

PC III

Robert Adam

Stand: 27. Oktober 2020

Dieses Skript wurde nach bestem Wissen und Gewissen von mir geschrieben, wobei ich versucht habe, alles korrekt darzustellen. Nichtsdestotrotz kann ich nicht für die Fehlerfreiheit des Skript-Inhalts garantieren.

Sollten dir Fehler egal welcher Natur (inhaltlich, Rechtschreibung, etc.) auffallen, dann sende bitte eine E-Mail an robert@robert-adam.de damit ich den Fehler verbessern kann.

Inhaltsverzeichnis

I. Diffraktions- und Streumethoden	1
1. Einführung	3
1.1. Elektromagnetische Wellen	3
1.1.1. Interpretation im Teilchenbild	5
1.2. Wechselwirkung von EM-Strahlung mit Materie	5
1.2.1. Streuung	5
1.3. Diffraktionsmethoden	10
2. Röntgenbeugung	13
2.1. Streuung an einem Elektron (Thomson-Streuung)	14
2.2. Streuung an einem Atom/Molekül	16
2.3. Streuung an einem einzelnen Molekül	19
2.4. Streuung an vielen Teilchen	20
2.5. Röntgenbeugung an Flüssigkeiten & Kristallen	23
2.5.1. Paarkorrelationsfunktion	23
2.5.2. Strukturfaktoren und Paarkorrelation	27
2.5.3. Flüssigkeitsstreuung	28
2.5.4. Bragg-Streuung	29
3. Neutronenstreuung	31
3.1. Grundlagen	31
3.1.1. Beschleunigte Neutronen	31
3.1.2. Wechselwirkung mit Materie	32
3.1.3. Vergleich zwischen Röntgen- und Neutronenstreuung	32
3.2. Spezifische Anwendungen	33
3.2.1. Magnetische Streuung	33
3.2.2. Kontrastvariation	35
4. Lichtstreuung	37
4.1. Statische Lichtstreuung	37
4.1.1. Elementarer Streuprozess	37

4.1.2.	Streuung an kleinen Teilchen in Lösung	39
4.1.3.	Große Teilchen in Lösung	42
4.2.	Dynamische Lichtstreuung	44

II. Statistische Thermodynamik 49

1. Grundlagen 51

1.1.	Ziele	51
1.2.	Grundlagen	51
1.2.1.	Mikro- und Makrozustände	51
1.2.2.	Verteilung und Gewichte	53
1.3.	Isolierte Systeme: Wahrscheinlichste Verteilung	55
1.3.1.	Interpretation von \mathbf{z}	58
1.3.2.	Entartete Energieniveaus	58
1.4.	Geschlossene Systeme	59
1.5.	Molekül- und Systemzustandssumme	60
1.5.1.	Unabhängige, identische & lokalisierbare Teilchen	61
1.5.2.	Unabhängige, identische & nicht-lokalisierbare Teilchen	62
1.5.3.	Wechselwirkende, identische & nicht-lokalisierbare Teilchen	63
1.6.	Thermodynamische Größen geschlossener Systeme	63
1.6.1.	Innere Energie	63
1.6.2.	Freie Energie	64
1.6.3.	Zustandsgleichung	65
1.6.4.	Entropie	66
1.6.5.	„Struktur“ der statistischen Thermodynamik	66

2. Anwendungen der statistischen Thermodynamik 69

2.1.	Molekulare Zustandssummen	69
2.1.1.	Zustandssumme der Translation	70
2.1.2.	Zustandssumme der Rotation	71
2.1.3.	Zustandssumme der Schwingung	74
2.1.4.	Zustandssumme der elektronischen Anregung	76
2.1.5.	Gesamte molekulare Zustandssumme	76
2.2.	Thermodynamische Größen idealer Gase	77
2.2.1.	Innere Energie	78
2.2.2.	Wärmekapazitäten und Gleichverteilungssatz	81
2.2.3.	Entropie	84
2.2.4.	Freie Energie	85
2.2.5.	Zustandsgleichung	85
2.2.6.	Chemisches Potential	86

2.3.	Chemisches Gleichgewicht (Gasreaktionen)	88
2.3.1.	Umrechnung in „übliche“ Gleichgewichtskonstanten	91
2.3.2.	Wann liegt das Gleichgewicht auf der Produktseite?	91
2.4.	Debye-Hückel-Theorie	93
2.4.1.	Aktivitätskoeffizienten	98
3.	Transportphänomene	101
3.1.	Übersicht	101
3.1.1.	Diffusion	103
3.1.2.	Wärmeleitung	103
3.1.3.	Viskosität	104
3.1.4.	Ladungstransport	105
3.2.	Diffusion	105
3.2.1.	Thermodynamische Aspekte	105
3.2.2.	Diffusionsgleichung	108

Teil I.

Diffractions- und Streumethoden

1. Einführung

Diffractions- und Streumethoden ermöglichen die Aufklärung atomarer, molekularer und nanoskopischer Strukturen durch Streuung und Beugung von Wellen (Licht- oder Materiewellen) an geordneten (Kristalle) und ungeordneten (Flüssigkeiten und Lösungen) Proben.

Die physikalische Grundlage für diese Untersuchungen ist die Wellenlehre. Darüber hinaus ergeben sich auch rein praktische Schwierigkeiten bei der Umsetzung entsprechender Experimente und Apparaturen. So ist beispielsweise der Brechungsindex von Röntgenstrahlen nahezu eins, was bedeutet, dass es für Röntgenstrahlen keine Linsen gibt.

1.1. Elektromagnetische Wellen

Elektromagnetische Strahlung (EM-Strahlung) besteht aus räumlich und zeitlich periodischen, elektrischen und magnetischen Wechselfeldern (siehe Abb. 1.1).

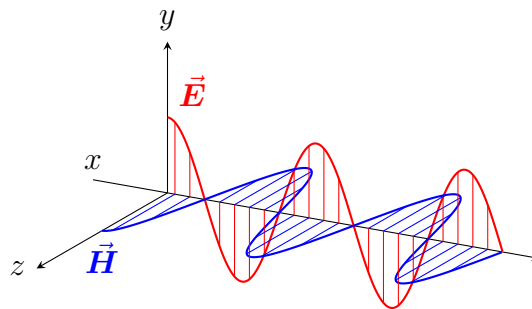


Abbildung 1.1.: Einfache Darstellung elektromagnetischer Strahlung.

Die Ausbreitungsrichtung der Welle wird durch den Wellenvektor \hat{k} angegeben (entspricht der x-Achse in Abb. 1.1). Sowohl das elektrische, als auch das ma-

1. Einführung

agnetische Feld, steht senkrecht zum Wellenvektor. Genauer gesagt, bilden die drei Vektoren ein Rechtssystem:

$$\hat{E} \times \hat{H} = \hat{k}$$

Wird beispielhaft die elektrische Komponente der EM-Strahlung betrachtet, so kann ihr Betrag E als oszillierende Funktion beschrieben werden¹:

$$E(x,t) = E_0 \exp(i(kx - \omega t)) \quad (1.1)$$

Dabei ist k der Betrag des Wellenvektors

$$k = \|\vec{k}\| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.2)$$

und ω ist die Kreisfrequenz.

$$\omega = \frac{2\pi}{T} \quad (1.3)$$

Hier ist T die Periodendauer.

Gleichung (1.1) gilt für eine eindimensionale Ausbreitung der Welle. Für den mehrdimensionalen Fall, muss x durch den Ortsvektor \vec{r} ersetzt werden:

$$E(\vec{r},t) = E_0 \exp(i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)) \quad (1.4)$$

Der **Poynting-Vektor** \vec{S} beschreibt die Richtung des Energietransports und hat die Dimension einer Leistungsdichte.

$$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H} \quad [\vec{S}] = \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \quad (1.5)$$

In direktem Bezug hierzu steht die **Intensität** I der Welle. Hierbei handelt es sich um den Betrag der zeitlich gemittelten Leistungsdichte an einem bestimmten Ort \vec{r} .

$$I(\vec{r}) = |\overline{\vec{S}(\vec{r},t)}| = |\overline{E(\vec{r},t) \times H(\vec{r},t)}|$$

Da der Betrag des elektrischen und magnetischen Feldes in einer elektrischen Welle stets proportional zueinander sind, kann diese Beziehung vereinfacht als

$$I \propto |E|^2 \quad (1.6)$$

¹In der Beschreibung über die komplexe e -Funktion wird das elektrische Feld zu einer komplexen Größe. Soll der messbare Wert bestimmt werden, so wird je nach Situation der Realteil ausgewertet oder der Betrag berechnet (vgl. z.B. die komplexe Wellenfunktion in der QM).

Intensität interferierender Wellen

Bei Interferenz mehrerer Wellen, addieren sich die Felder, aber **nicht** (zwangsläufig) die Intensitäten.

1.1.1. Interpretation im Teilchenbild

Über die de-Broglie Beziehung, kann jedem Teilchen eines Impulses p auch eine Wellenlänge λ zugeordnet werden.

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.7)$$

h bezeichnet hierbei das Plank'sche Wirkungsquantum.

Etwas umgeschrieben kann der Impuls einer Welle somit berechnet werden über

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda} = \hbar k$$

Das bedeutet also, dass der Linearimpuls \vec{p} eines Photons über

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \quad (1.8)$$

berechnet werden kann.

1.2. Wechselwirkung von EM-Strahlung mit Materie

1.2.1. Streuung

Bei der Streuung werden 3 Fälle unterschieden:

1. elastisch
2. inelastisch
3. resonant (Absorption)

1. Einführung

Bei der elastischen Streuung ändert sich der Impuls des Photons durch die Streuung nicht. Lediglich seine Richtung. Das bedeutet, dass der Betrag des Wellenvektors \vec{k} erhalten bleibt. Es handelt sich hierbei um die Grundlage der klassischen Diffraktions- und Streumethoden.

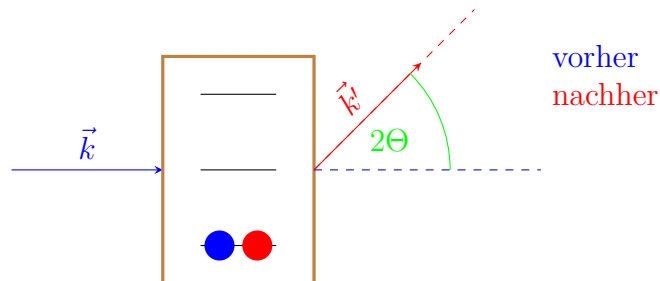


Abbildung 1.2.: Schematische Darstellung der elastischen Streuung an einem Teilchen (hier dargestellt als brauner Kasten).

Bei der inelastischen Streuung hingegen, wird ein Teil des Impulses des Photons absorbiert, sodass das Photon nicht nur eine Richtungs-, sondern auch eine Impulsänderung erfährt. Dies ist Grundlage der Raman-Streuung und -spektroskopie.

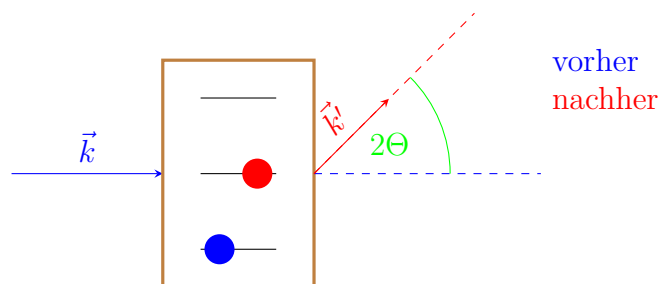


Abbildung 1.3.: Schematische Darstellung der inelastischen Streuung an einem Teilchen (hier dargestellt als brauner Kasten).

Bei der resonanten Streuung (häufig auch als Absorption bezeichnet) wird der gesamte Impuls des Photons auf das Teilchen übertragen. Es wird absorbiert. Die Differenz der Energieniveaus ΔE des Teilchens muss dabei genau gleich der Energie des absorbierten Photons sein (Resonanzbedingung). Dieses Phänomen ist Grundlage für die optische Spektroskopie.

1.2. Wechselwirkung von EM-Strahlung mit Materie

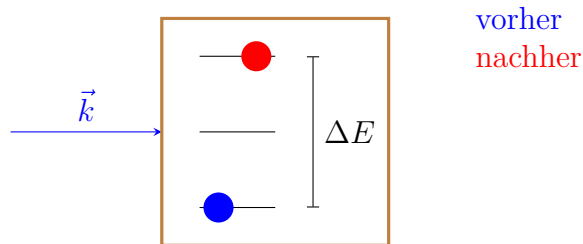


Abbildung 1.4.: Schematische Darstellung der resonanten Streuung an einem Teilchen (hier dargestellt als brauner Kasten).

Elastische Streuung im Wellenbild

Grundlage der elastischen Streuung im Wellenbild ist das Prinzip von Eugens. Demnach wird jeder Punkt einer Wellenfront als Ausgangspunkt einer kugelförmigen Elementarwelle betrachtet.

Es ergeben sich zwei Extremfälle: Die **Rayleigh-Streuung**, bei der die Strahlung an einem Objekt gestreut wird, welches sehr viel kleiner, als die Wellenlänge der Strahlung ist ($d \ll \frac{\lambda}{20}$) und die **Mie-Streuung**, bei der das Gegenteil der Fall ist ($d \gg \frac{\lambda}{20}$).

Im Falle der Rayleigh-Streuung, kann die sogenannte interpartikuläre Interferenz vernachlässigt werden, da die Phasendifferenz der Elementarwellen, die an der Vorder-, bzw. Rückseite des Streuzentrums entstehen, praktisch Null ist.

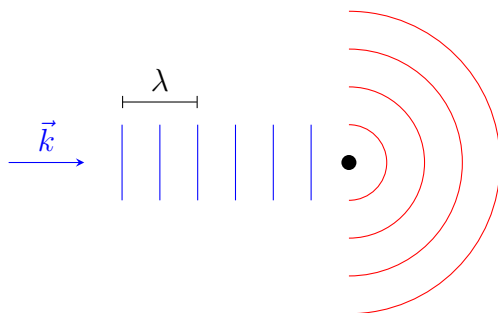


Abbildung 1.5.: Schematische Darstellung der Rayleigh-Streuung. Es ist besonders darauf zu achten, dass gleichmäßig in alle Richtungen gestreut wird.

1. Einführung

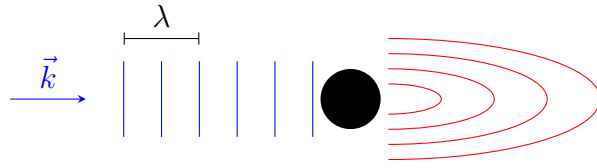


Abbildung 1.6.: Schematische Darstellung der Mie-Streuung.

Der Streuvektor

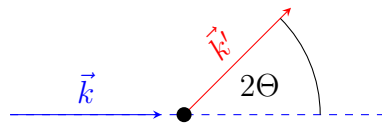


Abbildung 1.7.: Skizze zur Streuung

Der **Streuvektor** \vec{q} ist definiert als

$$\vec{q} := \vec{k}' - \vec{k} \quad (1.9)$$

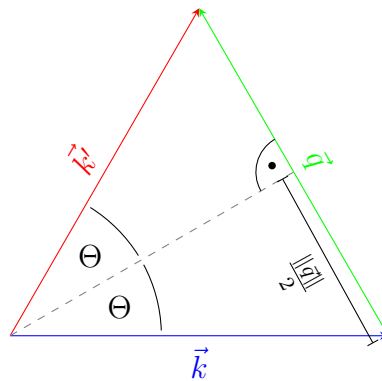


Abbildung 1.8.: Schematische Darstellung des „Streudreiecks“ für elastische Streuung ($\|\vec{k}\| = \|\vec{k}'\|$)

Aus Abbildung 1.8 ist erkenntlich (vgl. zusätzlich Gleichung (1.2)), dass der Betrag $\|\vec{q}\|$ gegeben ist als

$$\|\vec{q}\| = 2\|\vec{k}\| \sin(\Theta) = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\Theta) \quad (1.10)$$

1.2. Wechselwirkung von EM-Strahlung mit Materie

Wird Gleichung (1.9) mit \hbar multipliziert, so ergibt sich

$$\hbar\vec{q} = \hbar\vec{k}' - \hbar\vec{k}$$

Das entspricht gemäß Gleichung (1.8) einer Impulsbilanz, wobei $-\hbar\vec{q} = \Delta\vec{p}$ der während der Streuung auf das Teilchen übertragene Impuls ist.

Beugung

Das Phänomen der **Beugung** tritt auf, wenn die Streuwellen mehrerer Streuzentren miteinander interferieren. („Beugung = Streuung + Interferenz“)

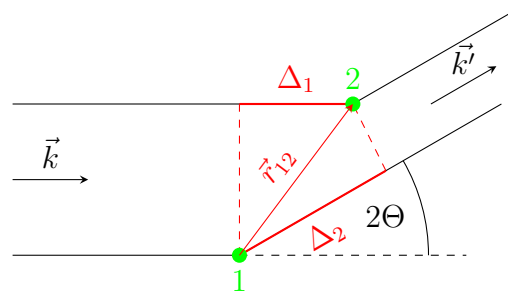


Abbildung 1.9.: Skizze zur Beugung einer Welle

Der geometrische Gangunterschied Δ der beiden in Abb. 1.9 gezeigten Strahlen, beträgt

$$\begin{aligned} \Delta &= \Delta_2 - \Delta_1 \\ &= \vec{r}_{12} \cdot \hat{k}' - \vec{r}_{12} \cdot \hat{k} = (\hat{k}' - \hat{k}) \cdot \vec{r}_{12} \end{aligned}$$

Die Phasendifferenz zweier interferierender Streuwellen $\Delta\varphi_{12}$ kann berechnet werden als

$$\begin{aligned} \Delta\varphi &= \frac{2\pi}{\lambda} \Delta = \left(\frac{2\pi}{\lambda} \hat{k}' - \underbrace{\frac{2\pi}{\lambda} \hat{k}}_{\|\vec{k}\|} \right) \cdot \vec{r}_{12} \\ &= (\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}_{12} \end{aligned}$$

1. Einführung

Mit Hilfe der Definition des Streuvektors \vec{q} gemäß Gleichung (1.9) ergibt sich somit

$$\Delta\varphi_{12} = \vec{q} \cdot \vec{r}_{12} \quad (1.11)$$

Für $\Delta\varphi_{12} = 2k\pi$ handelt es sich um konstruktive Interferenz und für $\Delta\varphi_{12} = (2k + 1)\pi$ um destruktive Interferenz ($k \in \mathbb{N}_0$).

Aufgrund dieser Interferenz entstehen die typischen Interferenz- und Beugungsmuster, welche Rückschlüsse auf die Anordnung der Streuzentren erlauben. Somit handelt es sich um das Grundprinzip der Strukturaufklärung mittels Diffraktionsmethoden.

1.3. Diffraktionsmethoden

Streuung, Interferenz und Beugung sind allgemeine Eigenschaften von Wellen (und nicht etwa Besonderheiten von Lichtwellen). Das bedeutet, dass sowohl Photonen, als auch Materiewellen als „Sonden“ in Diffraktionsexperimenten einsetzbar sind.

Tabelle 1.1.: Übersicht über die wichtigsten Diffraktionsmethoden in der Chemie

Sonde	λ	Elementarprozess	Informationen
Röntgenphotonen	$\approx 1 \text{ \AA}$	Streuung an Hüllenelektronen der Atome	Anordnung der Atome im Kristall; Molekülstruktur
VIS-Photonen	$\approx 500 \text{ nm}$	Streuung an Dichte- und Konzentrationsfluktuationen	Größe und Gestalt von Makromolekülen, Mizellen, Nanopartikeln, usw. in Lösung
Neutronen	$\approx 1 \text{ \AA}$	Streuung an Atomkernen (Spin!)	vgl. Röntgen, jedoch bessere Lokalisation leichter Atome; magnetische Strukturen (ferro-/antiferromagnetisch)

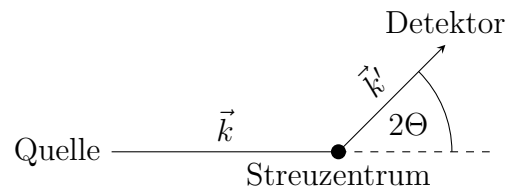


Abbildung 1.10.: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Diffraktionsexperiments

2. Röntgenbeugung

Ein Röntgendiffraktogramm liefert die Elektronendichteverteilung ρ_e in der Probe, da diese proportional zu der gemessenen Intensität im Diffraktogramm ist.

$$I(\vec{q}) \propto \rho_e(\vec{r})$$

Die theoretische Beschreibung des Beugungsprozesses findet dabei hierarchisch in mehreren Stufen statt:

1. Elementarer Streuprozess: Streuung eines (Röntgen-) Photons an einem einzelnen Elektron (Thomson-Streuung)
2. Phasengerechte Summation über alle Elektronen eines einzelnen Atoms (Atomformfaktoren)
3. Phasengerechte Summation über alle Atome in einem Molekül (Molekülformfaktoren)
4. Phasengerechte Summation über alle Teilchen (Atome bzw. Moleküle) der Probe / Elementarzelle (Strukturfaktor)

2. Röntgenbeugung

2.1. Streuung an einem Elektron (Thomson-Streuung)

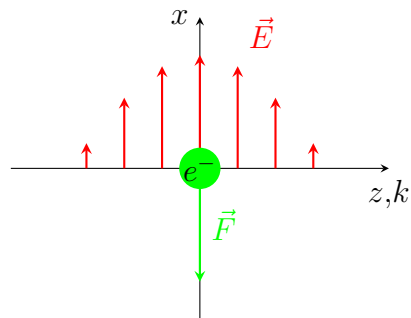


Abbildung 2.1.: Wechselwirkung eines Elektrons mit einer EM-Welle

Wie in Abb. 2.1 dargestellt erfährt ein Elektron im elektrischen Feld einer EM-Welle eine dem Feldvektor entgegen gerichtete Kraft¹. Diese führt zu einer Positionsänderung Δr_e des Elektrons. Da das elektrische Feld am Ort des Elektrons zeitlich periodisch ist, wird das Elektron somit ebenfalls zu einer Schwingung mit der selben Frequenz angeregt. Aufgrund der fast vernachlässigbar kleinen Masse eines Elektrons, schwingt es ziemlich genau mit einer Phasenverschiebung um π relativ zum elektrischen Feld der EM-Welle.

¹entgegen gerichtet, da das Elektron eine negative Ladung trägt

2.1. Streuung an einem Elektron (Thomson-Streuung)

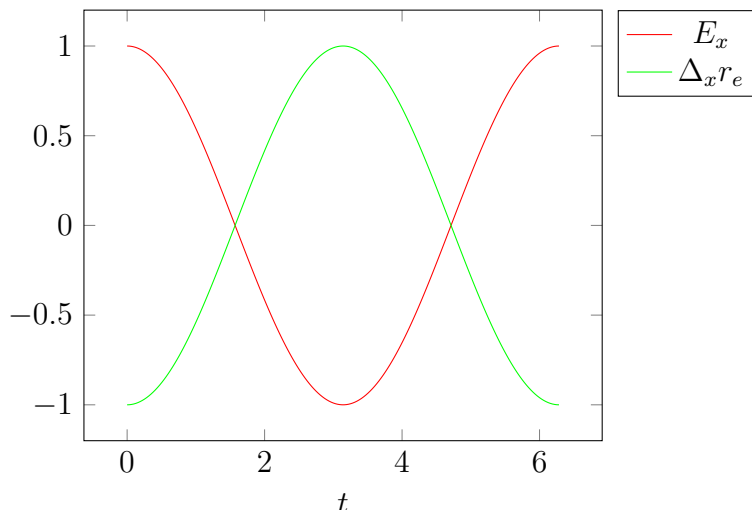


Abbildung 2.2.: Darstellung der Schwingung des Elektrons relativ zur Schwingung des elektrischen Feldes der EM-Welle

Das Elektron das nun zu einer erzwungen Schwingung angeregt wird, emittiert es als beschleunigte Ladung seinerseits eine EM-Welle gleicher Frequenz, die sich als Streuwelle in alle Richtungen ausbreitet.

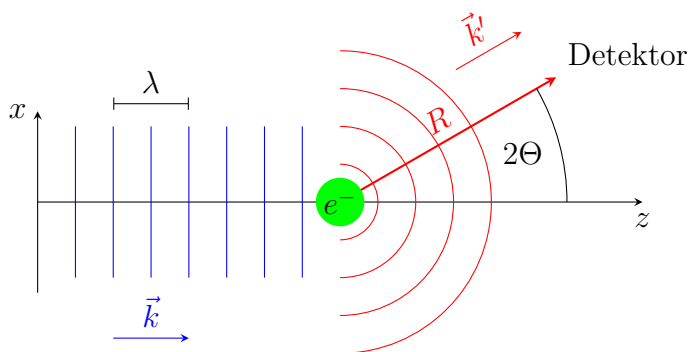


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung des Zustandekommens der Thomson-Streuung

Dass Abb. 2.3 im Wesentlichen gleich aussieht, wie Abb. 1.2 liegt daran, dass es sich bei der Thomson-Streuung um eine elastische Streuung handelt. Dies ist einfach daran zu erkennen, dass die Frequenz der Streuwelle gleich der Frequenz der einfallenden Welle ist. Somit muss gemäß Gleichung (1.8) auch ihr Impuls identisch sein.

