cdot \ln p_j$$

$$G = U - TS$$

Das Rechnen mit diesen Formeln war aber mühsam, dies galt insbesondere für die Entropieformel.

Nun sind aber Atome und Elektronen nicht besondere intelligent, sie haben, ähnlich wie Erstsemester oder Banker, von diesen Formeln noch nie etwas gehört – trotzdem kennen sie für jede Situation die exakte Lösung! Wir stellen uns damit mal die Frage: Was tut so ein Atom oder Elektron *eigentlich*, um ein System, das im Gleichgewicht ist, herzustellen?

Die Antwort, schon oft angeklungen, ist einfach: Das Teilchen "besetzt" einen möglichen Zustand mit einer definierten Energie. Das Wort "**besetzt**" meint damit keinesfalls "irgendwo im Raum zu sitzen", also ortsfest zu sein. Das Gasatom, das den Zustand  $\underline{v} = (34, 16, -321) \text{ m/s}$  besetzt hat, also mit der vektoriellen Geschwindigkeit wie angegeben durch die Gegend fliegt, ist gerade "irgendwo", aber es "sitzt" fest auf dem Energieniveau  $E_1 = \frac{1}{2} m v^2$ .

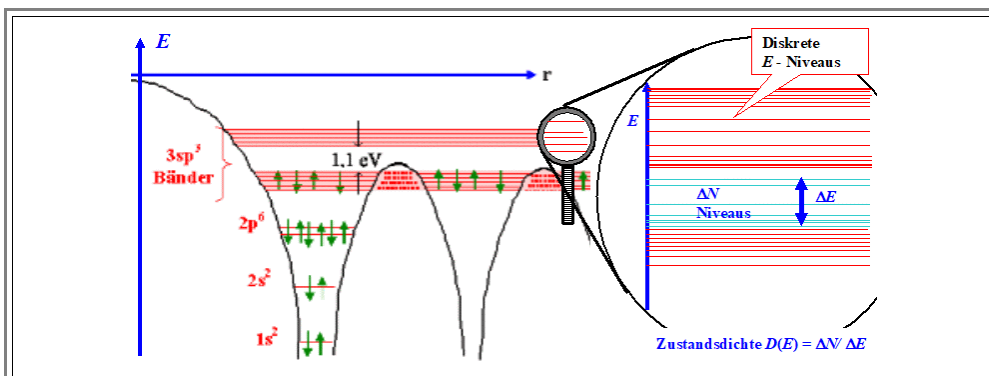
Nimmt man die Komponenten des Geschwindigkeitsvektors  $\underline{v} = (v_x, v_y, v_z)$  als Definition *eines* Zustandes (wie hier geschehen), haben *alle* Zustände, für die  $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = \text{const}$  gilt, offenbar dieselbe Energie, und damit liegt hier *Entartung* vor.

Statt dem Begriff "*Entartung*", der vor allem bei diskreten Energieniveaus sinnvoll ist, definieren wir jetzt eine neue Größe, die **Zustandsdichte**  $D(E)$ . Sie bestimmt im Grunde dasselbe wie die Entartung, aber macht das sehr viel eleganter, insbesondere für sehr dicht benachbarte Energieniveaus oder sogar für Energiekontinua.

Wir definieren einfach für die (differenziell kleine) Zahl der Zustände  $dN(E)$  in einem Energieintervall  $dE$

$$dN(E) = D(E) \cdot dE = \text{Zahl der Zustände im Energieintervall von } E \text{ bis } E + dE \text{ pro cm}^3$$

Hier ist das Bild dazu – bezogen auf das schon bekannte Bild, das die [Entstehung der Energiebänder](#) aus den diskreten Niveaus der Atome beim Silizium zeigt:



Das ist im Grunde sehr einfach. Die Zustandsdichte mal  $dE$  gibt einfach nur die *Zahl* oder, genauer gesagt, *Volumendichte* der **verfügbaren Plätze** in einem (kleinen) Energieintervall  $dE$  an ( $D(E) = dN/dE$ ), die durch die betreffenden Teilchen besetzt werden **können**, und das auch noch pro  $\text{cm}^3$ . Wir haben also sowohl eine Dichte bezogen auf die Energie ( $D(E) = dN/dE$ ) als auch bezogen auf das Volumen.

Zu jedem System gibt es eine Zustandsdichte  $D(E)$ . Wie die damit beschriebene Funktion genau aussieht, ist von System zu System verschieden.  $D(E)$  ist auch nicht unbedingt eine einfache Funktion. Sie kann sehr kompliziert aussehen; häufig (z.B. für Elektronen in Halbleitern) ist sie auch sehr kompliziert. Der [Link](#) zeigt ein Beispiel.

Aber was soll's – die Zustandsdichte ist für ein gegebenes System oder Material (z.B. für die Elektronen in Halbleiterkristallen) eine Material"konstante". Hat man sie einmal berechnet oder gemessen, hat man sie für alle Zeiten.

Unser Problem kann damit neu formuliert werden: Wir haben ein System (wir denken jetzt immer an Halbleiter), dessen Zustandsdichte wir kennen. Die **einzig**e Frage, die man jetzt noch stellen kann, ist:

**Wie verteilen sich die Teilchen des Systems im Gleichgewicht auf die vorhandenen Zustände und damit Energien?**

Haben wir die Antwort einmal gefunden, gilt sie für alle Zeiten, denn im Gleichgewicht ändert sich (im Mittel) per definitionem nichts mehr!