2. Röntgenbeugung

Der Betrag des elektrischen Feldes der Streuwelle E' am Ort des Detektors ist für einen makroskopischen Versuchsaufbau ($R \gg \lambda$)² durch folgende Gleichung gegeben:

$$E'(R,t) = F_p(2\Theta)r_e \frac{E_0}{R} \exp(-i(k'R - \omega t)) \quad (2.1)$$

Hierbei ist r_e der „klassische Elektronenradius“ (der Radius den ein Elektron hätte, wenn es sich um ein kugelförmiges Teilchen handeln würde) und $F_p(2\Theta)$ ist der Polarisationsfaktor:

$$F_p(2\Theta) = \begin{cases} \cos(2\Theta) & \text{Polarisation in Streuebene („horizontal“)} \\ 1 & \text{Polarisation } \perp \text{ zur Streuebene („vertikal“)} \end{cases} \quad (2.2)$$

Die Streuebene in Abb. 2.3 wäre die xz -Ebene.

$$r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} \approx 2,818 \cdot 10^{-15} \text{ m} \quad (2.3)$$

Für unpolarisierte Röntgenstrahlung muss der Polarisationsfaktor gemittelt werden, was zu

$$\langle F_p^2 \rangle = \frac{1 + \cos^2(2\Theta)}{2} \quad (2.4)$$

Beispielhaft kann so die Intensität (die proportional zum Quadrat der elektrischen Feldstärke ist) der Streuwelle an einem Detektor für $2\Theta = 60^\circ$ und $R = 0,3 \text{ m}$ berechnet werden.

$$\frac{I}{I_0} \approx 5,5 \cdot 10^{-29}$$

Es ist also klar zu erkennen, dass nur ein winziger Bruchteil der einfallenden Strahlungsintensität auch gestreut wird. Das bedeutet, dass die verwendeten Detektoren möglichst sensibel und die verwendete Eingangsstrahlung möglichst intensiv sein sollte.

2.2. Streuung an einem Atom/Molekül

Betrachtet werden soll ein Atom mit z Elektronen. Die Elektronendichteverteilung $\rho_e(\vec{r})$ ist hierbei aus einem entsprechenden Atomorbital durch die Quantenmecha-

²Es handelt sich somit um das „Fernfeld“

2.2. Streuung an einem Atom/Molekül

nik gegeben.

Der gewählte Ansatz ist nun die Elektronenhülle in Volumenelemente dV zu zerlegen, die jeweils $dn_e = \rho_r(\vec{r})dV$ Elektronen enthalten. Die Beiträge der einzelnen Volumenelemente zur gesamten Streuung muss dann phasengerecht aufsummiert werden, um die Streuung an dem Atom beschreiben zu können.

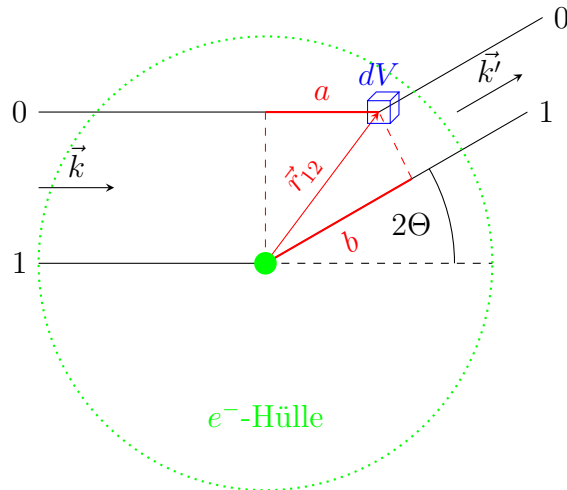


Abbildung 2.4.: Schematische Skizze zur Beugung an einem Atom.

Die Phasendifferenz Δ_{01} der beiden Strahlen kann analog zu Gleichung (1.11) berechnet werden:

$$\Delta_{01} = -\vec{q} \cdot \vec{r}$$

Der **Atomformfaktor** f^{at} ergibt sich daraus (ohne Herleitung) als

$$f^{\text{at}} = \int_V \rho_e(\vec{r}) \cdot \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.5)$$

Mathematisch betrachtet ist Gleichung (2.5) die Fouriertransformierte der Elektronendichteverteilung (vom \vec{r} - in den \vec{q} -Raum).

Außerdem ist zu erkennen, dass für $\vec{q} = \vec{0}$ $f^{\text{at}} = z$ gilt. In Worten bedeutet dies, dass alle Elektronen in diesem Winkel in Phase streuen (keine destruktive Interferenz).

2. Röntgenbeugung

In Bezug auf die Grenzwerte gilt $\lim_{\|\vec{q}\| \rightarrow \infty} (f^{\text{at}}) = 0$ (aufgrund der enthaltenen e-Funktion). Das bedeutet, dass das Streuvermögen eines Atoms für extrem kleine Wellenlänge praktisch Null ist (vgl. Gleichung (1.10)).

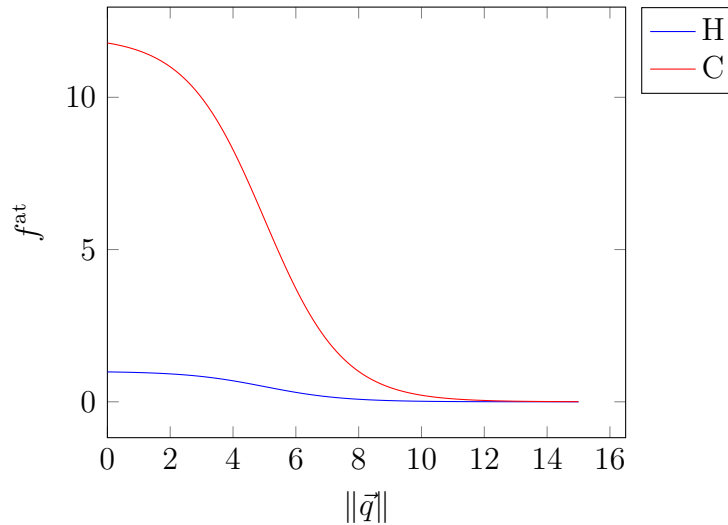


Abbildung 2.5.: Schematischer Verlauf von $f^{\text{at}}(\|\vec{q}\|)$ für Wasserstoff, bzw. Kohlenstoff

In Abb. 2.5 ist nochmals zu erkennen, dass für $\vec{q} = \vec{0}$ $f^{\text{at}} = z$ gilt. Außerdem kann erkannt werden, dass das Streuvermögen eines Atoms mit seiner Ordnungszahl zunimmt (mehr Elektronen an denen gestreut werden kann). Eine direkte Konsequenz hiervon ist, dass Wasserstoffatome durch Röntgenbeugung nur schwer lokalisierbar sind³.

Kann das betrachtete System als radialsymmetrisch (isotrop) betrachtet werden⁴, so kann die vereinfachte „Debye’sche Streuformel“ verwendet werden:

$$f^{\text{at}}(q) = \int_{r=0}^{\infty} 4\pi r^2 \rho_e(r) \underbrace{\frac{\sin(qr)}{qr}}_{\langle \exp(-i\vec{q}\vec{r}) \rangle} dr \quad (2.6)$$

Eine nützliche Eigenschaft von Gleichung (2.6) ist, dass der über sie berechnete Atomformfaktor reellwertig ist.

³Eine besser geeignete Methode ist hier die Neutronenstreuung, da diese am Atomkern statt an den Elektronen statt findet.

⁴Bei Atomen ist dies in der Regel eine sehr gute Näherung

2.3. Streuung an einem einzelnen Molekül

Der Atomformfaktor ist eine für alle Elemente (und die meisten Ionen) tabellierte Größe. Zur Tabellierung wird er typischerweise durch eine Reihe von Gaußfunktionen angenähert:

$$f^{\text{at}}(q) = \sum_i a_i \exp\left[-b_i \left(\frac{q}{4\pi}\right)^2\right] + c$$

Tabelliert werden dabei die Variablen a_i , b_i und c .

Der Betrag des elektrischen Feldvektors der gestreuten Welle E' im Abstand R von dem streuenden Atom, ist gegeben durch

$$E'(R,t) = f^{\text{at}}(q) \underbrace{F_p r_e \frac{E_0}{R} \exp(-i(k'R - \omega t))}_{\text{Streuung eines einzelnen } e^-} \quad (2.7)$$

Aus Gleichung (2.7) kann abgeleitet werden, dass ein Atom $f^{\text{at}}(q)$ -fach stärker streut, als ein einzelnes Elektron.

2.3. Streuung an einem einzelnen Molekül

Prinzipiell ist es möglich die Molekülformfaktoren analog zu den Atomformfaktoren zu bestimmen, wobei Molekülorbitale für die Bestimmung der Elektronendichteverteilung heran gezogen werden.

In der Praxis werden die Molekülformfaktoren jedoch üblicherweise über eine phasengerechte Summation der Atomformfaktoren angenähert.

$$f^{\text{mol}}(\vec{q}) = \sum_{\text{Atome } j} f_j^{\text{at}}(\vec{q}) \cdot \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j) \quad (2.8)$$

2. Röntgenbeugung

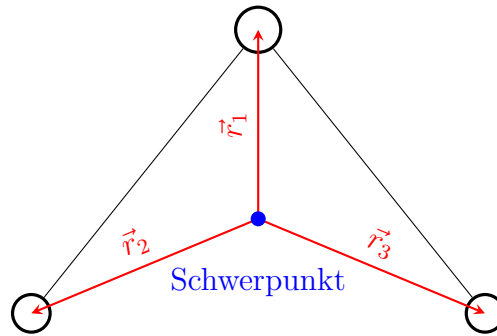


Abbildung 2.6.: Skizze zur Ermittlung des Molekülformfaktors für ein dreiatomiges Molekül

2.4. Streuung an vielen Teilchen

Zunächst soll die Streuung an zwei Teilchen mit den Formfaktoren f_1 und f_2 betrachtet werden. Der Ursprung des Koordinatensystems soll in Teilchen 1 liegen, sodass der Abstand der beiden Teilchen über \vec{r}_2 gegeben ist.

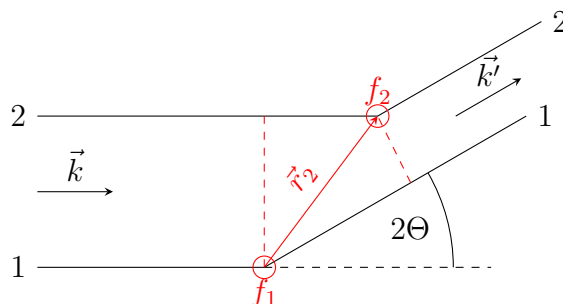


Abbildung 2.7.: Schematische Skizze zur Beugung an zwei Teilchen.

Der Betrag des elektrischen Feldvektors der Streuwelle E'_1 , bzw. E'_2 ist gegeben (vgl. Gleichung (2.7)) als

$$E'_1 = f_1 \cdot \frac{E_0 F_p}{R} r_e \exp(i(\vec{k}\vec{R} - \omega t))$$

$$E'_2 = f_2 \cdot \frac{E_0 F_p}{R} r_e \exp(i(\vec{k}\vec{R} - \omega t - \vec{q} \cdot \vec{r}_2))$$

Der Gesamtbetrag E' setzt sich additiv aus den beiden Teilbeträgen zusammen:

$$E' = \underbrace{\frac{E_0 F_p r_e}{R}}_{\text{Streuampl. einzelnes } e^-} \cdot \underbrace{(f_1 + f_2 \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_2))}_{\text{Streuampl. Struktur}} \cdot \underbrace{\exp(i(\vec{k}\vec{R} - \omega t))}_{\text{Wellenfunktion}}$$

Dies legt die Einführung einer **Streuamplitude** $F(\vec{q})$ nahe:

$$F(\vec{q}) = f_1 + f_2 \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_2)$$

Dieser enthält nun sowohl Informationen über die Art der Teilchen (über die Formfaktoren f_1 und f_2), sowie über deren relative Anordnung (\vec{r}_2) zueinander.

Für ein allgemeines System aus N Teilchen gilt analog

$$F(\vec{q}) = \sum_{j=1}^N f_j \cdot \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j) \quad (2.9)$$

Für den Fall von N identischen Teilchen gilt $f_1 = f_2 = \dots = f_N = f$, womit sich Gleichung (2.9) nochmals vereinfachen lässt:

$$F(\vec{q}) = f \sum_{j=1}^N \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j)$$

Mit Hilfe dieser Streuamplitude lässt sich nun eine Intensität relativ zu der Streuung eines einzelnen Elektrons berechnen (hier für das Beispiel N identischer Teilchen):

$$\begin{aligned} I(\vec{q}) &= F(\vec{q}) \cdot F^*(\vec{q}) \\ &= f^2 \left(\sum_{j=1}^N \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j) \right) \cdot \left(\sum_{k=1}^N \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_k) \right) \\ &= f^2 \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \exp(-i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_k)) \end{aligned}$$

Diese Doppelsumme enthält nun genau N Fälle, in denen $j = k$ und somit $\vec{r}_j - \vec{r}_k = \vec{0}$ gilt. Diese Fälle können gesondert betrachtet und vor die Summe gezogen

2. Röntgenbeugung

werden:

$$\begin{aligned}
 I(\vec{q}) &= f^2 \left[N + \sum_{j=1}^N \sum_{k \neq j}^N \exp(-i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_k)) \right] \\
 &= N f^2 \left[1 + \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{k \neq j}^N \exp(-i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_k)) \right]
 \end{aligned}$$

Dieser Ansatz liefert somit die Definition des **Strukturfaktors** $S(\vec{q})$, dessen Wert im Gegensatz zu der Streuamplitude von der Teilchenzahl N unabhängig ist.

$$S(\vec{q}) = 1 + \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{k \neq j}^N \exp(-i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_k)) \quad (2.10)$$

Insgesamt ergibt sich für die relative Intensität der Streuwelle von N identischen Teilchen somit

$$\underbrace{I(\vec{q})}_{\substack{\text{Intensität} \\ \text{(rel. zu einzelner } e^-)}} = N \cdot \underbrace{f^2(\vec{q})}_{\substack{\text{Formfaktor: berücksichtigt} \\ \text{intrapartikuläre Interferenz}}} \cdot \underbrace{S(\vec{q})}_{\substack{\text{Strukturfaktor: berücksichtigt} \\ \text{interpartikuläre Interferenz}}} \quad (2.11)$$

Dieser Ansatz erlaubt es nun die Beugung separat auf einen Beitrag der „Teilchenstruktur“ ($f(\vec{q})$), sowie auf einen Beitrag der Anordnung der Teilchen ($S(\vec{q})$) zurück zu führen. Dies erlaubt eine einheitliche Beschreibung der Streuung in nah- und ferngeordneten Systemen (z.B. Flüssigkeiten und Kristalle).

Die Einflüsse der beiden Teile kann sehr schön in sogenannten „optischen Transformationen“ veranschaulicht werden.

Anmerkungen zur Kristallographie

In der Kristallographie wird typischerweise ein anderer Ausgangspunkt gewählt. Statt identischer Teilchen, wird hier die Elementarzelle des Kristalls als kleinste sich wiederholende Einheit betrachtet. Deswegen wird für die Streuamplitude lediglich über alle Atome in der Elementarzelle n summiert:

$$F(\vec{q}) = \sum_{j=1}^n f_j \exp(-i\varphi_j)$$

2.5. Röntgenbeugung an Flüssigkeiten & Kristallen

Da die Streuvektoren \vec{q} stets senkrecht auf den Netzebenen (h,k,l) stehen, gilt

$$\varphi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

Hierbei sind x_j , y_j und z_j die fraktionalen Atomkoordinaten der Atome (in Bruchteilen von h , k und l).

Daraus resultiert der „Strukturfaktor der Elementarzelle“⁵:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \exp(i - 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j))$$

2.5. Röntgenbeugung an Flüssigkeiten & Kristallen

In einer Flüssigkeit von N Teilchen ergeben sich $\frac{N(N-1)}{2}$ fluktuierende Teilchenabstände $\vec{r}_j - \vec{r}_k$. Für 1 mol wären das bereits etwa 10^{47} .

Der Fluktuation der Teilchenabstände wird über die Verwendung eines mittleren Teilchenabstands Rechnung getragen. Die Berechnung dieses mittleren Abstands ist allerdings nicht trivial. Außerdem stellt sich die Frage, wie der Strukturfaktor für einen solchen Fall berechnet werden muss. Die Antwort auf beide Fragen liefert die sogenannte „Paarkorrelationsfunktion“.

2.5.1. Paarkorrelationsfunktion

Wechselwirkungsfreie Teilchen

Wenn die einzelnen Teilchen in einer Probe nicht miteinander wechselwirken, so ist die lokale Teilchendichte $\rho(\vec{r})$ in jedem Punkt im Raum gleich der mittleren Teilchendichte ρ_0 :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 = \frac{N}{V} \quad (2.12)$$

Das bedeutet, dass alle möglichen Teilchenabstände gleich wahrscheinlich sind.

⁵Streng genommen handelt es sich hier um die Streuamplitude, aber in der Kristallographie wird dennoch von einem Strukturfaktor gesprochen.

2. Röntgenbeugung

Wechselwirkende Teilchen

Betrachtet werden sollen die Teilchen bei einer hinreichend niedrigen Temperatur, bzw. hoher Teilchendichte. In diesem Fall kommt es zu einer Strukturbildung (Nahordnung in Flüssigkeiten und Fernordnung in Kristallen).

Dies führt zu einer Korrelation der Teilchenorte. Das bedeutet, dass diese nicht mehr statistisch unabhängig („zufällig“) sind und somit bestimmte Teilchenabstände häufiger und andere seltener, als bei einer zufälligen Verteilung auftreten.

Die direkte Konsequenz hiervon ist, dass die lokale Teilchendichte $\rho(\vec{r})$ ortsabhängig ist (die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen an einem bestimmten Ort zu finden ist für verschiedene Orte unterschiedlich). Die Abweichung dieser Dichte von der globalen (durchschnittlichen) Teilchendichte ρ_0 wird dann von der **Paarkorrelationsfunktion** $g_2(\vec{r})$ beschrieben:

$$\rho(\vec{r}) = g_2(\vec{r}) \cdot \rho_0 = g_2(\vec{r}) \cdot \frac{N}{V} \quad (2.13)$$

\vec{r} gibt dabei den Abstand zu einem bestimmten „Referenzteilchen“ im System an.

Für den Fall von sogenannten „einfachen Flüssigkeiten“ sind alle Richtungen \vec{r} gleichwertig (isotrop), sodass statt mit \vec{r} auch einfach mit dem Abstand $r = \|\vec{r}\|$ gerechnet werden kann. Somit geht Gleichung (2.13) direkt in die **radiale Paarkorrelationsfunktion** $g_2(r)$ über:

$$g_2(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} \quad (2.14)$$

In diesem Fall ist die Anzahl der sich im Bereich $r \dots r + dr$ befindlichen Teilchen $dN(r \dots r + dr)$ gegeben als

$$dN(r \dots r + dr) = g_2(r) \rho_0 \underbrace{4\pi r^2 dr}_{dV}$$

Qualitative Beispiele

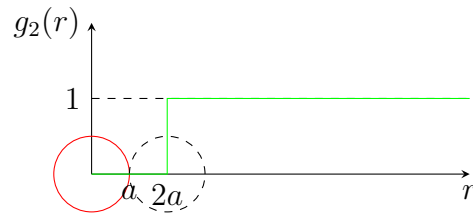


Abbildung 2.8.: Paarkorrelationsfunktion für ein ideales Gas

In Abb. 2.8 ist zu erkennen, dass alle Abstände $r \geq 2a$ gleich wahrscheinlich sind⁶.

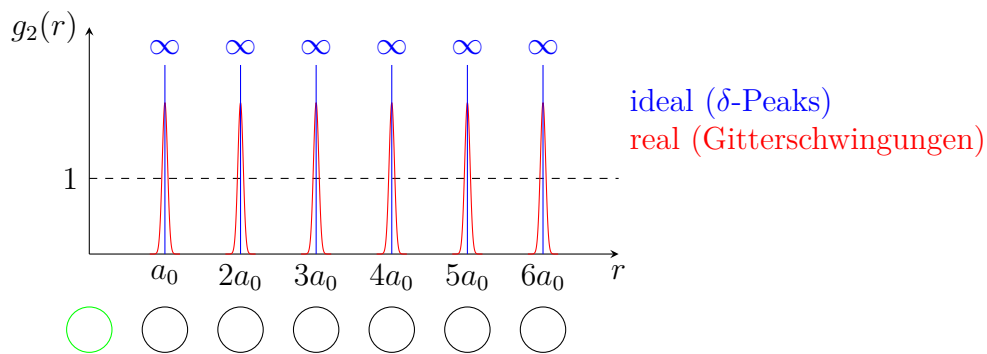


Abbildung 2.9.: Paarkorrelationsfunktion für einen (ideal) Kristall

In einem Kristall (siehe Abb. 2.9) ergibt sich eine diskrete Abstandsverteilung mit (mehr oder weniger) scharfen Peaks.

⁶Die $2a$ rühren daher, dass sich Teilchen nicht ineinander befinden können. Streng genommen besitzen Teilchen in einem idealen Gas aber auch keine räumliche Ausdehnung ($a = 0$), sodass diese Beschränkung ebenfalls hinfällig wird.

2. Röntgenbeugung

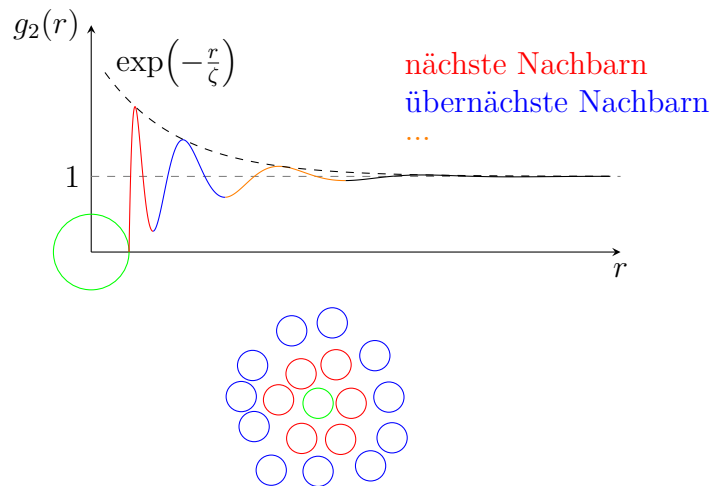


Abbildung 2.10.: Paarkorrelationsfunktion für eine einfache Flüssigkeit.

In einer einfachen Flüssigkeit (siehe Abb.2.10) findet sich eine Nahordnung wieder. Dies bedeutet, dass es für kurze Abstände noch präferierte Orte gibt, an denen ein weiteres Teilchen eher gefunden werden kann, als an anderen. Je größer der Abstand jedoch wird, desto diffuser wird die Verteilung, bis sie sich für sehr große Abstände schließlich einer rein statistischen Verteilung annähert.

Charakteristisch hierbei ist die sogenannte **Korrelationslänge** ξ , die angibt, wie lange sich die Nahordnung aufrecht erhalten kann. Im Grenzfall eines idealen Kristalls gilt $\xi \rightarrow \infty$.

Interpretation

Die Paarkorrelationsfunktion beschreibt die Abstandsverteilung der Teilchen, d.h. wie häufig bestimmte Abstände $\vec{r} = \vec{r}_j - \vec{r}_k$ in einer Struktur auftreten. Mit Hilfe dieser Information lässt sich dann der Strukturfaktor $S(\vec{q})$ berechnen.

Die Beschreibung erfolgt dabei als lokale Abweichung der Teilchendichte $\delta\rho(\vec{r})$ vom globalen Mittelwert ρ_0 :

$$\begin{aligned}\rho(\vec{r}) &= \rho_0 + \delta\rho(\vec{r}) = g_2(\vec{r})\rho_0 \\ \Leftrightarrow \delta\rho(\vec{r}) &= \rho_0 (g_2(\vec{r}) - 1)\end{aligned}$$

Alles in allem kann fest gehalten werden, dass die Paarkorrelationsfunktion von zentraler Bedeutung für die Beschreibung der Thermodynamik von Fluiden ist.

2.5.2. Strukturfaktoren und Paarkorrelation

Für N fluktuierende Teilchen kann Gleichung (2.10) über einen Mittelwert ausgedrückt werden:

$$S(\vec{q}) - 1 = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k \neq j}^N \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)) \right\rangle$$

In diesen Mittelwert fließen additiv alle tatsächlich auftretenden Teilchenabstände mit ein. Da in einem makroskopischen System die Teilchenzahl sehr hoch und somit die Anzahl der auftretenden Abstände noch viel größer ist, kann diese Summe auch durch ein Integral über alle *möglichen* Teilchenabstände angenähert werden. Hierbei müssen die möglichen Abstände mit der Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens gewichtet werden.

$$\left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k \neq j}^N \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)) \right\rangle \approx \sum_{i=1}^N \int \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) dN(\vec{r}) = N \cdot \int \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) dN(\vec{r})$$

$dN(\vec{r})$ gibt an, wie viele Teilchen sich im Mittel im Abstand \vec{r} befinden und kann über die Paarkorrelationsfunktion ausgedrückt werden:

$$dN(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) \cdot dV = \rho_0 g_2(\vec{r}) \underbrace{d^3\vec{r}}_{dV}$$

Somit gilt für den Strukturfaktor

$$S(\vec{q}) - 1 = \underbrace{\frac{N}{V}}_{\rho_0} \cdot \int_V g_2(\vec{r}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.15)$$

Bei genauerer Betrachtung von Gleichung (2.15) könnte auffallen, dass es sich bei dem Strukturfaktor im Wesentlichen um die Fouriertransformierte der Paarkorrelationsfunktion handelt.

2. Röntgenbeugung

Für die relative Streuintensität $I(\vec{q})$ gilt somit

$$I(\vec{q}) = N \cdot \underbrace{f^2(\vec{q})}_{\text{FT der } e^- \text{-Dichte eines einzelnen Teilchens}} \cdot \underbrace{S(\vec{q})}_{\text{FT d. Paarkorrelationsfunktion der Teilchen}}$$

2.5.3. Flüssigkeitsstreuung

In einer isotropen Flüssigkeit genügt es den Betrag des Abstands r statt dem Abstandsvektor \vec{r} zu betrachten. Der mittlere Teilchendurchmesser einer solchen Flüssigkeit sei a und die Korrelationslänge sei ξ .

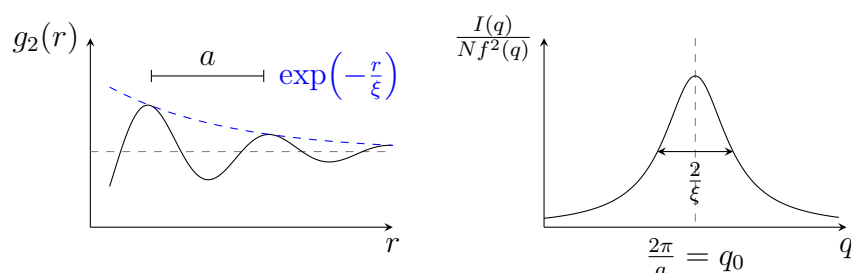


Abbildung 2.11.: Schematische Darstellung einer Paarkorrelationsfunktion einer einfachen Flüssigkeit, sowie ihrer Fouriertransformierten (rechts).

Aus Abb. 2.11 geht hervor, dass die relative Streuintensität proportional zu

$$\frac{1}{(q - q_0)^2 + \xi^{-2}}$$

ist. Das bedeutet, dass eine isotrope Flüssigkeit eine diffuse Streuverteilung in Form einer Lorentzkurve um q_0 erzeugt. Die Halbwertsbreite dieses Peaks ist $\Delta q_{1/2} = \frac{2}{\xi}$.

Des Weiteren ist zu erkennen, dass bei bekannter Streuintensität $I(q)$ durch eine Rücktransformation von $\frac{I(q)}{Nf^2(q)}$ auf die Paarkorrelationsfunktion $g_2(r)$ geschlossen werden kann. Somit existiert also ein Weg $g_2(r)$ aus experimentellen Daten zu bestimmen.

Über quantitative Betrachtungen einer isotropen Flüssigkeit kann der Strukturfaktor $S(q)$ aus Gleichung (2.15) durch Mittelung über alle möglichen Winkel ge-

2.5. Röntgenbeugung an Flüssigkeiten & Kristallen

wonnen werden. Dies führt zur sogenannten „Debye-Formel“ für Fluide:

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho_0 \cdot \int_0^\infty g_2(r)r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (2.16)$$

2.5.4. Bragg-Streuung

Wie in Abb. 2.9 zu erkennen ist die Paarkorrelationsfunktion für einen idealen 1D-Kristall durch eine Reihe von δ -Peaks gegeben. Besitzen diese Peaks einen Abstand d zueinander, so ergibt sich ihre Fouriertransformierte (die proportional zur relativen Streuintensität $I(q)$ ist) ebenfalls als eine Schar von δ -Peaks, die dann den Abstand $q_0 = \frac{2\pi}{d}$ aufweisen. Insgesamt gilt für die Intensität $I(q)$

$$I(q) \propto S(q) \propto \delta(q - nq_0) \quad n \in \mathbb{N}$$

Bei der Streuung an einem solchen Kristall werden also scharfe, äquidistante Peaks bei $q = nq_0$ erwartet. n wird dabei auch als **Beugungsordnung** bezeichnet.

Aus der „Reflexionsbedingung“

$$q = nq_0$$

folgt durch Einsetzen der Definition von q (siehe Gleichung (1.10)) und q_0 die **Bragg'sche Gleichung**:

$$2d \sin(\Theta) = n\lambda \quad (2.17)$$

3. Neutronenstreuung

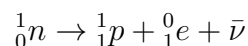
3.1. Grundlagen

Bei Neutronen handelt es sich um ungeladene Teilchen mit einer Ruhemasse von $m_n = 1,675 \cdot 10^{-27}$ kg und einem Spin von $\frac{1}{2}$. Es handelt sich also um Fermionen.

Aufgrund ihres Spins besitzen Neutronen ein magnetisches Moment $\mu_n = 1,9\mu_N$, welches aber viel schwächer als das von Elektronen ist. μ_N ist hierbei das sogenannte Kernmagneton:

$$\mu_N = \frac{m_e}{m_p} \mu_B \quad (3.1)$$

Außerhalb des Atomkerns haben Neutronen eine Lebenszeit von etwa 15 min, bevor sie gemäß



zerfallen. $\bar{\nu}$ ist dabei ein Antineutrino.

3.1.1. Beschleunigte Neutronen

Ein Neutron kann gemäß

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_n E_{\text{kin}}}}$$

als Materiewelle der Wellenlänge λ aufgefasst werden.

Aus dem Gleichverteilungssatz der Energie folgt, dass die kinetische Energie $\frac{3}{2}k_B T$ sein muss, sodass sich für die Wellenlänge eines Neutrons

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{3m_n k_B T}} \quad (3.2)$$

3. Neutronenstreuung

gilt.

Bei Raumtemperatur weist ein Neutron eine Wellenlänge von $\lambda \approx 1,5 \text{ \AA}$ auf und solange die Temperaturen unter 700 K bleiben, schrumpft die Wellenlänge eines Neutrons auch nicht unter $0,1 \text{ \AA}$. Das bedeutet, dass Neutronen in diesem Temperaturintervall die selbe Wellenlänge haben, wie charakteristische Röntgenstrahlung (z.B. Mo K_α), die in Röntgenbeugungsexperimenten verwendet wird.

3.1.2. Wechselwirkung mit Materie

Da Neutronen keine Ladung tragen, kann es offensichtlich keine Coulomb-Wechselwirkung zwischen ihnen und Materie geben. Allerdings sind Neutronen Gegenstand der sogenannten „starken Wechselwirkung“, bzw. „Kernwechselwirkung“, welche auch für den Zusammenhalt von Atomkernen verantwortlich ist. Über diese starke Wechselwirkung kann ein Neutron somit mit einem Atomkern wechselwirken und hierüber an einem solchen Kern gestreut werden. Dies wird als **nukleare Streuung** bezeichnet.

Da der Atomkern um ein Vielfaches kleiner als das Atom selbst (inklusive Elektronenhülle) ist, handelt es sich bei der nuklearen Streuung in jedem Fall um eine reine Rayleigh-Streuung ($\lambda \gg d_{\text{nukleus}}$ ist in jedem Fall erfüllt).

Somit können Experimente analog zur Röntgenbeugung durchgeführt werden, um die räumliche Struktur einer Probe zu analysieren.

Zusätzlich kann ein Neutron über sein magnetisches Moment aber auch durch magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit der Elektronenhülle eines Atoms wechselwirken. Dies funktioniert selbstverständlich nur, sofern das Atom ein magnetisches Moment ungleich Null aufweist (es hat einen Gesamtspin ungleich Null). Auch dieser Effekt kann zur Streuung von Neutronen führen. Es wird hierbei von **magnetischer Streuung** gesprochen.

3.1.3. Vergleich zwischen Röntgen- und Neutronenstreuung

Das Analogon des Atomfaktors $f(\vec{q})$ aus der Röntgenbeugung ist die sogenannte **Streulänge** b bei der Neutronenstreuung. Im Gegensatz zu f hängt b *nicht* von der Anzahl der Elektronen ab, sondern rein von der Beschaffenheit des Atomkerns.

3.2. Spezifische Anwendungen

Das bedeutet, dass die Streulänge keinen Zusammenhang mit der Ordnungszahl aufweist und auch von Isotop zu Isotop unterschiedlich ist (ggf. signifikant).

Der Vorteil hierbei ist, dass Protonen eine vergleichsweise große Streulänge besitzen und somit auch gut neben schwereren Atomen detektiert werden können (mit Röntgenbeugung ist dies häufig nicht oder nur schwer möglich). Außerdem können nun verschiedene Isotope des selben Elements voneinander unterschieden werden, was eine Isotopenmarkierung (z.B. Deuterierung) erlaubt.

Des Weiteren ist die Streulänge aufgrund der sehr kleinen Durchmesser der Atomkerne winkelunabhängig. Das vereinfacht die Auswertung der Ergebnisse, aber gleichzeitig enthalten diese dann auch weniger Informationen.

Aufgrund der nicht-vorhandenen Ladung ist auch die Absorption von Neutronen relativ gering, sodass Neutronen üblicherweise mehrere Zentimeter tief in Materie eindringen. Das erlaubt Volumeneigenschaften von Proben zu messen, ohne dass die Ergebnisse stark von Oberflächeneffekten verfälscht werden. Auf der anderen Seite bedeutet dies aber auch, dass stets sehr große Proben verwendet werden müssen, die ggf. nur schwer zugänglich sind (z.B. Einkristalle).

Die geringe Absorption ermöglicht ebenfalls „zerstörungsfreie“ Untersuchungen und insbesondere das Vermessen biologischer Proben.

Ein entscheidender Nachteil der Neutronenstreuung ist jedoch, dass die Strahlungsquellen (Kernreaktoren) ortsgebunden und hoch kompliziert sind.

3.2. Spezifische Anwendungen

3.2.1. Magnetische Streuung

Es wurde erwähnt, dass die Streulänge b richtungsunabhängig ist. Dies gilt jedoch nur, solange die zu untersuchende Probe kein magnetisches Moment (keinen Spin) besitzt. Dies liegt daran, dass sich die Streulänge in Wirklichkeit aus zwei Beiträgen zusammensetzt:

$$b(q) = b_c \pm b_m(q) \quad (3.3)$$

Hierbei ist b_c der Beitrag der nuklearen Streuung, die an den Atomkernen stattfindet und somit richtungsunabhängig ist. $b_m(q)$ hingegen ist der Beitrag der ma-

3. Neutronenstreuung

netischen Streuung, welche an der Elektronenhülle stattfindet und somit analog zur Röntgenstreuung eine Richtungsabhängigkeit aufweist.

Ob eine positive oder eine negative Kombination der Beiträge gewählt werden muss, hängt von der Ausrichtung des magnetischen Moments der Neutronen und dem der Probe ab (+ bei paralleler Ausrichtung, – bei antiparalleler Ausrichtung).

Das bedeutet also, dass in einer nicht-magnetischen Probe $b = b_c$ gilt, was dazu führt, dass das Experiment vollkommen richtungsunabhängig wird. Wird dagegen eine magnetische Probe untersucht, so spalten die Peaks der reinen Kernstreuung auf (durch den richtungsunabhängigen Beitrag $b_m(q)$).

Es zeigt sich, dass sich der Beitrag $b_m(q)$ durch

$$b_m(q) = \frac{e^2}{2mc^2} \cdot \mu_n \cdot \mu_{at} \cdot f_m(q) \quad (3.4)$$

berechnet werden kann. μ_n ist das magnetische Moment des Neutrons, μ_{at} ist das magnetische Moment der Elektronenhülle des Atoms und $f_m(q)$ ist der magnetische Formfaktor. Analog zum Formfaktor bei der Röntgenstreuung handelt es sich bei $f_m(q)$ um die Fouriertransformierte der elektronischen Spindichte.

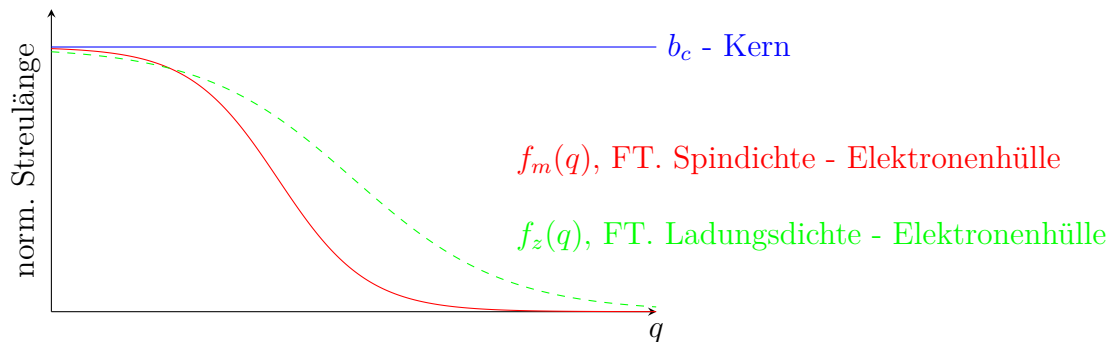


Abbildung 3.1.: Schematischer Verlauf von b_c und des magnetischen Formfaktors f_m . Als Vergleich ist der Formfaktor f_z aus der Röntgenstreuung abgebildet.

Das bedeutet, dass mittels der Neutronenstreuung Informationen über den Magnetismus (und dessen Ausrichtung) in einer Probe gewonnen werden kann. Es lassen sich beispielsweise Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus in Festkörpern untersuchen.

3.2.2. Kontrastvariation

Dieses Verfahren wird sehr oft im Bereich der „soft and biological matter“ eingesetzt, da es sich zur Untersuchung von (Bio-)Polymeren, Mizellen, Vesikeln, etc. in wässriger Lösung eignet.

Die Grundlage dieses Verfahrens ist, dass die Isotope Wasserstoff und Deuterium (signifikant) unterschiedliche Streulängen aufweisen ($b(H) = -0,37 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$, $b(D) = 0,67 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$).

Das Streuvermögen einer Probe wird durch die sogenannte **Streulängendichte** ρ_N charakterisiert.

$$\rho_N = \frac{N_A}{V_m} \cdot \sum_i N_i b_i = \frac{N_A \rho}{M} \cdot \sum_i N_i b_i \quad (3.5)$$

Die Summe läuft dabei über die Atome eines Moleküls das N_i Atome der Streulänge b_i besitzt.

Konkret ergibt sich $\rho_N(\text{D}_2\text{O}) = 6,4 \cdot 10^{10} \frac{1}{\text{cm}^2}$ und $\rho_N(\text{H}_2\text{O}) = -0,5 \cdot 10^{10} \frac{1}{\text{cm}^2}$. Ein $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ Gemisch als Lösemittel für die Probe kann somit einen sehr breiten Streulängendichte-Bereich abdecken (abhängig vom Mischungsverhältnis).

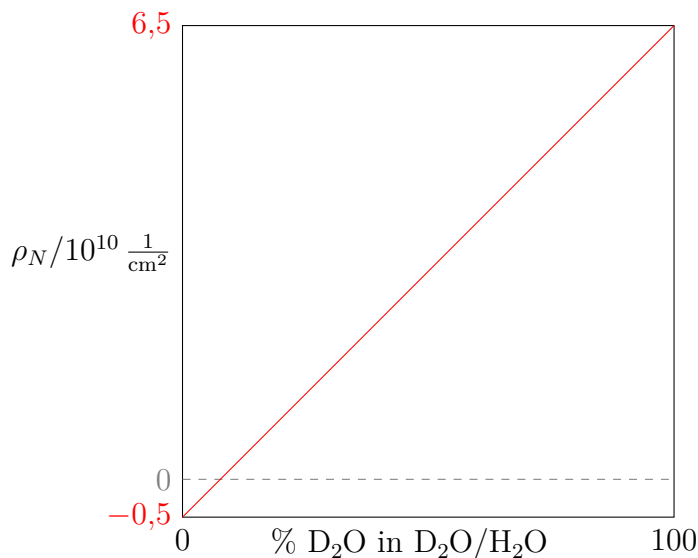


Abbildung 3.2.: Abhängigkeit der Streulängendichte vom Mischungsverhältnis in $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$

3. Neutronenstreuung

Diese Eigenschaft wird bei der sogenannten **Kontrastvariation** ausgenutzt. Zum Verständnis muss erwähnt werden, dass bei Experimenten lediglich der Unterschied der Streulängendichte der Probe zum Lösungsmittel gemessen werden kann (wenn sie gleich ist, kann die Probe nicht vom Lösungsmittel unterschieden werden). Das bedeutet, dass ein D_2O/H_2O -Gemisch genau auf die Streulängendichte einer Probe eingestellt werden kann, sodass die Probe dann im Experiment „unsichtbar“ wird. Allerdings haben unterschiedliche Bereiche in Makromolekülen auch unterschiedliche Streulängendichten, sodass das Lösungsmittel immer nur einen Teil des Moleküls „verschwinden“ lassen kann. Das erlaubt dann allerdings, dass bestimmte Bereiche unabhängig von anderen untersucht werden können, was unter anderem für die Strukturaufklärung solcher komplexen Moleküle von unschätzbarem Wert ist. Bei diesem Verfahren wird auch vom „contrast matching“ gesprochen.

4. Lichtstreuung

Bei der Lichtstreuung wird die *statische* und *dynamische* Lichtstreuung unterschieden. Im ersten Fall wird die gemittelte Intensität in Abhängigkeit des Streuwinkels gemessen, wohingegen im zweiten Fall die zeitliche Variation der Intensität bei einem festen Streuwinkel gemessen wird.

Mit Hilfe dieser Techniken können die Molmasse und die Form gelöster Makromoleküle bestimmt werden. Darüber hinaus ist auch die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten und weiteren Eigenschaften möglich.

4.1. Statische Lichtstreuung

4.1.1. Elementarer Streuprozess

Betrachtet werden soll ein punktförmiges Teilchen im Vakuum. Für ein solches Teilchen gilt in jedem Fall $a < \frac{\lambda}{20}$, wobei a der Durchmesser des Teilchens ist. Das bedeutet, dass der Streuprozess als Rayleigh-Streuung beschrieben werden kann.

Das elektrische Feld der elektromagnetischen Strahlung induziert einen oszillierenden Dipol $\vec{\mu}$ am Ort $\vec{r} = \vec{0}$ des Teilchens:

$$\mu(t) = \alpha E_{\text{loc}}(t) = \alpha E_0 \exp(i\omega t) \quad (4.1)$$

α ist hierbei die Polarisierbarkeit des Teilchens.

Der induzierte Dipol schwingt mit der selben Frequenz, wie die anregende Welle. Es handelt sich um einen „Herzschen Dipol“. Das bedeutet auch, dass die Intensität

4. Lichtstreuung

proportional zum mittlere Quadrat der 2-ten zeitlichen Ableitung des Dipolmoments ist.

$$I \propto \left\langle \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial t^2} \right)^2 \right\rangle$$

Außerdem ist die gemessene Intensität richtungsabhängig, da sich die durch den oszillierenden Dipol erzeugte Strahlung torusförmig von dem Dipol ausbreitet. Das bedeutet, dass genau in Verlängerung des Dipolmoments keine Intensität detektiert werden kann.

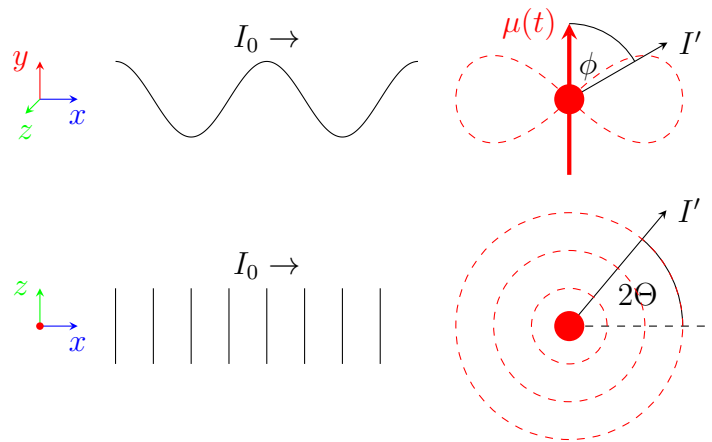


Abbildung 4.1.: Skizze zur Veranschaulichung der Richtungsabhängigkeit der emittierten Strahlung eines Herzschen Dipols. Der Dipol schwingt parallel zur y -Achse. Wird in der xy -Ebene detektiert, so ist die Intensität abhängig vom Winkel ϕ zur Schwingungsrichtung, da sich die Strahlung torusförmig in x - und z -Richtung ausbreitet. Bei einer „Draufsicht“ breiten sich die Wellen konzentrisch vom Streuer aus.

Durch quantitative Analyse des Sachverhalts aus Abb. 4.1 kann die **Rayleigh-Formel** hergeleitet werden:

$$I' = I_0 \cdot \frac{\alpha^2 \pi^2}{\varepsilon_0^2} \cdot \frac{1}{\lambda^4} \cdot \frac{\sin^2(\phi)}{R^2} \quad \text{vertikale Polarisation} \quad (4.2)$$

$$I' = I_0 \cdot \frac{\alpha^2 \pi^2}{\varepsilon_0^2} \cdot \frac{1}{\lambda^4} \cdot \frac{1 + \cos^2(2\Theta)}{R^2} \quad \text{unpolarisiertes Licht} \quad (4.3)$$

Die Rayleigh-Formel beschreibt dabei die Streuung an einem einzelnen, kleinen Teilchen. Bemerkenswert ist der λ^{-4} -Term. Daraus geht hervor, dass das Streuvermögen mit größerer Wellenlänge drastisch abnimmt¹.

4.1.2. Streuung an kleinen Teilchen in Lösung

Betrachtet werden soll nun die Streuung von N Teilchen (beschaffen wie im vorherigen Kapitel beschrieben) in einem Streuvolumen V . Außerdem sollen diese Teilchen nun in Lösung vorliegen, wobei die Lösung als ideal angenommen wird.

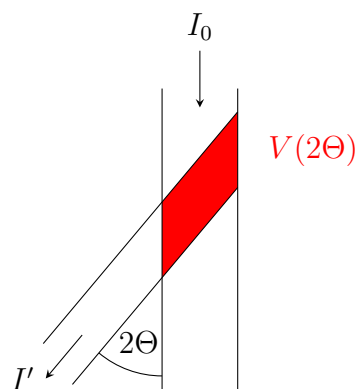


Abbildung 4.2.: Skizze zur Illustration der Winkelabhängigkeit des Streuvolumens V

Aus Abb. 4.2 wird deutlich, dass das Streuvolumen vom Streuwinkel 2Θ abhängig ist. Die Anzahl der Streuer im Streuvolumen ist gegeben als

$$N(2\Theta) = \frac{c_m V(2\Theta)}{M} \cdot N_A \quad (4.4)$$

c_m ist dabei die Massenkonzentration des zu untersuchenden Stoffes.

Satt der Polarisierbarkeit α der einzelnen Teilchen, kann in einer Lösung lediglich die Differenz der Polarisierbarkeit des Teilchens und des Lösungsmittels $\delta\alpha$ detektiert werden.

$$\delta\alpha = \alpha - \alpha_{LM}$$

¹Dies ist der Grund, warum der Himmel blau erscheint

4. Lichtstreuung

Aufgrund der Brownschen Molekularbewegung ergeben sich Schwankungen in der lokalen Konzentration c_m , was seinerseits wieder zu Fluktuationen in $\delta\alpha$ führt. Dies ist der Effekt der letztendlich für die Streuung einer Probe in Lösung verantwortlich ist.

Diese Differenz der Polarisierbarkeit kommt auch in der „Lorentz-Lorenz-Gleichung“ vor:

$$n_L^2 - n_{\text{LM}}^2 = \frac{1}{\varepsilon_0} \cdot \frac{c_m}{M} \cdot N_A \cdot \delta\alpha$$

n_L ist der Brechungsindex der Lösung und n_{LM} der des reinen Lösungsmittels.

Rein formal gilt außerdem

$$n_L^2 - n_{\text{LM}}^2 = \underbrace{(n_L + n_{\text{LM}})}_{\approx 2n_{\text{LM}}} \cdot (n_L - n_{\text{LM}})$$

Die getroffene Näherung ist zulässig, sofern die Konzentration der zu untersuchenden Substanz in der Lösung relativ gering sind (was typischerweise der Fall ist).

Insgesamt resultiert hieraus somit

$$n_L - n_{\text{LM}} \approx \frac{N_A}{\varepsilon_0} \cdot \frac{c_m}{M} \cdot \frac{1}{2n_{\text{LM}}} \cdot \delta\alpha \quad (\text{I})$$

Mit Hilfe dieses Zusammenhangs lässt sich eine Formel für das **Brechungsincrement** finden. Das Brechungsincrement beschreibt die Abhängigkeit des Brechungsindex der Lösung n_L von der Konzentration der gelösten Substanz c_m :

$$\left(\frac{\partial n_L}{\partial c_m} \right)_{p,T} \approx \frac{n_L - n_{\text{LM}}}{c_m} \quad (4.5)$$

Alternativ lässt sich Gleichung (4.5) auch umschreiben zu

$$n_L - n_{\text{LM}} \approx \left(\frac{\partial n_L}{\partial c_m} \right)_{p,T} \cdot c_m$$

Hiermit lässt sich I folgendermaßen schreiben, um einen Ausdruck für die Polarisierbarkeitsdifferenz $\delta\alpha$ zu erhalten:

$$\delta\alpha = 2\varepsilon_0 \cdot n_L \cdot \left(\frac{\partial c_L}{\partial c_m} \right)_{p,T} \cdot \frac{M}{N_A}$$

Für eine vertikale Polarisierung hängt die Intensität der gestreuten Strahlung I' lediglich von der Anzahl der Streuern $N(2\Theta)$ (siehe Gleichung (4.4)) ab. Diese Anzahl wird dann jeweils mit der Streukraft eines einzelnen Teilchens mit $\delta\alpha$ multipliziert, um auf die gesamte Streuintensität zu kommen. Die konkrete Formel für $\phi = 90^\circ$ hierfür lautet

$$I' = \underbrace{\frac{V(2\Theta)I_0}{R^2}}_{\text{Apparate Größen}} \cdot \underbrace{\frac{4\pi^2 n_{LM}^2}{N_A \lambda^4} \cdot \left[\left(\frac{\partial n_L}{\partial c_m} \right)_{p,T} \right]^2}_{\text{opt. Konstante } K} \cdot c_m \cdot M$$

Mit der Definition des **Rayleigh-Verhältnisses**

$$R_{2\Theta} = \frac{I' R^2}{V(2\Theta) I_0} \quad (4.6)$$

kann diese Gleichung stark vereinfacht werden:

$$\text{vert. polarisiert: } R_{2\Theta,v} = K c_m \cdot M \quad (4.7)$$

$$\text{unpolarisiert: } R_{2\Theta} = K \cdot \frac{1 + \cos^2(2\Theta)}{2} \cdot c_m \cdot M \quad (4.8)$$

Mit Hilfe von Gleichung (4.7) kann die molare Masse der untersuchten Teilchen bestimmt werden:

$$\frac{K c_m}{R_{2\Theta,v}} = \frac{1}{M} + 2B c_m + \dots \quad (4.9)$$

Die weiteren Terme in dieser Gleichung stammen aus einer Virialentwicklung, die die Nicht-Idealität der Lösung berücksichtigen. In diesen Fällen muss zur Bestimmung der Molmasse auf $c_m = 0$ extrapoliert werden, wie in Abb. 4.3 gezeigt.