Die Frage läßt sich auch anders stellen. Wir fragen:

**Mit welcher Wahrscheinlichkeit  $w(E)$  ist im Gleichgewicht ein Platz bei der Energie  $E$  mit einem Teilchen des Systems besetzt?**

Die Dichte  $n(E)$  (= Zahl Teilchen pro  $\text{cm}^3$ ) der Teilchen mit Energien zwischen  $E$  und  $E + \Delta E$  ist dann gegeben durch

$$\begin{aligned} n(E) &= \text{Zustandsdichte } \textit{mal} \\ &\quad \text{Wahrscheinlichkeit der Besetzung } \textit{mal} \\ &\quad \text{Energieintervall} \\ &= D(E) \cdot w(E) \cdot \Delta E \end{aligned}$$

**Das ist eine im Prinzip einfache, aber ungeheuer wichtige Beziehung, die wir noch oft brauchen werden!**

Jetzt aber zu den **guten** Nachrichten:

**1. gute Nachricht:** Mit nur **zwei** Verteilungsfunktionen  $w(E)$  kann man **alle** Systeme auf der Welt (und im gesamten Universum) beschreiben!

Wir brauchen **zwei** Verteilungsfunktionen, denn wir haben **zwei** grundverschiedene Teilchensorten: Die **Bosonen** und die **Fermionen** ! Jetzt sollte man unbedingt noch mal [nachschaun](#) , worin der fundamentale Unterschied zwischen den beiden Arten besteht! Wir fassen schnell zusammen:

- Auf einem Zustand kann immer nur **ein Fermion** (z.B. ein Elektron) sitzen.
- Auf einem Zustand können **beliebig viele Bosonen** oder klassische Teilchen sitzen.

Dieser fundamentale Unterschied in den Möglichkeiten, sich auf gegebenen Energiplätze zu verteilen, spiegelt sich in der zugehörigen Verteilungsfunktion wider; es gibt also **zwei** davon.

**2. gute Nachricht:** Falls die Teilchen eines gegebenen Systems auf die verfügbaren Plätze (gegeben durch die Zustandsdichte des betreffenden Systems) nach Maßgabe der zuständigen Verteilungsfunktion aufgeteilt sind, ist das System immer und "automatisch" im **Minimum seiner freien Energie** (und damit im Gleichgewicht).

Wenn das mal keine gute Nachricht ist! Nie mehr Kombinatorik mit Fakultäten usw., um Entropien auszurechnen. Aber halt! Haben wir uns statt der Pest jetzt die Cholera eingehandelt? Sind die beiden Verteilungsfunktionen möglicherweise wahnsinnig kompliziert? Sind sie nicht!

**3. gute Nachricht:**Die beiden Verteilungsfunktionen für Fermionen bzw. Bosonen sind mathematisch so einfach, wie es gerade noch geht, um die benötigte Funktionalität darstellen zu können.

**4. gute Nachricht:** Oft, d. h. unter Umständen, die wir noch genauer anschauen werden, kann man diese beiden Verteilungsfunktionen in sehr guter Näherung durch **eine einzige** mathematisch noch einfachere Verteilungsfunktion beschreiben, nämlich der für **klassische** Teilchen – und das ist die **Boltzmann-Verteilung**, die wir etwas weiter unten ausführlich einführen.

**Klassische Teilchen** gibt es "eigentlich" ja gar nicht. Mit dem hier gegebenen Hintergrund können wir sie aber sehr einfach definieren:

**"Klassische" Teilchen sind Bosonen oder Fermionen unter Umständen, bei denen die Boltzmann-Verteilung zur näherungsweisen Beschreibung vollkommen ausreicht.**

Es wird jetzt Zeit, diese Verteilungsfunktionen so weit als erforderlich zu konkretisieren.

### Die Boltzmann-Verteilung für klassische Teilchen

Die Überschrift sagt es schon: Klassische Teilchen gehorchen der **Boltzmann-Verteilung**, der wir im übrigen schon mehrfach begegnet sind.

Hier ist der entsprechende Teil aus dem Kapitel "[4.2.2 Diffusion mit atomaren Fehlstellen und Ficksche Gesetze](#)":

Falls ein "thermodynamisches System"		wie ein Kristall
verschiedene angeregte Energiezustände $E_i$		
relativ zum Grundzustand $E_0$ hat		
(mit $E_0 =$ Zustand mit der kleinsten Energie),		:= 0 = alle Plätze mit Atomen besetzt
dann ist im thermodynamischen Gleichgewicht		
die Zahl der "Teilchen" $N_i$		wie z.B. Leerstellen = Atome "weg"
bei der Energie $E_i$		= Bildungsenergie $E^f$
gegeben durch		

$$\frac{N_i}{N_0} = \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

Falls die weitaus überwiegende Zahl der Teilchen auf dem **Grundniveau** (per definitionem bei  $E = 0 \text{ eV}$ ) sitzt, kann man das noch vereinfachen zu

$$N_i = N_{\text{total}} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

Mehr braucht eigentlich nicht gesagt zu werden. Einige Beispiele haben wir im Vorgriff auf die grundlegende Thermodynamik, die wir hier kurz anschauen, schon behandelt, nämlich

- [Konzentration atomarer Fehlstellen](#)
- [Diffusion atomarer Fehlstellen](#)

Weitere Beispiele werden folgen!

Da wir die Verteilungsfunktion für **Bosonen** (die sog. **Bose-Einstein-Verteilungsfunktion**) nicht brauchen werden, lassen wir sie einfach weg.

Damit bleibt nur noch, die Verteilungsfunktion für **Fermionen** zu bestimmen, die wir unbedingt brauchen werden. Das werden wir im nächsten Unterkapitel tun.