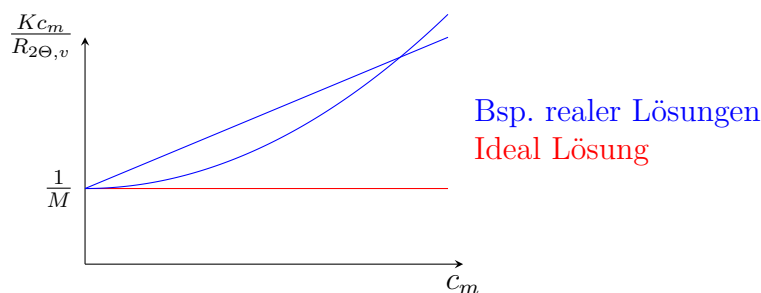


Abbildung 4.3.: Graphische Bestimmung der Molmasse über Gleichung (4.9)

4. Lichtstreuung

Was in Gleichung (4.7) ebenfalls erkannt werden kann ist, dass das Rayleigh-Verhältnis für vertikale Polarisierung winkelunabhängig ist. Das bedeutet, dass die Messung keine Information über die Form der Teilchen enthält².

4.1.3. Große Teilchen in Lösung

Die hier betrachteten Teilchen sollen einen Durchmesser $\frac{\lambda}{20} < a < \frac{\lambda}{2}$ haben. Das bedeutet, dass die Teilchen auch intrapartikuläre Interferenz erzeugen. Dies führt zu einem winkelabhängigen Formfaktor $P(\Theta)$, bzw. $P(q)$. Es handelt sich dabei um ein Analogon zu $f^2(q)$ aus der Röntgenbeugung.

Der winkelabhängige Formfaktor resultiert nun auch in einer winkelabhängigen Streuung und somit auch in einem winkelabhängigen Rayleigh-Verhältnis.

Die maßgebliche Größe für die Winkelabhängigkeit ist die Polarisierbarkeits-, bzw. Massenverteilung des jeweiligen Teilchens. Näherungsweise kann

$$P(q) = \exp\left(-\frac{1}{3}q^2 R_g^2\right) \approx 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} \quad (4.10)$$

geschrieben werden. R_g ist hierbei der sogenannte **Gyrationsradius** (auch: „Streu-massenradius“ oder „Trägheitsradius“):

$$R_g = \frac{1}{2N_m} \cdot \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{j=1}^{N_m} R_{ij}^2 \quad (4.11)$$

N_m ist die Anzahl individueller Massenpunkte innerhalb des Streuers.

Der Gyrationsradius ist somit also der mittlere, quadratische Abstand der Massenpunkte vom Schwerpunkt des Streuers. Gleichmaßen entspricht er dem Abstand einer Punktmasse mit gleicher Masse wie der Streuer, die so das selbe Trägheitsmoment, wie der Streuer besitzt.

Der Formfaktor $P(q)$ kann durch Einsetzen der Definition des Streuvektors gemäß Gleichung (1.10) in Abhängigkeit des Winkels Θ beschrieben werden:

$$P(\Theta) \approx 1 - \frac{16\pi^2 R_g^2}{3\lambda^2} \cdot \sin^2(\Theta)$$

²Die Teilchen sind zu klein, um einen messbaren Effekt zu erzeugen

4.1. Statische Lichtstreuung

Der Ausdruck für das Rayleigh-Verhältnis bei vertikaler Polarisierung und $\phi = 90^\circ$ kann aus Gleichung (4.7) hergeleitet werden, indem die rechte Seite mit oben bestimmten Formfaktor multipliziert wird. Dies gründet auf der Tatsache, dass die gestreute Intensität aus Gleichung (4.6) im Falle großer Streuer mit dem Formfaktor multiplizieren muss.

$$R_{2\Theta,v} = K c_m M \cdot \left(1 - \frac{16\pi^2 R_g^2}{3\lambda^2} \cdot \sin^2(\Theta) \right) \quad (4.12)$$

Die bei der statische Lichtstreuung detektierte Strahlungsintensität ist für den Fall der hier behandelten „großen“ Streuern stark Winkelabhängig. Das bedeutet, dass auch das Rayleigh-Verhältnis stark winkelabhängig ist (vgl. (4.6)). Außerdem fließt die Form des Teilchens wesentlich in die Winkelabhängigkeit mit ein. Das mag aus Gleichung (4.10) nicht sofort ersichtlich sein, aber aus der Definition des Gyrationradius R_g in Gleichung (4.11) geht hervor, dass hier alle Positionen der im Streuer vorkommenden Massenpunkte vorkommen (wenn auch nur radial - also nur ihr Abstand vom Massenschwerpunkt).

Es zeigt sich dass einige besondere Formen des Streuers eine geschlossene Form von Gleichung (4.11) erlauben:

Kugel:	$R_g^2 = \frac{3}{2} R^2$	(Radius R)
Stab:	$R_g^2 = \frac{L^2}{12}$	(Länge L)
Ellipsoid:	$R_g^2 = \frac{1}{5}(a^2 + b^2 + c^2)$	(Halbachsen a, b, c)
Zufallsknäuel:	$R_g^2 = \frac{1}{6} \bar{h}^2$	(Fadenendabstand \bar{h})

Um die Molmasse aus Gleichung (4.12) zu bestimmen, muss auf $c_m \rightarrow 0$ und gleichzeitig auf $\Theta = 0$ extrapoliert werden:

$$\lim_{\substack{c_m \rightarrow 0 \\ \Theta \rightarrow 0}} \left(\frac{K c_m}{R_{2\Theta,v}} \right) = \frac{1}{M}$$

Eine grafische Methode zur Lösung dieses Grenzwertes ist der sogenannte „Zimm-Plot“.

4. Lichtstreuung

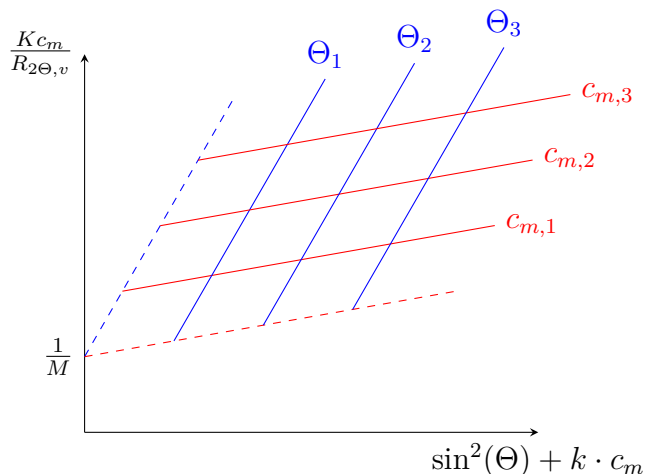


Abbildung 4.4.: Schematische Darstellung eines Zimm-Plots. Aus vorhandenen Messdaten, die jeweils bei konstantem Winkel Θ (blau) oder konstanter Konzentration c_m (rot) aufgenommen wurden, wird auf $c_m = 0$, bzw. $\Theta = 0^\circ$ extrapoliert (gestrichelte Geraden). Der y-Achsenabschnitt der extrapolierten Geraden entspricht der inversen Molmasse.

Sind die streuenden Teilchen größer, als $\frac{\lambda}{2}$, so tritt Mie-Streuung auf, was die quantitative Behandlung sehr kompliziert macht. Hierauf soll in diesem Rahmen nicht weiter eingegangen werden.

4.2. Dynamische Lichtstreuung

Bei der dynamischen Lichtstreuung wird die zeitliche Fluktuation der Streuintensität $I'(t)$ bei einem konstanten Streuwinkel gemessen. Dabei schwanken die Werte zu konkreten Zeitpunkten stets um einen zeitlichen Mittelwert $\langle I'(t) \rangle$. Ursache für diese Schwankungen sind statistische Interferenzen aufgrund von

- Brownscher Bewegung der Streuzentren relativ zueinander (Translation)
- Rotation
- Interne Moden (z.B. Molekülschwingungen)

4.2. Dynamische Lichtstreuung

Rotationen und interne Moden spielen allerdings nur bei großen q -Werten eine Rolle, da gemäß Gleichung (1.10) in diesen Fällen sehr kleine (molekulare) Dimensionen erfasst werden können³.

Essentiell bei der dynamischen Lichtstreuung ist, dass die Zeitskala der Messung wesentlich kleiner, als die Zeitskala der zu messenden Fluktuationen sein muss. Diese liegt üblicherweise im Bereich von 10^{-6} s, wohingegen die übliche Zeitauflösung einer Messung bei 10 – 100 ns liegt.

Bei der Untersuchung unterschiedlicher Systeme stellt sich heraus, dass die detektierten Fluktuationen auf unterschiedlichen Zeitskalen auftreten. Das bedeutet, dass die Frequenz der Fluktuationen unterschiedlich ist und somit jedes System eine charakteristische Fluktuationszeit aufweist.

Zur Quantifizierung dieses Phänomens wird die **Intensitäts-Zeit-Autokorrelationsfunktion** $C(\tau)$ verwendet:

$$C(\tau) = \langle I'(t) \cdot I'(t + \tau) \rangle = \frac{1}{n} \cdot \underbrace{\sum_{i=1}^n I'(t_i) \cdot I'(t_i + \tau)}_{n \text{ Messpunkte } I'(t_i)} \quad (4.13)$$

Die Grenzwerte von $C(\tau)$ sind relativ einfach bestimmbar:

$$\begin{aligned} \lim_{\tau \rightarrow 0} (C(\tau)) &= \langle I'(t) \cdot I'(t) \rangle = \langle I'^2(t) \rangle \\ \lim_{\tau \rightarrow \infty} (C(\tau)) &= \langle I'(t) \cdot I'(t + \infty) \rangle = \langle I'(t) \rangle \cdot \underbrace{\langle I'(t + \infty) \rangle}_{\langle I'(t) \rangle} = \langle I'(t) \rangle^2 \end{aligned}$$

Der Zusammenhang $\langle I'(t + \infty) \rangle = \langle I'(t) \rangle$ gilt für unkorrelierte Phänomene (wozu dynamische Lichtstreuung zählt). In Worten bedeutet dies nichts anderes als „Der Mittelwert der detektierten Intensität ist für große Zeitverschiebungen der selbe, wie zum Zeitpunkt t “. Dies gilt, da bei einer genügend großen Verschiebung keine Aussage mehr gemacht werden kann, was für einen Wert die Intensität zu diesem Zeitpunkt einnehmen wird, da die Fluktuationen nicht perfekt periodisch sind.

Bei einfacher Brownscher Bewegung ergibt sich ein mono-exponentieller Abfall für $C(\tau)$:

$$C(\tau) = A_1 + A_2 \exp(-2\Gamma\tau)$$

³Große q -Werte bedeuten, dass die verwendete Wellenlänge klein sein muss, sodass sie auf der entsprechenden Größenskala mit den Streuern interagieren kann

4. Lichtstreuung

$A_1 = \langle I'(t) \rangle^2$, $A_2 = \langle I'^2(t) \rangle - \langle I'(t) \rangle^2$ und Γ ist die inverse Relaxationszeit:

$$\Gamma = Dq^2$$

D wiederum ist der Diffusionskoeffizient der Teilchen in der vorliegenden Lösung.

Die Halbwertszeit τ_0 ist dann gegeben als

$$\tau_0 = \frac{1}{2Dq^2} = \frac{1}{2\Gamma}$$

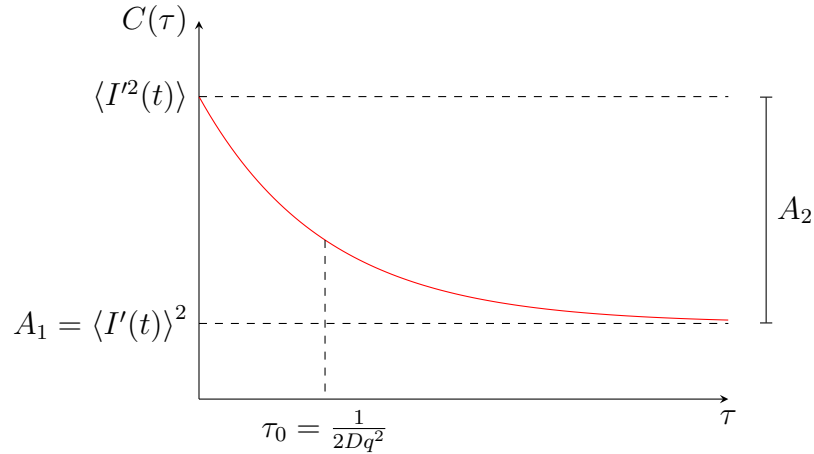


Abbildung 4.5.: Verlauf von $C(\tau)$ für den Fall einfacher Brownscher Bewegung.

Wie eingangs erwähnt, fluktuiert die detektierte Intensität $I'(t)$ um einen zeitlichen Mittelwert $\langle I'(t) \rangle$. Somit lässt sich $I'(t)$ als

$$I'(t) = \langle I'(t) \rangle + \delta I'(t)$$

ausdrücken, wobei $\delta I'(t)$ die momentane Abweichung vom Mittelwert ist. Somit muss $\langle \delta I'(t) \rangle = 0$ gelten⁴. Hieraus lässt sich ableiten, dass

$$\begin{aligned} I'^2(t) &= \langle I'(t) \rangle^2 + 2 \langle I'(t) \rangle \delta I'(t) + (\delta I'(t))^2 \\ \Leftrightarrow \langle I'^2(t) \rangle &= \langle I'(t) \rangle^2 + 2 \langle I'(t) \rangle \underbrace{\langle \delta I'(t) \rangle}_{=0} + \langle (\delta I'(t))^2 \rangle \\ \Leftrightarrow \langle I'^2(t) \rangle - \langle I'(t) \rangle^2 &= A_2 = \langle (\delta I'(t))^2 \rangle \end{aligned}$$

⁴Andernfalls wäre der Mittelwert der Intensität nicht der Mittelwert

4.2. Dynamische Lichtstreuung

Das bedeutet also, dass der Koeffizient A_2 nichts anderes, als das mittlere Schwankungsquadrat der Fluktuation ist.

Darüber hinaus kann für den Fall einfacher Brownscher Bewegung⁵ aus dem Abfall von $C(\tau)$ (und/oder der Halbwertszeit) der Diffusionskoeffizient D berechnet werden. Mit Hilfe der Stokes-Einstein-Beziehung (vgl. Gleichung (3.14)) kann somit der hydrodynamische Radius r_H (r in der referenzierten Formel) der untersuchten Probe bestimmt werden:

$$r_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D}$$

Dynamische Lichtstreuung (DLS - „Dynamic Light Scattering“) misst Diffusionskoeffizienten im Bereich $10^{-13} - 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ und detektiert somit Teilchen im Bereich zwischen 5 nm und 5 μm . Somit eignet sich diese Methode zur Untersuchung von Proteinen, Polymeren und Nanoteilchen, nicht aber zur Untersuchung kleiner Moleküle.

⁵Bei kleineren q -Werten spielen Rotation und innere Moden wie eingangs erwähnt keine Rolle

Teil II.

Statistische Thermodynamik

1. Grundlagen

1.1. Ziele

Das Ziel der statistischen Thermodynamik ist es Eigenschaften makroskopischer Systeme („thermodynamische Systeme“) auf Grundlage molekularer Eigenschaften zu erklären. Sie schlägt somit die Brücke zwischen der Quantenmechanik und der klassischen Thermodynamik.

1.2. Grundlagen

1.2.1. Mikro- und Makrozustände

Der **Mikrozustand** umfasst die vollständige, molekulare Beschreibung des Systems. Für ein System mit f molekularen Freiheitsgraden (z.B. Translation oder Rotation) kann der Mikrozustand in quantenmechanischer Beschreibung mittels eines f -dimensionalen Vektors

$$\vec{r} = (n_1, n_2, \dots, n_f)$$

in einem f -dimensionalen Raum beschrieben werden. Hierbei sind die n_i die zu den einzelnen Freiheitsgraden gehörigen Quantenzahlen.

Angenommen das betrachtete System bestünde aus N Gasatomen, die jeweils 3 Translationsfreiheitsgrade besitzen, ergibt sich eine Gesamtzahl von Freiheitsgraden von $f = 3N$. Soll das System klassisch (gemäß der Newton'schen Mechanik) beschrieben werden, ist die Angabe des Orts und des Impulses jedes Atoms notwendig. Für den Mikrozustand in klassischer Beschreibung ergibt sich somit ein $6N$ -dimensionaler (= $2f$ -dimensionaler) Raum für die Beschreibung:

1. Grundlagen

$$\vec{r} = \left(\underbrace{p_{x1}, p_{y1}, p_{z1}, \dots}_{f \text{ Impulskoordinaten}}, \underbrace{q_{x1}, q_{y1}, q_{z1}, \dots}_{f \text{ Ortskoordinaten}} \right)$$

Dieser scheinbare Widerspruch zwischen den beiden Beschreibungen hat seine Ursache in der Tatsache, dass die klassische Beschreibung die Heisenbergsche Unschärferelation verletzt. Dies ist allerdings ein Detail, um welches sich später gekümmert werden soll.

Im Gegensatz hierzu beinhaltet der **Makrozustand** die thermodynamisch vollständige Beschreibung des Systems¹.

Beispielsweise wird der Makrozustand eines isolierten Systems durch folgende Angaben festgelegt:

- Art (Au, N₂, ...) und ggf. Zusammensetzung des Systems (z.B. über Molbrüche x_i)
- Gesamtteilchenzahl $N = \text{const.}$
- Gesamtenergie $E = \text{const.}$
- Volumen $V = \text{const.}$

Die letzten beiden Forderungen beinhalten, dass das System weder Wärme noch Arbeit mit der Umgebung austauscht (wie es sich für ein isoliertes System gehört).

Aufgrund der angegebenen Größen wird auch von einem sogenannten **(N,E,V)-Makrozustand** gesprochen.

Als Beispiel für Mikro- und Makrozustände soll ein System aus 3 He-Atomen betrachtet werden. Es soll gelten, dass aufgrund der Beschaffenheit des Systems $E_i \in \{0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon\}$ gelten soll, wobei E_i die quantenmechanisch erlaubten Energieniveaus sind. Des Weiteren soll gelten $E_{\text{ges}} = 3\varepsilon$.

Der Makrozustand eines solchen Systems ist somit beschrieben durch die Teilchenzahl und -art $N = 3$ He Atome, der Gesamtenergie $E = 3\varepsilon = \text{const.}$, sowie des

¹Zur Erinnerung: Die Thermodynamik kennt das Konzept eines Atoms oder Moleküls nicht. Es handelt sich also um eine Beschreibung mittels (mehr oder minder) abstrakter Größen.

Volumens $V = V_0 = \text{const.}$.

Bei den Mikrozuständen gibt es hingegen mehrere Möglichkeiten:

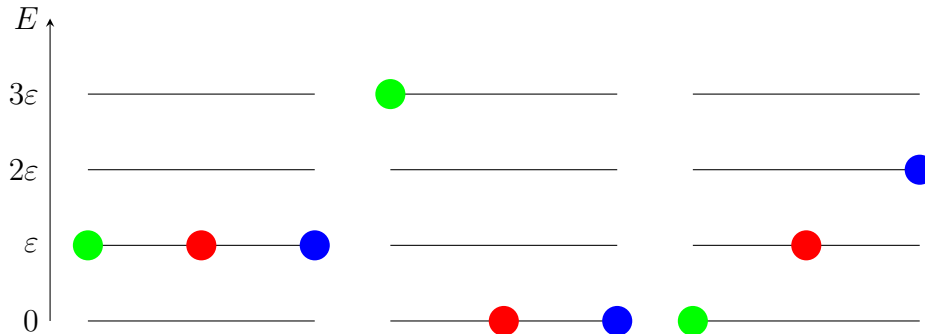


Abbildung 1.1.: Mögliche Mikrozustände (ohne Permutationen) des Systems.

Wie in Abb. 1.1 zu erkennen, gibt es stets eine große Zahl Ω möglicher Mikrozustände, die zu einem einzigen Makrozustand realisieren.

Grundpostulat der statistischen Thermodynamik

Alle erlaubten Mikrozustände eines isolierten Systems sind gleich wahrscheinlich.

$$P_i = \frac{1}{\Omega} \quad (1.1)$$

1.2.2. Verteilung und Gewichte

Betrachtet werden soll ein System aus N Teilchen mit den erlaubten Energiezuständen $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \dots, \varepsilon_i$.

Die **Verteilung** $f(\varepsilon_i)$ gibt an, wie viele (nicht aber welche) Teilchen einen bestimmten Zustand ε_i besetzen. Befinden sich n_0 Teilchen in Zustand ε_0 , n_1 in ε_1 , usw., so lässt sich diese diskrete Verteilung in Kurznotation als

$$f = (n_0, n_1, \dots, n_i)$$

schreiben. Visualisiert werden kann eine solche Verteilung mittels eines Histogramms.

1. Grundlagen

Beim Arbeiten mit Verteilungen müssen ggf. Nebenbedingungen beachtet werden. In einem isolierten System wäre das beispielsweise $\sum_i n_i = N = \text{const.}$ und $\sum_i \varepsilon_i = E_{\text{ges}} = \text{const.}$ ²

Das **Gewicht** Ω_f einer Verteilung f gibt an, durch wie viele Mikrozustände eine bestimmte Verteilung $f(\varepsilon_i)$ realisiert werden kann.

Daraus resultiert, dass die Gesamtzahl möglicher Mikrozustände Ω in einem System stets gleich der Summe aller Gewichte Ω_f sein muss.

$$\Omega = \sum_f \Omega_f \quad (1.2)$$

Beispielhaft soll wieder das System mit $N = 3$ He-Atomen mit den jeweiligen Energiezuständen $\varepsilon_i \in \{0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon\}$ betrachtet werden. Wenn wiederum gilt, dass die Gesamtenergie des Systems $E_{\text{ges}} = 3\varepsilon$ ist, so ergeben sich insgesamt 3 mögliche Verteilungen:

Tabelle 1.1.: Mögliche Verteilungen für das beispielhafte System. n_i gibt dabei an, wie viele Teilchen in dem Zustand mit Energie ε_i sind.

Verteilung	n_0	n_1	n_2	n_3
I	0	3	0	0
II	2	0	0	1
III	1	1	1	0

Zu jeder dieser Verteilung gibt es jetzt eine unterschiedliche Anzahl an Mikrozuständen. Wenn die einzelnen Teilchen mit A , B und C gekennzeichnet werden, können die Mikrozustände folgendermaßen geschrieben werden:

Tabelle 1.2.: Mögliche Mikrozustände zu den Verteilungen aus Tabelle 1.1

Teilchen	Verteilung I	Verteilung II			Verteilung III					
A	ε	3ε	0	0	0	0	ε	2ε	ε	2ε
B	ε	0	3ε	0	ε	2ε	0	0	2ε	ε
C	ε	0	0	3ε	2ε	ε	2ε	ε	0	0

²Das bedeute beispielsweise, dass nicht einfach ein Teilchen aus Zustand ε_1 in Zustand ε_2 gebracht werden kann, da dies die Gesamtenergie des Systems verändern würde.

1.3. Isolierte Systeme: Wahrscheinlichste Verteilung

Aus Tabelle 1.2 geht hervor, dass das Gewicht für Verteilung I $\Omega_I = 1$, das Gewicht für Verteilung II $\Omega_{II} = 3$ und $\Omega_{III} = 6$ ist.

Wird nun im Rahmen eines Gedankenexperiments angenommen, dass die Lebensdauer eines jeden Zustands 1 s beträgt, so bedeutet dies dass bei einer Beobachtung des Systems über 10 s beobachtet würde, dass das System für 1 s in Zustand I, für 3 s in Zustand II und für 6 s in Zustand III befindet.

Alternativ könnten auch 10 identische Kopien des selben Systems zum selben Zeitpunkt betrachtet werden, wobei sich herausstellen würde dass im Schnitt eines davon in Zustand I, drei in Zustand II und sechs in Zustand III sind.

In diesem Experiment wäre also der zeitliche Mittelwert der selbe, wie der Scharmittelwert. Das bedeutet, dass beide Formen des Experiments das selbe Ergebnis liefern würden. Ist diese Eigenschaft vorhanden, wird von einem sogenannten **ergodischen** System oder von **Ergodizität** gesprochen.

Allgemein gilt für eine Verteilung $f(n_0, n_1, n_2, \dots, n_k)$ eines Systems aus N Teilchen, dass das Gewicht der Verteilung Ω_f durch

$$\Omega_f = \frac{N!}{\prod_{j=0}^k n_j!} \quad (1.3)$$

gegeben ist.

Dabei existiert stets eine Verteilung, die das größte Gewicht Ω_{\max} besitzt. Diese wird als **wahrscheinlichste Verteilung** bezeichnet. Für $N \rightarrow \infty$ gilt $\Omega_{\max} \rightarrow \Omega$, was bedeutet, dass für Vielteilchensysteme nur die wahrscheinlichste Verteilung relevant ist, da in dieser Verteilung praktisch alle möglichen Mikrozustände Ω des Systems enthalten sind. Daraus resultiert, dass die (thermodynamischen) Eigenschaften des Systems rein durch diese eine Verteilung dominiert/bestimmt werden.

1.3. Isolierte Systeme: Wahrscheinlichste Verteilung

Als Grundlage der folgenden Betrachtung soll ein isoliertes System aus N Teilchen mit den Quantenzuständen i dienen. Die zu einem Quantenzustand gehörige Energie sei ε_i .

1. Grundlagen

Aus dem vorherigen Abschnitt ist bereits bekannt, dass die Eigenschaften des Systems durch die wahrscheinlichste Verteilung dominiert wird. Es stellt sich daher die Frage, wie diese aussieht. Die kennzeichnende Eigenschaft der wahrscheinlichsten Verteilung ist die, dass sie die Verteilung mit dem maximalen Gewicht ist. Das bedeutet also, dass sie sich als Maximum von Gleichung (1.3) ergibt.

Da Fakultäten im Allgemeinen eher unhandlich sind, kann alternativ auch nach dem Maximum von $\ln(\Omega_f)$ gesucht werden³.

Über die Rechenregeln für Logarithmen ergibt sich

$$\ln(\Omega_f) = \ln(N!) - \ln\left(\prod_j n_j!\right)$$

Allerdings müssen während der Bestimmung des Maximums noch einige Nebenbedingungen eingehalten werden:

$$\sum_{i=1}^k n_i = N = \text{const.} \quad (\text{I})$$

$$\sum_{i=1}^k n_i \varepsilon_i = E_{\text{ges}} = \text{const.} \quad (\text{II})$$

Gleichung (I) fordert, dass die Teilchenzahl N in dem betrachteten System konstant bleibt und Gleichung (II) fordert das selbe für die Energie des Systems. Beide Forderungen stammen aus der Grundannahme, dass es sich um ein isoliertes System handeln soll.

Es handelt sich somit um die Bestimmung eines Maximums einer mehrdimensionalen Funktion unter Berücksichtigung von Nebenbedingungen. Hierfür wird kann das Lagrange-Verfahren verwendet werden. Daraus resultiert folgender Ansatz:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial \ln(\Omega_f)}{\partial n_i} \right)_{n_j \neq i} \delta n_i - \alpha \sum_{i=1}^k \delta n_i - \beta \sum_{i=1}^k \varepsilon_i \delta n_i &\stackrel{!}{=} 0 \\ \Leftrightarrow \sum_{i=1}^k \delta n_i \underbrace{\left[\left(\frac{\partial \ln(\Omega_f)}{\partial n_i} \right)_{n_i \neq j} - \alpha - \beta \varepsilon_i \right]}_{\stackrel{!}{=} 0} &\stackrel{!}{=} 0 \end{aligned}$$

³Dies ist möglich, da die Logarithmus-Funktion streng monoton steigend ist und somit ein Maximum des Logarithmus auch ein Maximum seines Arguments bedeutet.

1.3. Isolierte Systeme: Wahrscheinlichste Verteilung

Durch Anwenden der sogenannten Stirling-Näherung

$$\ln(N!) \approx N \ln(N) - N \quad (1.4)$$

ergibt sich hieraus

$$\underbrace{\left(\frac{\partial \ln(\Omega_f)}{\partial n_i} \right)_{n_j \neq i}}_{\approx \ln\left(\frac{n_i}{N}\right)} = \alpha + \beta \varepsilon_i$$

sodass letztendlich gilt:

$$\frac{n_i}{N} = \exp(-\alpha) \cdot \exp(-\beta \varepsilon_i)$$

Eingesetzt in die Nebenbedingung (I), resultiert

$$\begin{aligned} \mathcal{N} &= \sum_i^k n_i = \sum_i^k \mathcal{N} \exp(-\alpha) \exp(-\beta \varepsilon_i) \\ 1 &= \sum_i^k \exp(-\alpha) \exp(-\beta \varepsilon_i) \end{aligned}$$

Letzten Endes ergibt dies dann

$$\exp(-\alpha) = \frac{1}{\sum_i^k \exp(-\beta \varepsilon_i)} = \frac{1}{z} \quad (1.5)$$

z wird hierbei als **molekulare Zustandssumme** bezeichnet.

$$z = \sum_i^k \exp(-\beta \varepsilon_i) \quad (1.6)$$

Aus weitergehenden Betrachtungen⁴ (welche an dieser Stelle übersprungen werden sollen), kann der Faktor β als

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (1.7)$$

⁴Hierzu muss die statistische Thermodynamik zunächst mit dem allgemeinen Faktor β weiter betrieben werden, um dann durch einen Vergleich mit der klassischen Thermodynamik zu diesem Ergebnis zu kommen.

1. Grundlagen

bestimmt werden, wobei k_B die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur ist.

Somit sind sowohl α , als auch β bekannte Größen, sodass die wahrscheinlichste Verteilung bestimmt ist. Diese Verteilung wird als **Boltzmann-Verteilung** bezeichnet.

Boltzmann-Verteilung für Quantenzustände

Der Bruchteil $\frac{n_i}{N}$ der Teilchen, die sich in der wahrscheinlichsten Verteilung im Quantenzustand i der Energie ε_i befinden, ist gegeben als

$$\frac{n_i}{N} = \frac{\exp(-\beta\varepsilon_i)}{z} \quad (1.8)$$

1.3.1. Interpretation von z

Aus Gleichung (1.6) geht hervor, dass $z \approx k$ für $\varepsilon_i \ll k_B T$ und $z \approx 0$ für $\varepsilon_i \gg k_B T$. Das bedeutet, dass z *ungefähr* angibt, wie viele Zustände eines Teilchens bei gegebener Temperatur T thermisch zugänglich sind. Äquivalent dazu gibt z *ungefähr* die Zahl der Zustände i an, in denen das Teilchen bei gegebener Temperatur auftreten kann.

1.3.2. Entartete Energieniveaus

In der Quantenmechanik kommt es häufig vor, dass verschiedene Zustände die selbe Energie ε_i haben - sie sind entartet. Das bedeutet, dass Terme in Gleichung (1.8) mehrfach vorkommen. Stattdessen bietet es sich also an, mit Energieniveaus j statt einzelner Zustände i zu rechnen und die Entartung über die Entartungsfaktoren g_j zu berücksichtigen.

Boltzmann-Verteilung für Energieniveaus

Der Bruchteil $\frac{n_j}{N}$ der Teilchen, die sich in der wahrscheinlichsten Verteilung im g_j -fach entarteten Energieniveau j der Energie ε_j befinden, ist gegeben als

$$\frac{n_j}{N} = g_j \frac{\exp(-\beta\varepsilon_j)}{z} \quad (1.9)$$

In Gleichung (1.9) ist die molekulare Zustandssumme z nun ebenfalls über Energieniveaus definierbar:

$$z = \sum_j g_j \exp(-\beta \varepsilon_j) \quad (1.10)$$

1.4. Geschlossene Systeme

Betrachtet werden soll ein geschlossenes System bei $T = \text{const.}$, $V = \text{const.}$ und $N = \text{const.}$. Ein solches System wird als **kanonisches Ensemble** oder auch als **N,V,T-Ensemble** bezeichnet. Als praktisches Beispiel kann ein System mit metallischen Wänden in einem Wärmebad betrachtet werden.

Da die Temperatur des Systems konstant ist und keine Volumenarbeit mit der Umgebung ausgetauscht werden kann (konstantes Volumen!), muss die Energie des Systems zwangsläufig um einen zeitlich konstanten Mittelwert variieren. Das bedeutet, dass zwar die Energie selbst nicht konstant ist, wohl aber ihr zeitliches Mittel. Diesen Wert zu berechnen, stellt sich allerdings als etwas knifflig dar.

Die Lösung dieses Dilemmas wurde von Gibbs mit Hilfe der Ergodenhypothese beschrieben: Der Scharmittelwert über n Kopien des geschlossenen Systems, die über ein Wärmebad der Temperatur T miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht stehen, ist gleich dem zeitlichen Mittelwert eines einzelnen Systems.

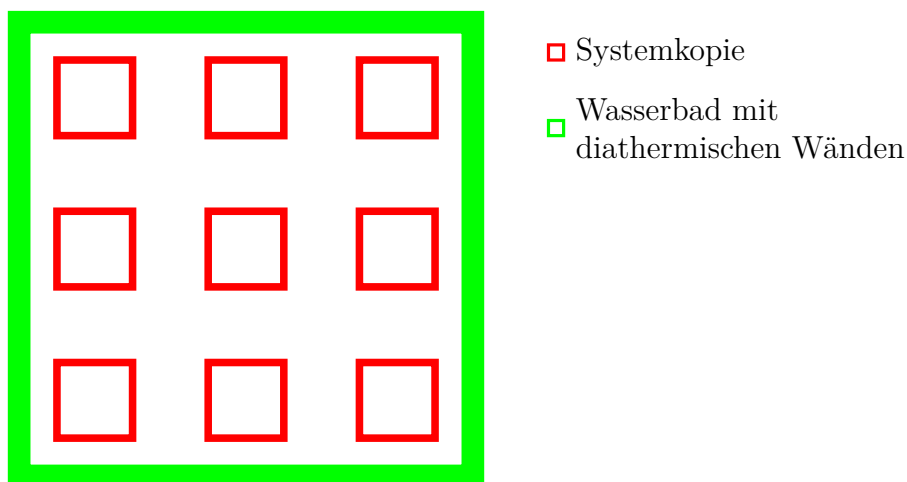


Abbildung 1.2.: Schematische Darstellung von $n = 9$ Kopien des selben Systems in einem Wärmebad der Temperatur T (isoliert über diathermische Wände).

1. Grundlagen

Ausgehend von einem System wie in Abb. 1.2 kann nun analog zu Abschnitt 1.3 vorgegangen werden, wobei ausgenutzt wird, dass das Wärmebad, in welchem sich die geschlossenen Systeme befinden, seinerseits ein isoliertes System ist.

Analog zu Gleichung (1.3) kann die Anzahl der möglichen Mikrozustände Ω des isolierten Systems (dem Wärmebad) über

$$\Omega = \frac{n!}{\prod_i n_i!} \quad (1.11)$$

berechnet werden. Hierbei gibt n die Anzahl der Systemkopien und n_i die Anzahl der Systemkopien in Zustand i . Jeder dieser Zustände ist mit einer Systemenergie E_i verknüpft.

Auch hier treten wieder entartete Zustände auf, deren Entartungsgrad hier mit Ω_j bezeichnet werden soll.

Boltzmann-Verteilung für geschlossene Systeme

Der Bruchteil $\frac{n_i}{n}$ der geschlossenen Systeme, der sich in der wahrscheinlichsten Verteilung im Ω_j -fach entarteten Systemniveau j mit der Systemenergie E_j befinden, ist gegeben als

$$\frac{n_i}{n} = \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z} \quad (1.12)$$

In Gleichung (1.12) ist Z die **kanonische Zustandssumme** (auch: „Systemzustandssumme“).

$$Z = \sum_i \exp(-\beta E_i) = \sum_j \Omega_j \exp(-\beta E_j) \quad (1.13)$$

1.5. Molekül- und Systemzustandssumme

In diesem Kapitel soll der Zusammenhang zwischen der Molekül- und der Systemzustandssumme hergestellt werden. Hier soll dabei nur der Fall der sogenannten **unkorrelierten Teilchen** behandelt werden, in dem der Zustand und die Energie eines Teilchens (1) unabhängig von den Zuständen und Energien aller anderen Teilchen ist.

1.5.1. Unabhängige, identische & lokalisierbare Teilchen

Die Tatsache, dass die Teilchen lokalisierbar sind, ist gleichbedeutend dazu, dass die Teilchen unterscheidbar sein sollen. Bei identischen Teilchen ist dies beispielsweise durch eine feste Position (in einem Kristallgitter) zu erreichen.

Zunächst soll ein System aus $N = 2$ Teilchen betrachtet werden. Aufgrund der Lokalisierbarkeit der Teilchen, führt jede Kombination der Teilchenzustände i_1 und i_2 zu einem neuen (und distinkten) Mikrozustand des Systems.

Tabelle 1.3.: Auflistung der möglichen Mikrozustände und deren Beitrag zur Systemzustandssumme Z . $\varepsilon_i(k)$ zeigt an, dass sich das Teilchen (k) gerade in dem Energieniveau ε_i befindet.

Mikrozustand		Beitrag zu Z
$\varepsilon_1(1)$	$\varepsilon_1(2)$	$\exp(-\beta[\varepsilon_1(1) + \varepsilon_1(2)])$
$\varepsilon_1(1)$	$\varepsilon_2(2)$	$\exp(-\beta[\varepsilon_1(1) + \varepsilon_2(2)])$
$\varepsilon_1(1)$	$\varepsilon_3(2)$	$\exp(-\beta[\varepsilon_1(1) + \varepsilon_3(2)])$
	\vdots	\vdots
$\varepsilon_2(1)$	$\varepsilon_1(2)$	$\exp(-\beta[\varepsilon_2(1) + \varepsilon_1(2)])$
$\varepsilon_2(1)$	$\varepsilon_2(2)$	$\exp(-\beta[\varepsilon_2(1) + \varepsilon_2(2)])$
$\varepsilon_2(1)$	$\varepsilon_3(2)$	$\exp(-\beta[\varepsilon_2(1) + \varepsilon_3(2)])$
	\vdots	\vdots

Aus Tabelle 1.3 kann abgeleitet werden, dass für die Systemzustandssumme Folgendes gelten muss:

$$\begin{aligned}
 Z &= \exp[-\beta\varepsilon_1(1)] \cdot \underbrace{\sum_{i_2} \exp[-\beta\varepsilon_{i_2}(2)]}_{z(2)} + \exp[-\beta\varepsilon_2(1)] \cdot \underbrace{\sum_{i_2} \exp[-\beta\varepsilon_{i_2}(2)]}_{z(2)} + \dots \\
 &= \underbrace{\left(\sum_{i_1} \exp[-\beta\varepsilon_{i_1}(1)] \right)}_{z(1)} \cdot z(2) \\
 &= z(1) \cdot z(2)
 \end{aligned}$$

Das bedeutet also, dass sich die Systemzustandssumme als Produkt der Molekülzu-

1. Grundlagen

standssummen ergibt. Es wird auch von der **Faktorisierung** der Systemzustandssumme gesprochen.

Für ein allgemeines System aus N unabhängigen und lokalisierbaren Teilchen ergibt sich analog

$$Z = \prod_{n=1}^N z(n) \quad (1.14)$$

Handelt es sich außerdem um identische Teilchen, so gilt $z(1) = z(2) = \dots = z$, sodass sich Gleichung (1.14) vereinfachen lässt:

$$Z = z^N \quad (1.15)$$

Dies ist beispielsweise in einem idealen Kristall gegeben. In Flüssigkeiten oder Gasen hingegen, können die Teilchen ihre Plätze tauschen und sind somit nicht länger lokalisierbar.

1.5.2. Unabhängige, identische & nicht-lokalisierbare Teilchen

Da die Teilchen (1) und (2) nicht länger lokalisierbar sind, ist der Mikrozustand $\{\varepsilon_1(1)\varepsilon_2(2)\}$ nicht länger von dem Mikrozustand $\{\varepsilon_2(1)\varepsilon_1(2)\}$ zu unterscheiden⁵. Das bedeutet, dass es sich tatsächlich um ein und denselben Mikrozustand handelt.

Es gibt somit weniger Mikrozustände, als bei dem lokalisierbaren Fall (Gleichung (1.15)). Rein qualitativ kann also gesagt werden, dass $Z < z^N$ gelten muss.

Die genaue Herleitung soll an dieser Stelle übersprungen werden. Im Wesentlichen müssen jedoch die Permutationsmöglichkeiten aus Gleichung (1.15) herausgerechnet werden, was letztendlich zu

$$Z = \frac{1}{N!} \cdot z^N \quad (1.16)$$

führt.

Der Fall von N unabhängigen, identischen und nicht-lokalisierbaren Teilchen ist beispielsweise für ein ideales Gas erfüllt.

⁵Wenn die Teilchen nicht unterscheidbar sind, kann die Zuordnung welches Teilchen (1) und welches (2) sein soll, nicht mehr getroffen werden

1.5.3. Wechselwirkende, identische & nicht-lokalisierbare Teilchen

Dieser Fall tritt für reale Gase und insbesondere Flüssigkeiten auf. Hier finden Wechselwirkungen zwischen den Teilchen statt. Diese intermolekularen Wechselwirkungen werden üblicherweise klassisch beschrieben.

$$E_{\text{ges}} = \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}}_{E_{\text{kin}}} + U_{WW}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

Die Wechselwirkungsenergie U_{WW} ist dabei von der räumlichen Anordnung („Konfiguration“) aller Teilchen im System ab. Aus dieser klassischen Betrachtung resultiert dann auch die **klassische Zustandssumme**

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{h^{3N}} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{2m}\beta\right) dp \right]^{3N} \cdot Q(N, V, T) \quad (1.17)$$

Hierbei ist h^{3N} das „Volumenelement“ eines Quantenzustands im Phasenraum (\vec{r}, \vec{p} -Raum). Q ist das **Konfigurationsintegral**:

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \int_V \dots \int_V \exp(-\beta U_{WW}) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (1.18)$$

Gleichung (1.18) ist im Allgemeinen nicht analytisch lösbar, weswegen es typischerweise im Rahmen von Simulationen numerisch gelöst wird.

1.6. Thermodynamische Größen geschlossener Systeme

1.6.1. Innere Energie

Die innere Energie U eines System entspricht dem Scharmittelwert der fluktuierenden Energie E_i , wobei gemäß Gleichung (1.12) jeder dieser Zustände mit einer Wahrscheinlichkeit $\frac{n_i}{n}$ auftritt (wobei n die Gesamtzahl der Systeme in der Schar

1. Grundlagen

ist). Bei der Bestimmung des Mittelwerts handelt es sich also um eine mit dieser Wahrscheinlichkeit gewichteten Summe der möglichen Systemenergiezustände:

$$U = \sum_i \frac{n_i}{n} \cdot E_i = \frac{1}{Z} \sum_i E_i \exp(-\beta E_i) \quad (1.19)$$

Als Nebenrechnung soll nun die Temperaturabhängigkeit der Systemzustandssumme Z bestimmt werden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial T} &= \frac{d \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{dT} = \sum_i \frac{E_i}{k_B T^2} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \\ \Leftrightarrow k_B T^2 \frac{\partial Z}{\partial T} &= \sum_i E_i \exp(-\beta E_i) \end{aligned}$$

Somit ergibt sich Gleichung (1.19) zu

$$U = k_B T^2 \cdot \frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial T} = k_B T^2 \frac{\partial \ln(Z)}{\partial T}$$

Die innere Energie eines Systems kann also über die Temperaturabhängigkeit der Systemzustandssumme bestimmt werden:

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln(Z)}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (1.20)$$

1.6.2. Freie Energie

Die freie Energie A ist gemäß der klassischen Thermodynamik gegeben als

$$A = U - TS \quad (1.21)$$

Für diese Herleitung ist es geschickter stattdessen, die sogenannte „Planck-Funktion“ zu verwenden:

$$\frac{A}{T} = \frac{U}{T} - S \quad (1.22)$$

Die Ableitung der Planck-Funktion nach der Temperatur lautet

$$\frac{d\left(\frac{A}{T}\right)}{dT} = \frac{T \cdot \frac{dA}{dT} - A}{T^2} = \frac{-TS - A}{T^2}$$

1.6. Thermodynamische Größen geschlossener Systeme

Die Ableitung der freien Energie nach der Temperatur ist durch die Hauptgleichungen der Thermodynamik bekannt:

$$\begin{aligned}dA &= -SdT - pdV \\ \Leftrightarrow \frac{dA}{dT} &= -S\end{aligned}$$

Durch Einsetzen der Definition der freien Energie (Gleichung (1.21)), sowie der inneren Energie aus Gleichung (1.20) resultiert:

$$\frac{d\left(\frac{dA}{dT}\right)}{dT} = \frac{-TS - U + TS}{T^2} = -\frac{U}{T^2} = -k_B \left(\frac{\partial \ln(Z)}{\partial T}\right)_{N,V}$$

Durch Integration kann somit folgender Ausdruck hergeleitet werden:

$$A = -k_B T \ln(Z) \quad (1.23)$$

Freie Energie

Bei der freien Energie A handelt es sich um ein „thermodynamisches Potential“ (bzw. eine charakteristische thermodynamische Größe), was bedeutet, dass sich alle anderen thermodynamischen Größen aus ihr berechnen lassen. Da nun ein Weg gefunden wurde die freie Energie allein durch Kenntnis der Systemzustandssumme auszurechnen, kann somit also jede beliebige thermodynamische Größe auf Grundlage der Systemzustandssumme berechnet werden.

1.6.3. Zustandsgleichung

Aus der klassischen Thermodynamik ist bekannt, dass

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{R}{\underbrace{N_A}_{k_B}} \cdot \frac{NT}{V} \quad (1.24)$$

gilt (für ein ideales Gas).

1. Grundlagen

Aus der Gibbs'schen Hauptgleichung der Thermodynamik ist außerdem bekannt, dass

$$p = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T$$

gilt.

Mit Hilfe von Gleichung (1.23) kann somit direkt erkannt werden, dass

$$p = k_B T \left(\frac{\partial \ln(Z)}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (1.25)$$

gelten muss.

1.6.4. Entropie

Aus der Gibbs'schen Hauptgleichung ist

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{N,V}$$

Aufgrund von Gleichung (1.23) gilt somit direkt

$$S = k_B \ln(Z) + k_B T \left(\frac{\partial \ln(Z)}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (1.26)$$

1.6.5. „Struktur“ der statistischen Thermodynamik

Allgemein kann fest gehalten werden, dass das Grundprinzip der statistischen Thermodynamik daraus besteht aus den quantenmechanischen Energieeigenwerten ε_i auf die Molekülzustandssummen z zu schließen. Diese lassen sich dann (auf eine im Allgemeinen nicht-triviale Weise) in die Systemzustandssumme Z zusammen fassen. Aus dieser kann wiederum die freie Energie A berechnet werden, woraus jede beliebige thermodynamische Größe abgeleitet werden kann.

$$\varepsilon_i \longrightarrow z \dashrightarrow Z \longrightarrow A(V,T)$$

Abbildung 1.3.: Struktur der statistischen Thermodynamik

1.6. Thermodynamische Größen geschlossener Systeme

Da die Systemzustandssumme Z der zentrale Bestandteil dieser Brücke zwischen der mikroskopischen und makroskopischen Beschreibung und somit von zentraler Bedeutung in der statistischen Thermodynamik ist, wird sie auch als „Wellenfunktion der statistischen Thermodynamik“ bezeichnet.

2. Anwendungen der statistischen Thermodynamik

2.1. Molekulare Zustandssummen

In einem mehratomigen Molekül verteilt sich die Gesamtenergie des Gesamtsystems auf verschiedene molekulare Freiheitsgrade:

- Translation in x , y und z
- Rotation
- Schwingung
- elektronische Anregung

Die Translationsfreiheitsgrade werden auch als „äußere“ und die restlichen Freiheitsgrade als „innere“ Freiheitsgrade bezeichnet.

Näherungsweise kann die Gesamtenergie ε_i separiert betrachtet werden:

$$\varepsilon_i \approx \varepsilon_{\text{trans}} + \varepsilon_{\text{rot}} + \varepsilon_{\text{vib}} + \varepsilon_{\text{el}} \quad (2.1)$$

Die Separation zwischen der Rotation und der Schwingung ist nur in der Näherung des starren Rotators und die zwischen Schwingung und elektronischer Anregung nur in der Näherung des harmonischen Oszillators zulässig.

Wenn diese Näherungen in Kauf genommen werden, kann die molekulare Zustandssumme z für die einzelnen Freiheitsgrade faktorisiert werden:

$$z = z_{\text{trans}} \cdot z_{\text{rot}} \cdot z_{\text{vib}} \cdot z_{\text{el}} \quad (2.2)$$

2.1.1. Zustandssumme der Translation

Die quantenmechanische Grundlage für die Behandlung der Translation ist das „Teilchen im Kasten“. Angenommen der Kasten sei kubisch mit einer Seitenlänge a ergeben sich die Energieniveaus für Bewegung in die verschiedenen Richtungen zu

$$\begin{aligned}\varepsilon_{n_x} &= n_x^2 \cdot \frac{h^2}{8ma^2} \\ \varepsilon_{n_y} &= n_y^2 \cdot \frac{h^2}{8ma^2} \\ \varepsilon_{n_z} &= n_z^2 \cdot \frac{h^2}{8ma^2}\end{aligned}$$

n_x , n_y und n_z sind jeweils Quantenzahlen, die die Position des Teilchens in der jeweiligen Raumrichtung charakterisiert.

Für jede Richtung kann nun eine eigene Zustandssumme aufgestellt werden. Beispielsweise

$$z_x = \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp(-\beta\varepsilon_{n_x})$$

Für einen Kasten makroskopischer Größe (sehr großem a) liegen die Energieniveaus jedoch so dicht beieinander, dass die einzelnen Niveaus auch als kontinuierlich angenähert werden können. In dieser Näherung geht die Zustandssumme dann in ein Integral über:

$$z_x \approx \int_0^{\infty} \exp(-\beta\varepsilon_{n_x}) dn_x$$

Einsetzen der Definition für die Energieniveaus und ausführen der Integration liefert in dieser Näherung

$$z_x = \frac{a}{h} \sqrt{2m\pi k_B T} \quad (2.3)$$

Da alle 3 Raumrichtungen äquivalent sind, gilt $z_x = z_y = z_z$ gilt

$$z_{\text{trans}} = z_x \cdot z_y \cdot z_z = z_x^3 = \frac{a^3}{h^3} \cdot (2m\pi k_B T)^{3/2} \quad (2.4)$$

Unter Verwendung der sogenannten **thermischen Wellenlänge** Λ ¹

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2m\pi k_B T}} \quad (2.5)$$

und der Erkenntnis, dass a^3 nichts anderes als das Volumen V ist, gilt somit

$$z_{\text{trans}} = \frac{V}{\Lambda^3} \quad (2.6)$$

2.1.2. Zustandssumme der Rotation

Betrachtet werden soll ein beliebiges 2-atomiges Molekül (z.B. HCl). Ein solches Molekül besitzt zwei entartete Rotationsfreiheitsgrade². Das Trägheitsmoment I kann über die reduzierte Masse μ und den Abstand der beiden Atome R berechnet werden:

$$I = \mu R^2$$

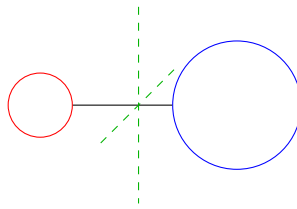


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung eines 2-atomigen Moleküls mit eingezeichneten Rotationsachsen (grün).

Die quantenmechanische Grundlage für die Behandlung von rotierenden Molekülen ist der starre Rotator, dessen Energieniveaus in Abhängigkeit der Rotationsquantenzahl J über

$$\varepsilon_J = hcBJ(J + 1) \quad (2.7)$$

gegeben ist. Dabei ist B die Rotationskonstante in Wellenzahlen. Weiterhin gilt

$$hcB = \frac{\hbar^2}{2I} \quad (2.8)$$

¹Der Name leitet sich aus dem Welle-Teilchen-Dualismus ab, wobei jedes Objekt eine Wellenlänge $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m\bar{v}}$ besitzt. Durch Einsetzen des Ausdrucks für die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} ergibt sich daraus der Ausdruck aus Gleichung (2.5).

²Sie sind entartet, da das Trägheitsmoment bei beiden Rotationen das selbe ist

2. Anwendungen der statistischen Thermodynamik

Bei Rotationen in der Näherung des starren Rotators ist jedes Rotationsniveau $(2J + 1)$ -fach entartet.

Mit diesen Informationen lässt sich die Zustandssumme der Rotation z_{rot} relativ einfach niederschreiben:

$$z_{\text{rot}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) \cdot \exp\left(-\frac{hcBJ(J + 1)}{k_B T}\right) \quad (2.9)$$

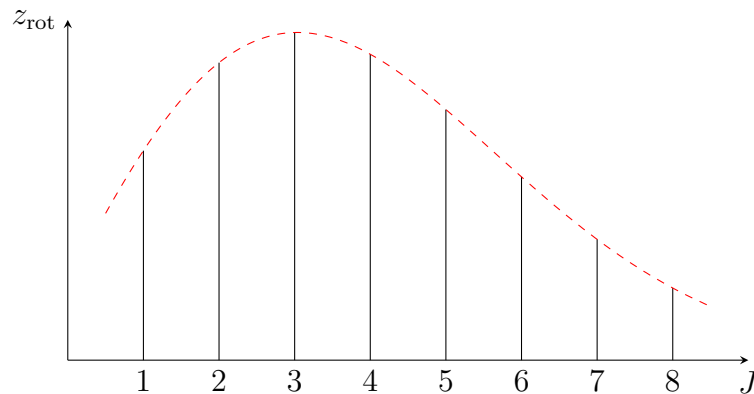


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung der Summenglieder in der Zustandssumme der Rotation

Die Temperatur bei der die thermische Energie $k_B T$ gleich der Rotationskonstante (Gleichung (2.8)) ist, wird auch als **Rotationstemperatur** Θ_{rot} bezeichnet:

$$\Theta_{\text{rot}} = \frac{hcB}{k_B}$$

Tabelle 2.1.: Rotationstemperaturen einiger ausgewählter Moleküle

	H ₂	HCl	I ₂	CO ₂
$\Theta_{\text{rot}} / \text{K}$	88	9,4	0,053	0,561

Aus Tabelle 2.1 kann entnommen werden, dass die Rotationstemperatur selbst für das leichteste Molekül H₂ extrem niedrig ist. Das bedeutet, dass Raumtemperatur (oder andere übliche Temperaturen für diverse Experimente) deutlich größer,

2.1. Molekulare Zustandssummen

als die Rotationstemperatur des betrachteten Moleküls ist. Es gilt $\Theta_{\text{rot}} \ll T$. In dieser Hochtemperaturnäherung können die Energieniveaus des starren Rotators als näherungsweise kontinuierlich beschrieben werden (die energetischen Abstände der einzelnen Niveaus werden extrem klein). Das bedeutet wiederum, dass die Zustandssumme aus Gleichung (2.9) als ein Integral angenähert werden kann:

$$z_{\text{rot}} \approx \int_0^{\infty} (2J + 1) \exp\left(-\frac{hcB}{k_B T} \cdot J(J + 1)\right) dJ \quad T \gg \Theta_{\text{rot}}$$

Integration liefert

$$z_{\text{rot}} \approx \frac{k_B T}{hcB} = \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} \quad T \gg \Theta_{\text{rot}} \quad (2.10)$$

Gleichung (2.10) ist allerdings nur für ein heteroatomares, 2-atomiges Molekül gültig. Für lineare Moleküle beliebiger Länge und Zusammensetzung muss beachtet werden, dass das Molekül während der Rotation aufgrund seiner möglicherweise vorhandenen Symmetrie bereits nach einem Bruchteil einer ganzen Drehung in einem Zustand ist, der sich vom Ausgangszustand nicht unterscheiden lässt. Besitzt das Molekül beispielsweise eine C_3 -Achse, so wird das Molekül bereits durch eine Drehung um 120° auf sich selbst abgebildet.

Diese Symmetrie wird durch die **Symmetriezahl** σ beschrieben. Im Falle einer C_3 -Achse gilt $\sigma = 3$.

Ist das Molekül nicht mehr linear, so müssen im allgemeinen 3 verschiedene Trägheitsmomente betrachtet werden, was auch zu 3 verschiedenen Rotationskonstanten führt. Mit diesen Verallgemeinerungen gilt:

$$z_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{k_B T}{hcB} = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} \quad \text{lin. Moleküle} \quad (2.11)$$

$$z_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \cdot \left(\frac{k_B T}{hc}\right)^{3/2} \cdot \frac{\pi}{\sqrt{B_1 B_2 B_3}} \quad \text{nicht lin. Moleküle} \quad (2.12)$$

Tabelle 2.2.: Symmetriezahlen einiger ausgewählter Verbindungen

	HCl	N ₂	CO ₂	H ₂ O	NH ₃	C ₆ H ₆	CH ₄
σ	1	2	2	2	3	12	12

2.1.3. Zustandssumme der Schwingung

Betrachtet werden soll ein 2-atomiges Molekül, welches in der Näherung des harmonischen Oszillators beschrieben werden soll³. In dieser Näherung ergeben sich die Energieniveaus zu

$$\varepsilon_{\text{vib}} = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.13)$$

Hierbei ist ν_0 die Eigenfrequenz des Oszillators.

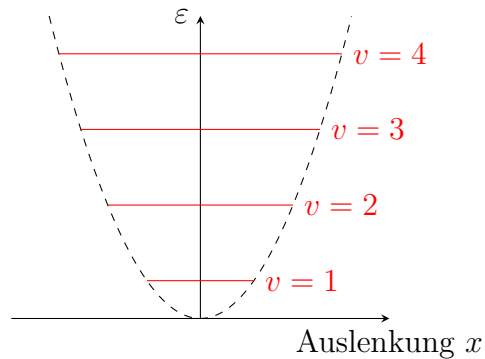


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung der Energieniveaus eines harmonischen Oszillators

Aus Gleichung (2.13) ergibt sich, dass der tiefste Zustand eine Energie > 0 aufweisen muss. Dies ist auch in Abb. 2.3 zu sehen. Diese Nullpunktsenergie ergibt sich zu

$$\varepsilon_{\text{vib},0} = \frac{h\nu_0}{2} \quad (2.14)$$

Mit Hilfe von Gleichung (2.13) kann die Zustandssumme aufgestellt werden:

$$z_{\text{vib}} = \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{h\nu_0}{k_B T} \cdot \left(v + \frac{1}{2}\right)\right) \quad (2.15)$$

Diese Summe lässt sich auch so formulieren:

$$z_{\text{vib}} = \exp\left(-\frac{h\nu_0}{2k_B T}\right) \cdot \sum_{v=0}^{\infty} \left(\exp\left(-\frac{h\nu_0}{k_B T}\right)\right)^v$$

³Das bedeutet, dass die Energie proportional zum Quadrat der Auslenkung ist

2.1. Molekulare Zustandssummen

Dieser Ausdruck hat nun die Form der geometrischen Reihe, für welche gilt

$$\sum_{k=0}^{\infty} a_0 q^k = \frac{a_0}{1-q} \quad \text{für } |q| < 1 \quad (2.16)$$

Die Bedingung $|q| < 1$ ist in dem vorliegenden Fall für jede endliche Temperatur T gegeben, sodass die Zustandssumme als

$$z_{\text{vib}} = \frac{\exp\left(-\frac{h\nu_0}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_0}{k_B T}\right)} = \frac{\exp\left(-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{2T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}\right)} \quad (2.17)$$

Gleichung (2.17) führt gleichzeitig die **Schwingungstemperatur** Θ_{vib} ein, welche analog zur Rotationstemperatur die Temperatur ist, bei der die thermische Energie gleich $\varepsilon_{\text{vib},0}$ ist.

$$\Theta_{\text{vib}} = \frac{h\nu_0}{k_B} \quad (2.18)$$

Tabelle 2.3.: Vergleich der Rotationstemperatur mit der Schwingungstemperatur

	H ₂	HCl	I ₂
$\Theta_{\text{rot}} / \text{K}$	88	9,4	0,053
$\Theta_{\text{vib}} / \text{K}$	6330	4300	309

Aus Tabelle 2.3 ist zu entnehmen, dass die Schwingungstemperatur im Gegensatz zur Rotationstemperatur in den allermeisten Fällen weit über den herrschenden Temperaturen liegt. Das bedeutet, dass sich Moleküle in den meisten Fällen im Wesentlichen im Schwingungsgrundzustand befinden und die höheren Niveaus nicht merklich besetzt sind. Dies ist auch der Grund dafür, dass die Zustandssumme aus Gleichung (2.15) nicht als ein Integral angenähert werden kann, wobei angenommen werden müsste, dass die Abstände der Schwingungsniveaus im Vergleich zur thermischen Energie sehr klein sind.

Wird der Nullpunkt für die Schwingungsenergie auf das tiefste Niveau gesetzt (somit ist die Nullpunktsenergie gleich Null), so ergibt sich eine etwas vereinfachte Darstellung von Gleichung (2.17):

$$z_{\text{vib}}^0 = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}\right)} \quad (2.19)$$

2. Anwendungen der statistischen Thermodynamik

Diese Art der Beschreibung ist beispielsweise bei der Behandlung von chemischen Gleichgewichten zwischen verschiedenen Molekülen von Vorteil⁴.

2.1.4. Zustandssumme der elektronischen Anregung

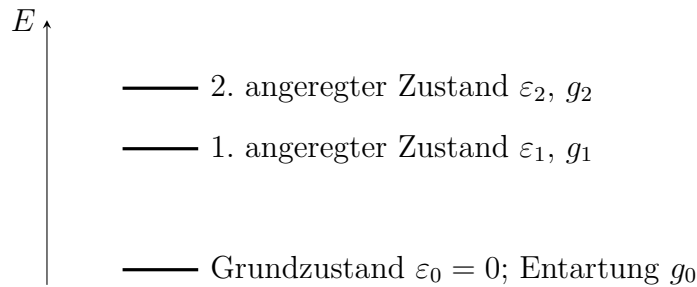


Abbildung 2.4.: Beispielhafte elektronische Energieniveaus

Da die energetische Differenz zwischen dem elektronischen Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand in aller Regel viel größer, als die thermische Energie ist ($\varepsilon_1 - \varepsilon_0 \gg k_B T$) befinden sich quasi alle Moleküle stets im elektronischen Grundzustand. Das bedeutet, dass sich die elektronische Zustandssumme reduziert zu

$$z_{\text{el}} = g_0 \exp(-\beta\varepsilon_0) = g_0 \quad (2.20)$$

Für wenige Ausnahmen (z.B. NO) ist diese Annahme jedoch nicht erfüllt und es muss zusätzlich auch noch der 2. Term der Zustandssumme berücksichtigt werden:

$$z_{\text{el}} = g_0 + g_1 \exp(-\beta\varepsilon_1) \quad (2.21)$$

2.1.5. Gesamte molekulare Zustandssumme

Für ein 2-atomiges Molekül, welches in der Näherungen des starren Rotators und des harmonischen Oszillators behandelt wird und sich im elektronischen Grundzustand befindet gilt bei $T \gg \Theta_{\text{rot}}$:

⁴Unterschiedliche Moleküle haben eine unterschiedliche Nullpunktsenergie, was einen Vergleich erschwert

2.2. Thermodynamische Größen idealer Gase

$$\begin{aligned}
 z &= z_{\text{trans}} \cdot z_{\text{rot}} \cdot z_{\text{vib}} \cdot z_{\text{el}} \\
 &= \frac{V}{\Lambda^3} \cdot \frac{1}{\sigma} \frac{Z}{\Theta_{\text{rot}}} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{2T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}\right)} \cdot g_0
 \end{aligned}$$

Mit

$$\begin{aligned}
 \Lambda &= \sqrt{\frac{h}{2\pi m k_B T}} \\
 \Theta_{\text{rot}} &= \frac{hcB}{k_B} \\
 \Theta_{\text{vib}} &= \frac{hc\tilde{\nu}_0}{k_B}
 \end{aligned}$$

Das bedeutet, dass zur Berechnung der molekularen Zustandssumme eines solchen Moleküls lediglich Kenntnis über dessen Masse m , seine Symmetrie σ , seine Rotationskonstante B , seine Eigenfrequenz $\tilde{\nu}_0$, sowie die Entartung seines Grundzustands g_0 notwendig ist. Alle diese Größen können über Experimente (Spektroskopie) oder theoretische Rechnungen (Molecular Modeling) bestimmt werden.

Nach Kenntnis dieser Größen kann die molekulare Zustandssumme in die Systemzustandssumme überführt werden, woraus sich dann das komplette thermodynamische Verhalten des Moleküls berechnen lässt.

Für mehratomige Moleküle funktioniert das ganz analog, nur dass mehrere Rotationskonstanten (B_1, B_2, B_3) und mehrere Schwingungen berücksichtigt werden müssen.

2.2. Thermodynamische Größen idealer Gase

Bei einem idealen Gas handelt es sich um N identische, wechselwirkungsfreie und ununterscheidbare Teilchen. Das bedeutet, dass sich die Systemzustandssumme Z gemäß Gleichung (1.16) berechnen lässt. Die molekulare Zustandssumme z lässt sich näherungsweise in die Einzelbestandteile faktorisieren (siehe Gleichung (2.2)). Dabei ist zu beachten, dass die Beiträge für die Rotation und die Schwingung nur für mehratomige Moleküle in die Faktorisierung einfließen.

2.2.1. Innere Energie

Die innere Energie kann gemäß Gleichung (1.20) aus der Systemzustandssumme berechnet werden. Wird in diese Gleichung der Ansatz für ein ideales Gas eingesetzt, so ergibt sich

$$\begin{aligned} U &= k_B T^2 \cdot \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln \left(\frac{1}{N!} \cdot (z_{\text{trans}} \cdot z_{\text{rot}} \cdot z_{\text{vib}} \cdot z_{\text{el}})^N \right) \right)_{N,V} \\ &= k_B T^2 \cdot \left(\frac{\partial}{\partial T} [-\ln(N!) + N \cdot \ln(z_{\text{trans}} \cdot z_{\text{rot}} \cdot z_{\text{vib}} \cdot z_{\text{el}})] \right)_{N,V} \end{aligned}$$

Da die Teilchenzahl N im System von der Temperatur unabhängig ist, fällt der Term $\ln(N!)$ beim Ableiten weg. Das Produkt im Logarithmus kann außerdem als eine Summe einzelner Logarithmen umgeschrieben und dann einzeln abgeleitet werden:

$$\begin{aligned} U &= \underbrace{N k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln(z_{\text{trans}})}{\partial T} \right)_{N,V}}_{U_{\text{trans}}} + \underbrace{N k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln(z_{\text{rot}})}{\partial T} \right)_{N,V}}_{U_{\text{rot}}} \\ &\quad + \underbrace{N k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln(z_{\text{vib}})}{\partial T} \right)_{N,V}}_{U_{\text{vib}}} + \underbrace{N k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln(z_{\text{el}})}{\partial T} \right)_{N,V}}_{U_{\text{el}}} \end{aligned} \quad (2.22)$$

Das bedeutet also, dass sich die Innere Energie als eine Summe der einzelnen Beiträge aus den molekularen Freiheitsgraden ausdrücken lässt (in der Näherung, dass die molekulare Zustandssumme in genau dieser Weise faktorisiert werden kann).

$$U = U_{\text{trans}} + U_{\text{rot}} + U_{\text{vib}} + U_{\text{el}} \quad (2.23)$$

Beitrag der Translation

Wird in den Term für U_{trans} aus Gleichung (2.22) der Ausdruck für z_{trans} aus Gleichung (2.6) eingesetzt (wobei die thermische Wellenlänge Λ explizit gemäß

2.2. Thermodynamische Größen idealer Gase

Gleichung (2.5) ausgeschrieben wird), ergibt sich

$$\begin{aligned}
 U_{\text{trans}} &= Nk_B T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln \left(\frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} V \right) \right)_{N,V} \\
 &= Nk_B T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \left[\ln \left(\frac{(2\pi m k_B)^{3/2}}{h^3} V \right) + \ln(T^{3/2}) \right] \right)_{N,V} \\
 &= nk_B T^2 \cdot \frac{3}{2} \cdot \underbrace{\left(\frac{\partial \ln(T)}{\partial T} \right)}_{\frac{1}{T}} \Big|_{N,V}
 \end{aligned}$$

Somit ergibt sich

$$U_{\text{trans}} = \frac{3}{2} Nk_B T \quad (2.24)$$

Für 1 mol gilt somit ($N_A \cdot k_B = R$):

$$U_{\text{trans,m}} = \frac{3}{2} RT \quad (2.25)$$

Da es insgesamt 3 Translationsfreiheitsgrade gibt, bedeutet dies somit, dass jeder Freiheitsgrad der Translation einen Beitrag von $\frac{1}{2}RT$ zur inneren Energie liefert.

Beitrag der Rotation

Die Bestimmung von U_{rot} erfolgt auf die selbe Weise, wie U_{trans} . Wird ein lineares Molekül betrachtet, so existieren 2 entartete Rotationsfreiheitsgrade und die molekulare Zustandssumme z_{rot} ist durch Gleichung (2.9) gegeben. Beim Ableiten ist zu beachten, dass die Rotationstemperatur Θ_{rot} (siehe Gleichung (2.1.2)) *nicht* von der Temperatur abhängt.

Für den Beitrag von 1 mol Teilchen ergibt sich daraus

$$U_{\text{trans,m}} = RT = \frac{2}{2} RT \quad (2.26)$$

Das bedeutet, dass auch hier jeder Rotationsfreiheitsgrad einen Beitrag von $\frac{1}{2}RT$ zur inneren Energie liefert.

2. Anwendungen der statistischen Thermodynamik

Beitrag der Schwingung

Für die Berechnung von U_{vib} muss z_{vib} gemäß Gleichung (2.17) verwendet werden. Dieser Ausdruck gilt für genau einen Schwingungsfreiheitsgrad mit der Schwingungstemperatur Θ_{vib} (siehe Gleichung (2.18) - ebenfalls unabhängig von der Temperatur).

Es gilt

$$\begin{aligned}
 U_{\text{vib}} &= Nk_B T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln \left(\frac{\exp\left(-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{2T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}\right)} \right) \right)_{N,V} \\
 &= Nk_B T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \left[-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{2T} - \ln \left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}\right) \right) \right] \right)_{N,V} \\
 &= Nk_B T^2 \left(-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{2T^2} + \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}\right)} \cdot \exp\left(-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}\right) \cdot \frac{\Theta_{\text{vib}}}{T^2} \right) \\
 &= Nk_B \frac{\Theta_{\text{vib}}}{2} + Nk_B \Theta_{\text{vib}} \cdot \frac{1}{\exp\left(+\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}\right) - 1} \\
 &= Nk_B \Theta_{\text{vib}} \cdot \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}\right) - 1} \right)
 \end{aligned}$$

Für Temperaturen, bei der diese Schwingung voll angeregt ist ($T \gg \Theta_{\text{vib}}$), kann die Exponentialfunktion durch eine Taylor-Reihe angenähert und nach dem Term 1. Ordnung abgebrochen werden:

$$\exp\left(\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}\right) \approx 1 + \frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}$$

In dieser Näherung ergibt sich dann

$$U_{\text{vib}} = \underbrace{\frac{1}{2} Nk_B \Theta_{\text{vib}}}_{\text{const.}} + Nk_B T \quad (2.27)$$

Der konstante Term in Gleichung (2.27) kann weg gelassen werden, da es lediglich den Nullpunkt der inneren Energie verschiebt⁵.

⁵welcher bei einem Potential wie der inneren Energie ohnehin nicht bestimmbar ist

2.2. Thermodynamische Größen idealer Gase

Für 1 mol gilt folglich

$$U_{\text{vib,m}} - U_{0,\text{m}} = RT \quad (2.28)$$

Das bedeutet, dass jeder *voll angeregte* Schwingungsfreiheitsgrad einen Beitrag von RT zur inneren Energie liefert.

Beitrag der elektronischen Anregung

Wenn vom Normalfall (siehe Gleichung (2.20)) ausgegangen wird, weißt z_{el} keine Temperaturabhängigkeit auf und aus Gleichung (2.22) folgt somit

$$U_{\text{el}} = 0 \quad (2.29)$$

Gleichverteilungssatz der Energie

Jeder quadratische Freiheitsgrad der Energie liefert einen Beitrag von $\frac{1}{2}RT$ zur molaren, inneren Energie^a.

^aDa bei einer Schwingung sowohl potentielle, als auch kinetische Energie eine Rolle spielen (beide haben eine quadratische Abhängigkeit von der Auslenkung, bzw. der Geschwindigkeit), resultiert ein einzelner Schwingungsfreiheitsgrad in einem Beitrag von RT

2.2.2. Wärmekapazitäten und Gleichverteilungssatz

Aus der Definition der Wärmekapazität

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (2.30)$$

Folgt über die Gleichungen (2.25), (2.26), (2.28) und (2.29) für die einzelnen Bei-

2. Anwendungen der statistischen Thermodynamik

träge zur Wärmekapazität:

$$C_{v,\text{trans},m} = \frac{3}{2}R \quad (2.31)$$

$$C_{v,\text{rot},m} = \frac{2}{2}R \quad (2.32)$$

$$C_{v,\text{vib},m} = R \cdot \underbrace{\frac{\Theta_{\text{vib}}^2}{T^2} \cdot \frac{\exp\left(\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}\right) - 1\right)^2}}_{\rightarrow 1 \text{ für } T \gg \Theta_{\text{vib}}} \quad (2.33)$$

$$C_{v,\text{el},m} = 0 \quad (2.34)$$

Gleichverteilungssatz

Pro voll angeregtem, quadratischem Freiheitsgrad der Energie resultiert ein Beitrag von $\frac{1}{2}R$ zur molaren Wärmekapazität $V_{v,m}$

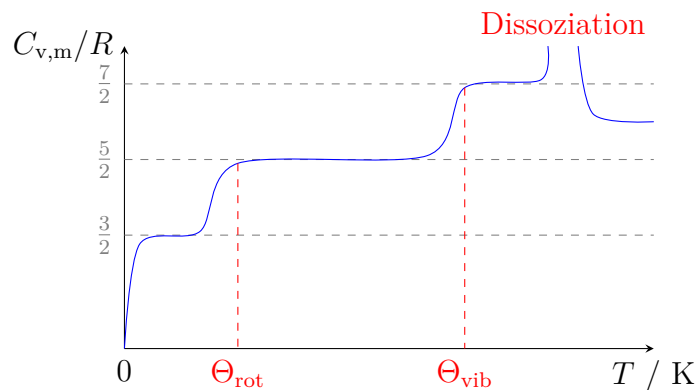


Abbildung 2.5.: Schematischer Verlauf von $C_{v,m}(T)$ für ein 2-atomiges Gas. Nach der Dissoziation strebt $C_{v,m}$ gegen $2 \cdot \frac{3}{2}R$ resultierend aus der Translation der beiden freien Atome.

Der Grund weshalb $\lim_{T \rightarrow 0}(C_{v,m}(T)) = 0$ gilt (vgl. Abb .2.5) ist, dass das Gas bei (sehr) tiefen Temperaturen kondensiert und schließlich kristallisiert. Die Wärmekapazität des Festkörpers geht dann aufgrund der Quantelung der Gitterschwingungen gegen Null (vgl. „Debye- T^3 -Gesetz“).

Allgemein besitzt ein n -atomiges Molekül $3n$ Freiheitsgrade, wovon 3 auf die Translation entfallen. Ist das Molekül linear, entfallen 2 weitere auf die Rotation. Ist es

2.2. Thermodynamische Größen idealer Gase

nicht linear, gibt es 3 Rotationsfreiheitsgrade. Somit verbleiben $3n - 5$, bzw. $3n - 6$ Freiheitsgrade der Schwingung für ein lineares, bzw. nicht-lineares Molekül.

Insgesamt ist es möglich $C_{v,m}$ absolut zu berechnen, sofern alle Rotationstemperaturen und alle Schwingungstemperaturen bekannt sind. Diese lassen sich mit Hilfe spektroskopischer Methoden relativ einfach bestimmen.

Wärmekapazität von Festkörpern

In Festkörpern existieren keine Translationsfreiheitsgrade. Stattdessen müssen Gitterschwingungen berücksichtigt werden. In der Einstein-Theorie wird davon ausgegangen, dass alle Gitteratome mit der selben Frequenz schwingen. Allerdings führt diese Annahme bei tiefen Temperaturen zu systematischen Abweichungen im Verlauf der Wärmekapazität mit Experimenten.

In der Debye-Theorie wird eine Frequenzverteilung $f(\nu)$ der Schwingungen angenommen, wobei es eine häufigste Frequenz ν_h gibt. Hieraus lässt sich dann die Debye-Temperatur definieren:

$$\Theta_D = \frac{\nu_h}{k_B} \quad (2.35)$$

Insgesamt ergibt sich die Wärmekapazität in der Debye-Temperatur zu

$$C_{v,m} = 9RT \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \cdot \int_0^{\Theta_D/T} x^4 \cdot \frac{e^x}{e^x - 1} dx \quad (2.36)$$

Das in Gleichung (2.36) auftretende Integral muss numerisch gelöst werden. Für sehr tiefe Temperaturen ergibt sich aus Gleichung (2.36) das „Debye- T^3 -Gesetz“:

$$C_{v,m} = \frac{12\pi}{5} \cdot R \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (2.37)$$

Gleichung (2.37) stimmt auch mit experimentellen Befunden für sehr niedrige Temperaturen überein.

2.2.3. Entropie

Die Entropie ist gemäß Gleichung (1.26) als

$$S = k_B \ln(Z) + k_B T \left(\frac{\partial \ln(Z)}{\partial T} \right)_{N,V}$$

definiert. Aufgrund der Faktorisierung der Systemzustandssumme gemäß Gleichung (1.16) und (2.2) ergibt sich

$$S = S_{\text{trans}} + S_{\text{rot}} + S_{\text{vib}} + S_{\text{el}}$$

Der Vorfaktor $\frac{1}{N!}$, der in dem nicht-abgeleiteten Term erhalten bleibt, wird zu S_{trans} gezählt.

Aus der Definition von z_{trans} (Gleichung (2.6)) ergibt sich unter Einbeziehung des besagten Vorfaktors die sogenannte **Sackur-Tetrode-Gleichung**:

$$S_{\text{trans}} = Nk_B \left(\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{N\Lambda^3} \right) \right) \quad (2.38)$$

Zur Herleitung wurde die Stirling-Näherung gemäß Gleichung (1.4) verwendet.

Gleichung (2.38) kann verwendet werden, um die absolute Entropie eines 1-atomigen Gases zu berechnen, sofern elektronische Anregung noch keine Rolle spielt⁶.

Für die weiteren Terme ergibt sich mit Hilfe der Gleichungen (2.9), (2.17) und (2.20) dann die weiteren Beiträge zur Entropie als

$$S_{\text{rot}} = Nk_B + Nk_B \ln \left(\frac{T}{\sigma \Theta_{\text{rot}}} \right) \quad (2.39)$$

$$S_{\text{vib}} = \frac{Nk_B \Theta_{\text{vib}}}{T} \cdot \frac{\exp \left(-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T} \right)}{1 - \exp \left(-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T} \right)} - Nk_B \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T} \right) \right) \quad (2.40)$$

$$S_{\text{el}} = Nk_B \ln(g_0) \quad (2.41)$$

⁶Ein 1-atomiges Gas hat weder Rotations-, noch Schwingungsfreiheitsgrade

2.2.4. Freie Energie

Die freie Energie A ist gemäß Gleichung (1.23) definiert. Mit Hilfe von Gleichung (1.16) und Gleichung (2.2) ergibt sich für die einzelnen Beiträge zur freien Energie (Vorfaktor $\frac{1}{N!}$ wird auch hier zum Beitrag der Translation gezählt):

$$A_{\text{trans}} = -Nk_B T \cdot \left(\ln \left(\frac{V}{\Lambda^3 N} + 1 \right) \right) \quad (2.42)$$

$$A_{\text{el}} = -Nk_B T \ln \left(\frac{T}{\sigma \Theta_{\text{rot}}} \right) \quad (2.43)$$

$$A_{\text{vib}} = -Nk_B T \cdot \ln \left(\frac{\exp\left(-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{2T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}\right)} \right) \quad (2.44)$$

$$A_{\text{el}} = -Nk_B T \ln(g_0) \quad (2.45)$$

Zur Herleitung wurde die Stirling-Näherung gemäß Gleichung (1.4) verwendet.

2.2.5. Zustandsgleichung

Aus der Gibbs'schen Hauptgleichung der Thermodynamik ergibt sich

$$p = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N}$$

Da lediglich A_{trans} vom Volumen abhängig ist, vereinfacht sich diese Gleichung zu

$$p = - \left(\frac{\partial A_{\text{trans}}}{\partial V} \right)_{T,N}$$

Mit der Definition von A_{trans} gemäß Gleichung (2.42) ergibt sich somit direkt die Zustandsgleichung idealer Gase:

$$p = \frac{Nk_B T}{V}$$

Neben der Tatsache, dass die Zustandsgleichung idealer Gase lediglich unter Annahme wechselwirkungsfreier Teilchen hergeleitet werden kann, ergibt sich außerdem die Erkenntnis, dass lediglich Freiheitsgrade der Translation zum Druck eines solchen Systems beitragen.

2.2.6. Chemisches Potential

Das chemische Potential μ_i ist eine partielle molare Größe. Es ist definiert als

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_{j \neq i}}$$

Da die freie Energie aus der statistischen Thermodynamik sehr einfach zugänglich ist (siehe Gleichung (1.23)), wird die Herleitung eines Ausdrucks für das chemische Potential hierüber gemacht werden. Anstatt die Ableitung nach der Stoffmenge, kann alternativ auch die Ableitung nach der absoluten Teilchenzahl betrachtet werden:

$$\mu_i = N_A \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{V,T,N_{j \neq i}}$$

Für Systeme in dem das chemische Potential sinnvoll ist, liegt eine Mischung verschiedener Komponenten vor. Das bedeutet, dass nun auch eine Zustandssumme für ein gemischtes System verwendet werden muss. Für eine Mischung idealer Gase a, b, \dots gilt:

$$Z = Z_a \cdot Z_b \cdot \dots = \frac{z_a^{N_a}}{N_a!} \cdot \frac{z_b^{N_b}}{N_b!} \cdot \dots = \prod_{j=1}^k \frac{z_j^{N_j}}{N_j!} \quad (2.46)$$

Eingesetzt in Gleichung (1.23) ergibt sich für die freie Energie A

$$A = -k_B T \cdot \sum_{j=1}^k \ln(Z_j)$$

Das bedeutet für das chemische Potential gilt

$$\mu_i = -N_A k_B T \left(\frac{\partial}{\partial N_i} \sum_{j=1}^k \ln(Z_j) \right)_{V,T,N_{j \neq i}}$$

Die Ableitung nach der Teilchenzahl N_i ist jedoch nur für Z_i ungleich Null. In allen $Z_{j \neq i}$ kommt N_i nicht vor, weshalb die Ableitung danach Null sein muss. Somit vereinfacht sich die Ableitung zu

$$\mu_i = - \underbrace{N_A k_B}_R T \left(\frac{\partial \ln(Z_i)}{\partial N_i} \right)_{V,T,N_{j \neq i}}$$

2.2. Thermodynamische Größen idealer Gase

Durch Einsetzen des Ausdrucks für Z_i und anschließender Anwendung der Stirling-Näherung (siehe Gleichung (1.4)) resultiert in

$$\begin{aligned} \mu_i &= -RT \left[\left(\frac{\partial N_i \ln(z_i)}{\partial N_i} \right)_{V,T,N_{j \neq i}} - \left(\frac{\partial \ln(N_i!)}{\partial N_i} \right)_{V,T,N_{j \neq i}} \right] \\ &= -RT \left[\underbrace{\left(\frac{\partial N_i \ln(z_i)}{\partial N_i} \right)_{V,T,N_{j \neq i}}}_{\ln(z_i)} - \underbrace{\left(\frac{\partial (N_i \ln(N_i!) - N_i)}{\partial N_i} \right)_{V,T,N_{j \neq i}}}_{\ln(N_i)} \right] \\ &= -RT(\ln(z_i) - \ln(N_i)) \end{aligned}$$

Insgesamt ergibt sich somit für das chemische Potential der Komponente i

$$\mu_i = -RT \ln\left(\frac{z_i}{N_i}\right) \quad (2.47)$$

wobei die Molekülzustandssumme z_i wie üblich gemäß Gleichung (2.2) faktorisiert werden kann.

Chemisches Potential

Wie in Gleichung (2.47) erkenntlich, hängt das chemische Potential eines idealen Gases von der Molekülzustandssumme der Komponente i ab und **nicht** von der Systemzustandssumme!

Vergleich zur klassischen Thermodynamik

Das chemische Potential wird in der klassischen Thermodynamik über

$$\mu_i(p,T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{p_i}{p^\circ}\right)$$

beschrieben, wobei μ_i° das Standardpotential bei einem Standarddruck von $p^\circ = 1 \text{ bar}$ ist.

Wird in den Ausdruck für den Beitrag der Translation der Molekülzustandssumme aus Gleichung (2.6) das Volumen gemäß der Zustandsgleichung idealer Gase ausgedrückt ergibt sich

$$z_{\text{trans}} = \frac{V}{\Lambda^3} = \frac{N_i k_B T}{\Lambda^3 p_i} = \frac{N_i k_B T}{\Lambda^3 p^\circ} \cdot \frac{p^\circ}{p_i}$$

2. Anwendungen der statistischen Thermodynamik

Hiermit kann das chemische Potential also ausgedrückt werden als⁷:

$$\begin{aligned}\mu_i(p_i, T) &= -RT \ln \left(\frac{\frac{N_i k_B T}{p^\circ \Lambda^3} \cdot z_{\text{rot}} \cdot z_{\text{vib}} \cdot z_{\text{el}}}{N_i} \cdot \frac{p^\circ}{p_i} \right) \\ &= \underbrace{-RT \ln \left(\frac{k_B T}{p^\circ \Lambda^3} \cdot z_{\text{rot}} \cdot z_{\text{vib}} \cdot z_{\text{el}} \right)}_{\mu_i^\circ(T)} + RT \ln \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)\end{aligned}$$

Somit wurde bewiesen, dass die Beschreibung aus der statistischen Thermodynamik identisch mit der aus der klassischen Thermodynamik ist. Analog kann dieser Beweis auch mit der Stoffmengenkonzentration $c_i = \frac{N_i}{V N_A}$ anstatt dem Partialdruck durchgeführt werden.

2.3. Chemisches Gleichgewicht (Gasreaktionen)

Die allgemeine Bedingung für die Existenz eines chemischen Gleichgewichts lautet

$$\sum_k \nu_k \mu_k = 0 \quad (2.48)$$

Hierbei sind die ν_k die stöchiometrischen Koeffizienten der ablaufenden Reaktion.

Das chemische Potential kann über Gleichung (2.47) aus der molekularen Zustandssumme berechnet werden. Allerdings ist es problematisch Zustandssummen verschiedener Moleküle miteinander zu „vermischen“. Dies liegt daran, dass bisher für jedes Molekül dem Grundzustand per Definition eine Energie $\varepsilon_0 = 0$ zugewiesen wurde. Da verschiedene Moleküle im Allgemeinen jedoch unterschiedliche Energien für ihren (elektronischen) Grundzustand aufweisen, wird diese Definition zum Problem, wenn die Zustandssummen verschiedener Moleküle miteinander verglichen oder verrechnet werden sollen.

Deswegen bietet es sich an als neuen Energie-Nullpunkt die Dissoziationsenergie des jeweiligen Moleküls zu verwenden. Grundlage dieser Argumentation ist der Hess'sche Wärmesatz. Gemäß diesem „Satz von Hess“ ist der Weg auf dem ein Produkt entsteht für seine Bildungsenthalpie unerheblich, sodass eine chemische

⁷Hierbei wurde der Beitrag der Translation zur Molekülzustandssumme explizit ausgeschrieben

2.3. Chemisches Gleichgewicht (Gasreaktionen)

Reaktion also als komplette Dissoziation der Moleküle in die einzelnen Atome und anschließendem Neu-Zusammensetzen betrachtet werden kann. Da hierbei also jedes Molekül komplett dissoziiert, liegt es Nahe den Energie-Nullpunkt an genau diese Stelle zu legen. Mit diesem Konstrukt kann außerdem berücksichtigt werden, dass bestimmte Moleküle eine energetisch günstigeren (tieferen) Grundzustand aufweisen als andere.

Die neuen Energiezustände werden als $\varepsilon'_i(k)$ bezeichnet, wobei k das zugehörige Molekül repräsentiert. Ist $D_0(k)$ die Dissoziationsenergie des Moleküls k , so gilt

$$\varepsilon'_i(k) = \varepsilon_i(k) - D_0(k) \quad (2.49)$$

Das bedeutet, dass der Grundzustand eines Moleküls nun die Energie $\varepsilon'_0(k) = -D_0(k)$ besitzt⁸.

In verkürzter Form kann auch $\varepsilon'_{ik} = \varepsilon'_i(k)$ und $D_{0k} = D_0(k)$ geschrieben werden.

Mit diesen neu definierten Energieniveaus kann über Gleichung (1.6) die molekulare Zustandssumme z'_k berechnet werden:

$$z'_k = \sum_i \exp\left(-\beta(\underbrace{\varepsilon_{ik} - D_{0k}}_{\varepsilon'_{ik}})\right) = \exp(\beta D_{0k}) \cdot \underbrace{\sum_i \exp(\beta \varepsilon_{ik})}_{z_k}$$

Das bedeutet, dass die molekulare Zustandssumme mit dem Energie-Nullpunkt in der vollständigen Dissoziation z'_k ganz einfach aus der molekularen Zustandssumme mit dem Energie-Nullpunkt z_k im Grundzustand berechnet werden kann:

$$z'_k = \exp(\beta D_{0k}) \cdot z_k \quad (2.50)$$

Unter Verwendung von z'_k zur Berechnung des chemischen Potentials (vgl. Gleichung (2.47)) kann somit auch Gleichung (2.48) gefahrlos verwendet werden:

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_k \nu_k \mu_k = \sum_k \nu_k \cdot (-RT) \ln\left(\frac{z'_k}{N_k}\right) \\ &= \cancel{RT} \sum_k \ln\left(\left[\frac{z'_k}{N_k}\right]^{\nu_k}\right) \\ &= \sum_k (\ln((z'_k)^{\nu_k}) - \ln(N_k^{\nu_k})) \end{aligned}$$

⁸Per Definition gilt ja $\varepsilon_0(k) = 0$

2. Anwendungen der statistischen Thermodynamik

Eine Summe von Logarithmen kann auch als ein Produkt innerhalb eines Logarithmus geschrieben werden:

$$\ln\left(\prod_k (z'_k)^{\nu_k}\right) = \ln\left(\prod_k N_k^{\nu_k}\right)$$

$$\prod_k (z'_k)^{\nu_k} = \prod_k N_k^{\nu_k}$$

Somit kann das Verhältnis der Teilchenzahlen der verschiedenen Molekülsorten N_k aus dem Verhältnis der molekularen Zustandssummen z'_k berechnet werden. Dies legt die Definition einer auf die Teilchenzahl N_k bezogenen Gleichgewichtskonstante K_N nahe:

$$K_N = \prod_k N_k^{\nu_k} \quad (2.51)$$

Unter Einsetzen der Definition von z'_k kann nun ein Ausdruck für K_N bestimmt werden, der von der „regulären“ molekularen Zustandssumme z_k abhängt:

$$K_N = \prod_k (z_k \cdot \exp(\beta D_{0k}))^{\nu_k} = \prod_k z_k^{\nu_k} \cdot \prod_k \exp(\beta D_{0k} \nu_k)$$

$$= \exp\left(\beta \sum_k D_{0k} \nu_k\right) \cdot \prod_k z_k^{\nu_k}$$

Mit der Definition

$$\Delta_r \varepsilon_0 = - \sum_k \nu_k D_{0k} \quad (2.52)$$

ergibt sich somit

$$K_N = \prod_k z_k^{\nu_k} \cdot \exp(-\beta \Delta_r \varepsilon_0) \quad (2.53)$$

$$\ln(K_N) = \sum_k \nu_k \ln(z_k) - \beta \Delta_r \varepsilon_0 \quad (2.54)$$

Bis hierhin wurde also gezeigt, dass eine Gleichgewichtskonstante allein durch die Kenntnis der molekularen Zustandssummen, sowie der Dissoziationsenergien der Moleküle berechnet werden kann. Das Problem von K_N ist jedoch, dass es volumenabhängig ist⁹.

⁹Die Volumenabhängigkeit resultiert aus der Volumenabhängigkeit der molekularen Zustandssummen - der Beiträge der Translation, um genau zu sein

2.3.1. Umrechnung in „übliche“ Gleichgewichtskonstanten

Für die Gleichgewichtskonstante K_p gilt

$$K_p = \prod_k \left(\frac{p_k}{p^\circ} \right)^{\nu_k}$$

wobei der Partialdruck p_k .

$$p_k = \frac{n_k RT}{V} = N_k \frac{k_B T}{V}$$

Somit gilt

$$K_p = \prod_k \left(N_k \frac{k_B T}{V p^\circ} \right)^{\nu_k} = \prod_k N_k^{\nu_k} \cdot \left(\frac{k_B T}{V p^\circ} \right)^{\sum_k \nu_k}$$

Mit der Definition von K_N gemäß Gleichung (2.51) ergibt sich folglich

$$K_p = \prod_k z_k^{\nu_k} \exp(-\beta \Delta_r \varepsilon_0) \cdot \left(\frac{k_B T}{V p^\circ} \right)^{\sum_k \nu_k}$$

Die molekulare Zustandssumme kann ihrerseits wieder in ihrer faktorisierten Form gemäß Gleichung (2.2) verwendet werden. Hierbei kann z_{rot} über Gleichung (2.6) explizit ausgedrückt werden. Alles in allem ergibt sich somit

$$K_p = \prod_k \left(\frac{z_{\text{rot},k} \cdot z_{\text{vib},k} \cdot z_{\text{el},k}}{\Lambda_k^3} \right)^{\nu_k} \cdot \exp(-\beta \Delta_r \varepsilon_0) \cdot \left(\frac{k_B T}{p^\circ} \right)^{\sum_k \nu_k} \quad (2.55)$$

Wie in Gleichung (2.55) erkannt werden kann, ist K_p im Gegensatz zu K_N nicht länger volumenabhängig.

2.3.2. Wann liegt das Gleichgewicht auf der Produktseite?

Das Gleichgewicht liegt immer dann auf der Produktseite, wenn K_N einen großen Wert annimmt. Gemäß Gleichung (2.51) kann gesagt werden, dass K_N groß wird, wenn die molekularen Zustandssummen der Produkte wesentlich größer, als die

2. Anwendungen der statistischen Thermodynamik

der Edukte sind. Außerdem wird K_N ebenfalls groß, wenn die Dissoziationsenergie der Produkte wesentlich größer als die der Edukte ist.

Der zweite Fall ist relativ intuitiv, da eine höhere Dissoziationsenergie bedeutet, dass das entsprechende Produkt energetisch stabiler, als das Edukt ist. Das bedeutet, dass bei der Reaktion Energie frei wird, sodass Reaktionen, die diese Eigenschaft erfüllen Enthalpie-getrieben sind.

Liegen die Unterschiede in den Zustandssummen, so ist die Reaktion Entropie-getrieben.

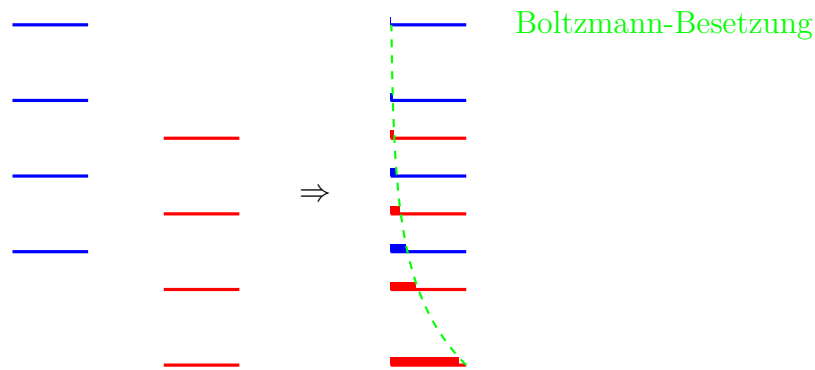


Abbildung 2.6.: Skizze zur Verdeutlichung des Zustandekommens einer Enthalpie-getriebenen Reaktion. In rot sind die Energieniveaus der Produkte und in blau die der Edukte. Wie zu erkennen ist, ergibt sich bei einer Boltzmann-Besetzung aller Energieniveaus insgesamt mehr besetzte Produktenebenen.

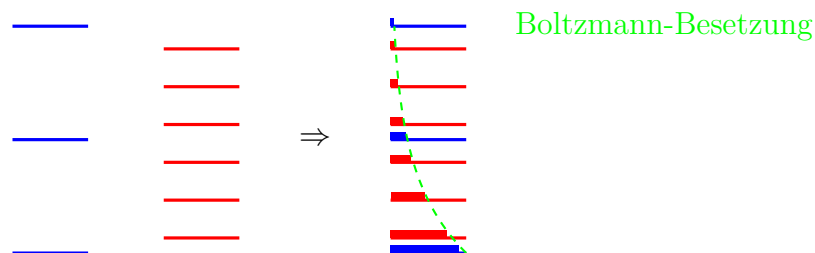


Abbildung 2.7.: Skizze zur Verdeutlichung des Zustandekommens einer Entropie-getriebenen Reaktion. In rot sind die Energieniveaus der Produkte und in blau die der Edukte. Wie zu erkennen ist, ergibt sich bei einer Boltzmann-Besetzung aller Energieniveaus insgesamt mehr besetzte Produktenebenen, auch wenn das tiefste Energieniveau ein Edukt-Niveau ist.

2.4. Debye-Hückel-Theorie

Mit Hilfe der Debye-Hückel-Theorie können die Aktivitätskoeffizienten f_i verdünnter Elektrolytlösungen berechnet werden.

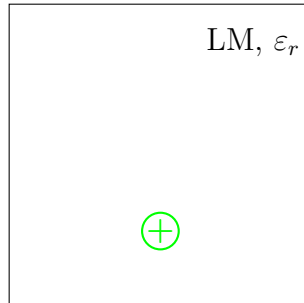


Abbildung 2.8.: Skizze einer ideal verdünnten Lösung

In einer ideal verdünnten Lösung ist wie in Abb. 2.8 angedeutet jedes Ion im Wesentlichen komplett allein in der Lösung, sodass das elektrische Potential eines solchen Teilchens als reines Coulomb-Potential beschrieben werden kann:

$$\varphi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \frac{z_i e}{r} \quad (2.56)$$

Dieses Potential ist gültig für alle $r > a$, wobei a der Durchmesser des Teilchens sein soll.

Das chemische Potential einer solchen Lösung ist gemäß der klassischen Thermodynamik als

$$\mu_i^{id} = \mu_{0,i}^\infty + RT \ln\left(\frac{c_i}{c^\circ}\right) \quad (2.57)$$

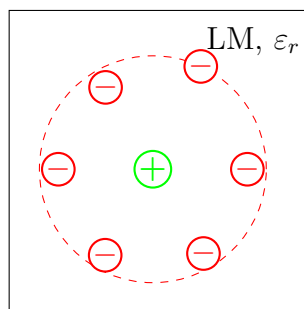


Abbildung 2.9.: Skizze einer real verdünnten Lösung

2. Anwendungen der statistischen Thermodynamik

In einer real verdünnten Lösung hingegen ist jedes Ion von gegennamigen Ionen umgeben, die eine „Gegenionenwolke“ um das betrachtete Ion bilden. Diese Wolke hat den effektiven Durchmesser r_D , der in dieser Theorie auch als **Debye-Länge** genannt wird.

Da das Ion nun nicht mehr isoliert vorliegt, kann das elektrische Potential auch nicht mehr als einfaches Coulomb-Potential beschrieben werden. Das Finden eines Ausdrucks für dieses Potential ist der Kernpunkt der Debye-Hückel-Theorie.

Das chemische Potential wird anstelle der Konzentrationen nun mit Hilfe der Aktivitäten einer bestimmten Spezies i beschrieben:

$$\mu_i^{real} = \mu_{0,0}^\infty + RT \ln(a_i) = \mu_{0,0}^\infty + RT \ln\left(f_i \frac{c_i}{c^\circ}\right) = \mu_i^{id} + RT \ln(f_i) \quad (2.58)$$

Die Differenz im chemischen Potential vom idealen zum realen Fall beträgt somit

$$\Delta\mu_i = \mu_i^{real} - \mu_i^{id} = RT \ln(f_i) \quad (2.59)$$

Um nun diese Aktivitätskoeffizienten zu berechnen, bedarf es der Kenntnis der Differenz im elektrischen Potential. Das bedeutet, dass - wie oben angedeutet - ein Ausdruck für das elektrische Potential für eine real verdünnte Lösung gefunden werden muss. Um dies zu tun, werden in der Debye-Hückel-Theorie einige Annahmen getroffen:

- Es herrschen nur elektrostatische (Coulomb) Wechselwirkungen zwischen den Ionen
- Alle Ionen weisen kugelsymmetrische Felder auf und sind nicht polarisierbar
- Die interionische Wechselwirkung $z_i e \varphi(r)$ ist sehr viel kleiner, als die thermische Energie $k_B T$
- Es handelt sich um starke Elektrolyten (vollständige Dissoziation; Dissoziationsgrad $\alpha = 1$)

Das elektrische Potential hängt von der elektrischen Ladungsdichte $\rho_e(\vec{r})$ ab. Da alle Felder kugelsymmetrisch sein sollen, ist es dabei ausreichend die radiale Ladungsdichte $\rho_e(r)$ zu betrachten. Der Zusammenhang mit dem elektrischen Potential ist durch die „Poisson-Gleichung“ gegeben. In Kugelkoordinaten (für ein

kugelsymmetrisches Potential) lautet sie

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\varphi}{dr} \right) = -\frac{\rho_e(r)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (2.60)$$

Die elektrische Ladungsdichte kann aus der statistischen Thermodynamik über eine Boltzmann-Verteilung der Konzentration $c_i(r)$ beschrieben werden:

$$\rho_e(r) = \frac{dQ(r)}{dV} = \frac{\sum_i z_i e dN_i(r)}{dV} = e \sum_i z_i \frac{dN_i}{dV} = \underbrace{N_A e}_F \sum_i z_i c_i(r)$$

Gemäß der Boltzmann-Verteilung gilt für die Konzentration

$$c_i(r) = c_{0,i} \exp\left(-\frac{E_{pot}}{k_B T}\right)$$

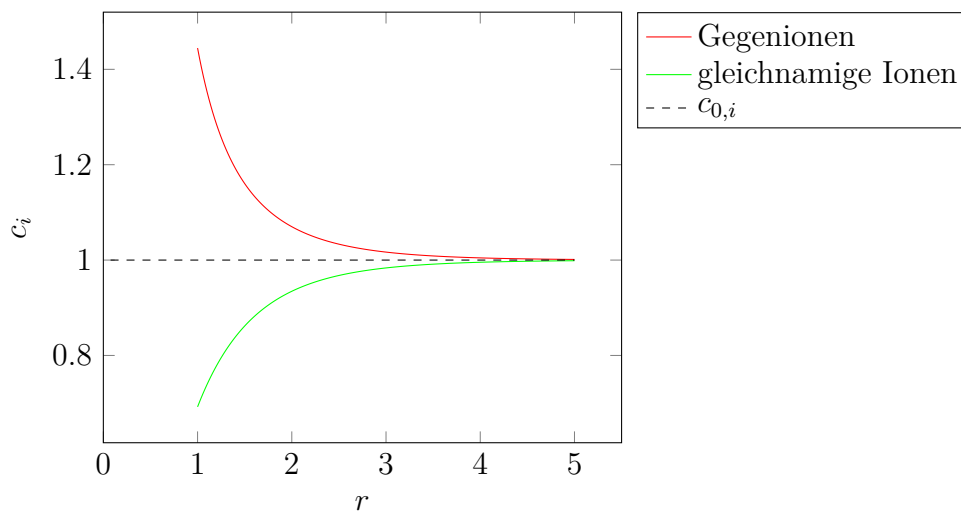


Abbildung 2.10.: Darstellung der Konzentrationsverläufe der gleichnamigen und gegennamigen Ionen in Abhängigkeit des Abstands vom Zentrallion. In dieser Abbildung wurde $a = 1$ und $c_{0,1} = 1$ angenommen.

Die potentielle Energie eines Ions ist durch die elektrostatische Wechselwirkung

$$E_{pot}(r) = z_i e \varphi(r)$$

beschrieben, sodass sich insgesamt

$$\rho_e(r) = F \sum_i z_i c_{0,i} \exp\left(-\frac{z_i e \varphi(r)}{k_B T}\right)$$

2. Anwendungen der statistischen Thermodynamik

ergibt.

Da die elektrostatische Wechselwirkung gemäß der initialen Annahmen deutlich kleiner, als die thermische Energie sein soll, kann die Exponentialfunktion als

$$e^\alpha \approx 1 + \alpha \quad \text{für } \alpha \ll 1$$

genähert werden. In dieser Näherung ergibt sich somit

$$\begin{aligned} \rho_e(r) &= F \sum_i z_i c_{0,i} \left(1 - \frac{z_i e \varphi(r)}{k_B T} \right) \\ &= F \underbrace{\sum_i z_i c_{0,i}}_{=0} - \sum_i \frac{z_i^2 c_{0,i} F e \varphi(r)}{k_B T} \end{aligned}$$

Die erste Summe muss Null sein, da für jede Lösung die Elektroneutralität gelten muss. Das bedeutet, dass sich die Ladungszahlen z_i der einzelnen Ionen gegenseitig aufheben müssen.

Durch Einsetzen von $k_B = \frac{R}{N_A}$ und unter Beachten der Definition von $F = N_A e$ kann

$$\rho_e(r) = - \sum_i \frac{z_i^2 c_{0,i} F^2 \varphi(r)}{RT}$$

geschrieben werden.

An dieser Stelle ist es sinnvoll mit der Definition der sogenannten **Ionenstärke** I zu arbeiten:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_{0,i} \quad (2.61)$$

Mit dieser Definition ergibt sich für die Ladungsdichte schlussendlich

$$\rho_e(r) = -2I \frac{F^2 \varphi(r)}{RT} \quad (2.62)$$

Dieses Ergebnis kann nun in die Poisson-Gleichung (2.60) eingesetzt werden:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\varphi}{dr} \right) = \frac{2F^2 I}{\underbrace{\varepsilon_0 \varepsilon_r RT}_{\kappa^2 = \text{const.}}} \varphi(r)$$

Die Konstante κ ist gerade das Inverse der Debye-Länge r_D :

$$r_D = \frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r RT}{2F^2 I}} \quad (2.63)$$

Die so erhaltene Differentialgleichung für $\varphi(r)$ wird auch als „Poisson-Boltzmann-Gleichung“ bezeichnet:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\varphi}{dr} \right) = \kappa^2 \varphi(r) \quad (2.64)$$

Sie hat die allgemeine Lösung

$$\varphi(r) = \frac{c_1}{r} \exp(-\kappa r) + \frac{c_2}{r} \exp(\kappa r)$$

Die spezielle Lösung wird nun über folgende Randbedingungen erhalten:

1. $\lim_{r \rightarrow \infty} (\varphi(r)) = 0$ - Hieraus folgt sofort $c_2 = 0$

2. Elektroneutralität:

$$\underbrace{\int_a^\infty \rho_e(r) \frac{4\pi r^2 dr}{dV}}_{\text{Ladung Ionenwolke ohne Zentralion}} = - \underbrace{z_i e}_{\text{Ladung Zentralion}}$$

Durch Beachten dieser Randbedingungen resultiert ein Ausdruck für das elektrische Potential einer real verdünnten Lösung:

$$\varphi^{real}(r) = \frac{z_i e}{\underbrace{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r}_{\text{const.}}} \cdot \frac{\exp(\kappa a)}{1 + \kappa a} \cdot \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \quad (2.65)$$

Gleichung (2.65) wird auch als „abgeschirmtes Coulomb-Potential“ bezeichnet.

2. Anwendungen der statistischen Thermodynamik

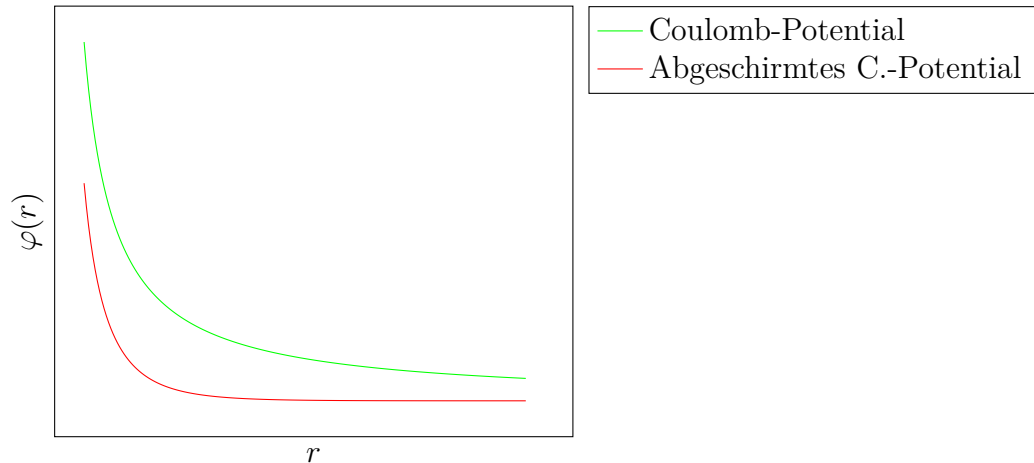


Abbildung 2.11.: Verlauf eines Coulomb-Potentials im Vergleich zum abgeschirmten Coulomb-Potential

Die Differenz des elektrischen Potentials vom Real- zum Idealfall am Ort des Zentralions ergibt sich zu

$$\Delta\varphi(a) = \varphi^{real}(a) - \varphi^{ideal}(a) = -\frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{a} \left(\frac{1}{\kappa a + 1} - 1 \right)$$

In der Näherung

$$\frac{1}{\kappa a + 1} \approx 1 - \kappa a \quad \text{für } \kappa a \ll 1$$

ergibt sich somit

$$\Delta\varphi(a) = -\frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \kappa = -\frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \frac{1}{r_D} \quad (2.66)$$

In Worten bedeutet diese Gleichung genau das, was durch die Elektroneutralität ohnehin gefordert wird: Die gesamte Ionenwolke um das Zentralion besitzt betragsmäßig die selbe Ladung, wie das Zentralion selbst. Allerdings mit genau umgekehrten Vorzeichen, sodass die Ionenwolke zusammen mit dem Zentralion elektrisch neutral ist.

2.4.1. Aktivitätskoeffizienten

Für die Herleitung der Aktivitätskoeffizienten soll 1 mol Zentralionen der Ladungszahl z_i in eine existierende Ionenwolke gebracht werden. Für diesen Vorgang gilt:

$$\begin{aligned} \text{Energiedifferenz} &= \text{Ladung} \cdot \text{Potentialdifferenz durch Ionenwolke} \\ \Delta W_{el} &= N_A z_i e \cdot \Delta \varphi(a) \end{aligned}$$

Die Potentialdifferenz $\Delta \varphi(a)$ ist über Gleichung (2.66) gegeben. Die Änderung der Energie spiegelt die Änderung im chemischen Potential wider:

$$\Delta W_{el} = \Delta \mu_i = \mu_i^{real} - \mu_i^{id}$$

Für die Differenz des chemischen Potentials gilt Gleichung (2.59). Wird die resultierende Gleichung nach $\ln(f_i)$ aufgelöst, ergibt sich

$$\ln(f_i) = -z_i^2 \frac{N_A e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r RT} \kappa = -z_i^2 \frac{N_A e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r RT} \frac{1}{r_D} \quad (2.67)$$

Das bedeutet also dass der Logarithmus eines Aktivitätskoeffizienten proportional zur Wurzel der Ionenstärke (Gleichung (2.61)) ist¹⁰. Dieser Zusammenhang ist auch als das „Kohlrauschsche Quadratwurzelgesetz“ bekannt.

Darüber hinaus ist der Logarithmus der Aktivitätskoeffizienten ebenfalls proportional zum Quadrat der Ladungszahl z_i des entsprechenden Ions.

Eine Form der Gleichung, die diese Abhängigkeiten expliziter beinhaltet ist

$$\ln(f_i) = -z_i^2 \cdot A(\epsilon_r, T) \cdot \sqrt{I}$$

Diese Gleichung ist als das „Debye-Hückel-Grenzgesetz“ bekannt. Die Werte von A sind dabei für verschiedene Lösemittel und Temperaturen tabelliert. Eine weitere gebräuchliche Form verwendet den Zehnerlogarithmus statt des Natürlichen, wodurch sich ein weiterer Faktor ergibt, der in dem A absorbiert wird (wird dann oft A' geschrieben).

Bei den f_i handelt es sich nun um sogenannte **individuelle Aktivitätskoeffizienten** - also Aktivitätskoeffizienten für eine einzelne Ionensorte. Aufgrund der Elektroneutralität einer Lösung kann jedoch nicht nur eine Sorte Ionen in einer Lösung vorliegen. Somit sind die individuellen Aktivitätskoeffizienten experimentell nicht direkt messbar.

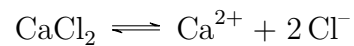
In der Realität können lediglich Aktivitätskoeffizienten von Ionenpaaren bestimmt werden. Diese werden dann als **mittlere Aktivitätskoeffizienten** f_{\pm} bezeichnet. Es gilt

$$f_{\pm} = \sqrt[\nu]{f_+^{\nu_+} \cdot f_-^{\nu_-}} \quad \text{mit } \nu = \nu_+ + \nu_- \quad (2.68)$$

¹⁰Dieser Zusammenhang kommt aus der Definition von κ bzw. r_D gemäß Gleichung (2.63)

2. Anwendungen der statistischen Thermodynamik

Die ν_+ und ν_- sind dabei die stöchiometrischen Koeffizienten aus der Auflösreaktion des jeweiligen Ionenpaars. Im Falle von CaCl lautet diese



In diesem Fall gilt $\nu_{\text{Ca}^{2+}} = 1$ und $\nu_{\text{Cl}^-} = 2$.

Gültigkeit des Grenzgesetzes

Das Debye-Hückel-Grenzgesetz ist nur bis Konzentrationen von etwa $c \approx 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ gültig. In einer erweiterten Form lässt es sich noch bis $c \approx 10^{-1} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ verwenden, aber bei höheren Konzentrationen ist der Verlauf der Aktivitätskoeffizienten ionenspezifisch und somit nicht mit einer einzelnen Gleichung erfassbar.

3. Transportphänomene

3.1. Übersicht

Betrachtet werden soll der Transport einer physikalischen (Erhaltungs-) Größe P im Raum aufgrund einer räumlichen Ungleichverteilung, dh. durch Vorhandensein eines Gradienten $\nabla P_V \neq 0$, wobei P_V die Volumendichte von P ist.

$$P_V = \frac{P}{V} \tag{3.1}$$

Tabelle 3.1.: Übersicht über die verschiedenen Transportarten

P	Transportprozess
Masse m	
Teilchenzahl N	Diffusion (Stofftransport)
Stoffmenge n	
Wärme Q (Energie)	Wärmeleitung (Energietransport)
Impuls p	Viskosität (Impulstransport)
elektrische Ladung q	elektrische Leitfähigkeit (Ladungstransport)

Wichtig bei diesen Transportprozessen ist, dass der Strom J_P stets entgegen der Gradientenrichtung erfolgt.

3. Transportphänomene

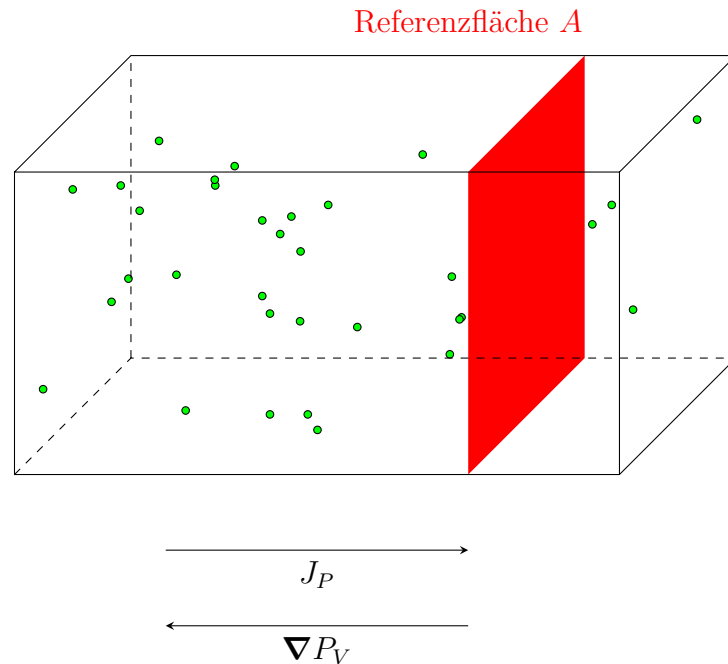


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung des Zustandekommens eines Transportprozesses.

Eine empirische Beschreibung der Transportphänomene, die auch als „linearer Ansatz“ bezeichnet wird, fußt auf

$$J_P \propto -\nabla P_V$$

Das bedeutet also, dass der Strom

$$J_P = \frac{1}{A} \frac{dP}{dt} \quad (3.2)$$

proportional zum Gradienten von P_V ist. Letzteres stellt die treibende Kraft des Transports dar.

Die Proportionalitätskonstante wird allgemein als **Transportkoeffizient** bezeichnet und je nach Art des Transports heißen sie

- Diffusionskoeffizient D
- Wärmeleitkoeffizient λ
- Viskosität η

- elektrische Leitfähigkeit κ

3.1.1. Diffusion

Im Fall der Diffusion gilt

$$P = N$$

und dementsprechend

$$P_V = \frac{N}{V}$$

Über den linearen Ansatz ergibt sich somit

$$\begin{aligned} \frac{1}{A} \frac{dN}{dt} &= -D \nabla \frac{N}{V} \\ \Leftrightarrow \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} &= -D \nabla c \end{aligned}$$

Diese Gleichung ist auch als das „1. Ficksche Gesetz“ bekannt:

$$\vec{J}_n = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = -D \nabla c \quad (3.3)$$

$$1D : J_n = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = -D \frac{dc}{dx} \quad (3.4)$$

3.1.2. Wärmeleitung

Im Fall der Wärmeleitung gilt

$$P = \underbrace{\frac{C_{V,m}}{N_A}}_{E_t} \cdot T \cdot N = Q$$

E_t ist dabei die thermische Energie eines einzelnen Teilchens. Dementsprechend gilt

$$P_V = \frac{N}{V} \cdot \frac{C_{V,m}}{N_A} \cdot T$$

3. Transportphänomene

Da für ein gegebenes System T die einzige Variable in P_V ist, gilt

$$\vec{J}_Q = \frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} = -\lambda \nabla T \quad (3.5)$$

$$1D : J_Q = \frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (3.6)$$

Diese Gleichungen sind auch als das „1. Fouriersche Wärmeleitungsgesetz“ bekannt.

3.1.3. Viskosität

Die Besonderheit des Impulses im Vergleich mit der Masse oder der Energie/Wärme ist, dass es sich beim Impuls um eine vektorielle Größe handelt und seine Richtung somit eine entscheidende Rolle spielt.

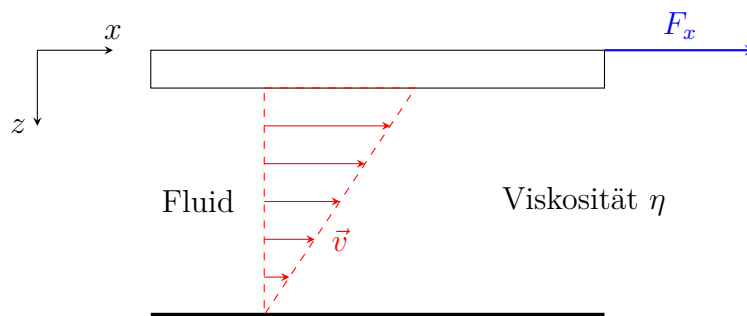


Abbildung 3.2.: Skizze zum Impulstransport über die Scherung eines Fluids mit konstanter Kraft

Wie in Abb. 3.2 zu erkennen ist, verläuft der Gradient in der Geschwindigkeit des Fluids in z -Richtung. Wird angenommen, dass es sich um ein Newtonsches Fluid handelt, so gilt

$$F_x = -\eta A \frac{dv_x}{dz}$$

Da die Kraft auch als $F_x = Nma_x$ geschrieben werden kann, resultiert schlussendlich

$$J_p = \underbrace{\frac{1}{A} \cdot \frac{d(Nmv_x)}{dt}}_{\text{Impulsstromdichte}} = -\eta \frac{dv_x}{dz} \quad (3.7)$$

3.1.4. Ladungstransport

Es gilt

$$\vec{J}_{el} = \frac{1}{A} \frac{dQ_{el}}{dt} = -\kappa \nabla \phi_{el}$$

Mit der Definition des elektrischen Feldes

$$\vec{E} = -\nabla \phi_{el}$$

ergibt sich das „lokale Ohmsche Gesetz“:

$$\vec{J}_{el} = \kappa \vec{E} \quad (3.8)$$

Mit der Definition des elektrischen Stroms

$$I = \frac{dQ_{el}}{dt}$$

und

$$|\vec{E}| = \frac{U}{d}$$

ergibt sich

$$\frac{1}{A} I = \kappa \frac{U}{d}$$

Durch Definieren des elektrischen Widerstands R als

$$R = \rho_{el} \frac{d}{A} = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{d}{A}$$

ergibt sich hieraus direkt das „Ohmsche Gesetz“ in seiner klassischen Form:

$$I = \frac{U}{R} \quad (3.9)$$

3.2. Diffusion

3.2.1. Thermodynamische Aspekte

Ist die Konzentration $c(x)$ in einem System inhomogen und somit ortsabhängig, so ist das chemische Potential, welches gemäß Gleichung (2.57) von der Konzentration (bzw. genauer: der Aktivität) abhängt, ebenfalls ortsabhängig. Im Folgenden

3. Transportphänomene

soll der Idealfall angenommen werden, in dem $a(x) = c(x)$ gilt. Somit kann das chemische Potential über die Konzentration ausgedrückt werden:

$$\mu(x) = \mu^\circ(p,T) + RT \ln(c(x))$$

Aus der Ortsabhängigkeit des chemischen Potentials ergibt sich eine thermodynamische Kraft

$$F_{D,m} = -\nabla(\mu(x)) = -\left(\frac{\partial\mu}{\partial x}\right)_{p,T} \quad (3.10)$$

Gleichung (3.10) beschreibt die Kraft, die auf 1 mol Teilchen wirkt. Die Kraft auf ein einzelnes Teilchen F_D kann somit berechnet werden, indem $F_{D,m}$ durch N_A geteilt wird. Wird außerdem der Ausdruck für das chemische Potential eingesetzt, um die Ableitung zu berechnen, ergibt sich

$$F_D = \frac{F_{D,m}}{N_A} = -\underbrace{\frac{RT}{N_A}}_{k_B T} \cdot \frac{1}{c} \cdot \frac{dc}{dx}$$

Wirkt diese Kraft auf ein Teilchen, so wird es beschleunigt. Dieser Beschleunigung entgegen wirkt die Reibungskraft F_R , sodass das Teilchen beschleunigt wird, bis beide Kräfte im Gleichgewicht miteinander stehen ($F_D = -F_R$).

Die Reibungskraft kann angesetzt werden als

$$F_R = -f_R v_D$$

wobei f_R der Reibungskoeffizient und v_D die Driftgeschwindigkeit des Teilchens ist.

Aus diesem Ansatz folgt somit für das Kräftegleichgewicht

$$F_D = f_R v_D$$

Hieraus kann durch Umformung ein Ausdruck für die konstante Driftgeschwindigkeit (bei der das Kräftegleichgewicht herrscht) erhalten werden:

$$v_D = \frac{F_D}{f_R} = -\frac{1}{f_R} \cdot \frac{k_B T}{c} \cdot \frac{dc}{dx} \quad (3.11)$$

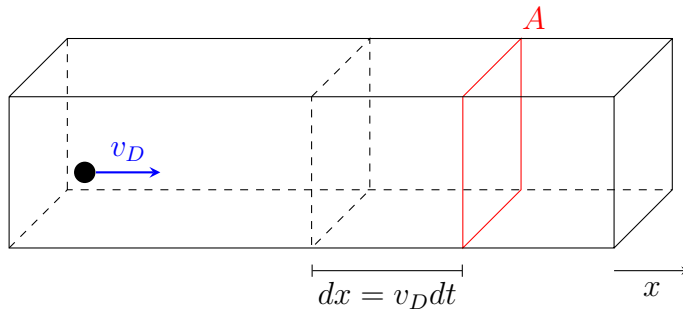


Abbildung 3.3.: Skizze zur Herleitung der Diffusionsstromdichte anhand der Driftgeschwindigkeit der Teilchen.

Bewegen sich nun alle Teilchen mit der Driftgeschwindigkeit v_D in x -Richtung, so treten pro Zeitintervall dt alle Teilchen durch die Referenzfläche A , welche maximal $dx = v_D dt$ von ihr entfernt sind. Das bedeutet, dass sich alle diese Teilchen im Volumenelement $dV = A dx = A v_D dt$ befinden.

Die instantane Konzentration c ist gegeben durch $c = \frac{dn}{dV}$. Somit gilt $dn = c dV = c A v_D dt$. Für die zeitliche Änderung der Stoffmenge n gilt somit

$$\frac{dn}{dt} = c A v_D$$

Mit Hilfe dieses Ausdrucks lässt sich nun ein weiterer Ausdruck für die Diffusionsstrom J_D (bzw. J_n) gemäß Gleichung (3.2) aufstellen:

$$J_D = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = c v_D = -\frac{k_B T}{f_R} \cdot \frac{dc}{dx} \quad (3.12)$$

Durch Koeffizientenvergleich mit dem 1. Fickschen Gesetz aus Gleichung (3.4) ergibt einen Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten D :

$$D = \frac{k_B T}{f_R} \quad (3.13)$$

Diese Beziehung ist als **Einstein-Beziehung** bekannt. Sie gilt ganz allgemein für verschiedene Arten von Reibungskräften¹.

¹Für die der Ansatz $F_R = f_R v_D$ gültig ist

3. Transportphänomene

Gilt für die Reibungskraft das „Stokes-Gesetz“

$$|F_R| = \underbrace{6\pi\eta r}_{f_R} v_D$$

so geht die Einstein-Beziehung in die konkretere **Stokes-Einstein-Beziehung** über:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (3.14)$$

r ist hierbei der Radius der sich bewegenden Teilchen.

Diese Beziehung spielt eine wichtige Rolle, da sie eine Verknüpfung zwischen der Diffusionskonstante D und der Teilchengröße r herstellt. Dies ist wichtig um z.B. in der dynamischen Lichtstreuung aus dem bestimmten Diffusionskoeffizienten Rückschlüsse auf die (effektive) Teilchengröße ziehen zu können.

Des Weiteren zeigt die Stokes-Einstein-Beziehung, dass die unterschiedlichen Transportkoeffizienten nicht unabhängig voneinander sind. In diesem konkreten Fall hängt die Diffusionskonstante D von der Viskosität η ab.

3.2.2. Diffusionsgleichung

Die Konzentration $c(x)$ wird durch Diffusion zeitlich verändert, sodass die Konzentration $c(x,t)$ auch von der Zeit abhängt. Da die Diffusion selbst aber von $c(x,t)$ abhängt, ist auch die Diffusion zeitabhängig.

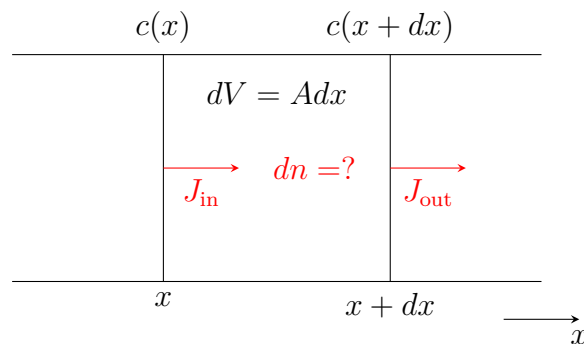


Abbildung 3.4.: Skizze zur Ausgangssituation für die Herleitung der Diffusionsgleichung

Wie in Abb. 3.4 gezeigt, soll das Volumenelement dV bilanziert werden, sodass ein Ausdruck für die darin enthaltene Stoffmenge dn erhalten werden kann. In das Element fließt ein Strom J_{in} hinein und gleichzeitig ein Strom F_{out} hinaus.

Im ersten Schritt wird die Konzentration $c(x + dx)$ in einer Taylor-Reihe angenähert:

$$c(x + dx) = c(x) + \left(\frac{dc}{dx} \right) dx + \dots$$

Die Stoffmengenbilanz für das Volumenelement lautet

$$dn = A \cdot (J_{\text{in}} - J_{\text{out}}) dt$$

Gemäß dem ersten Fickschen Gesetz (siehe Gleichung (3.4)) gilt für den Diffusionsstrom

$$J_{\text{in}} = -D \frac{dc}{dx}$$

Analog gilt somit

$$J_{\text{out}} = -D \frac{dc(x + dx)}{d} \approx -D \frac{d(c(x) + \left(\frac{dc}{dx} \right) dx)}{dx} = -D \left[\frac{dc}{dx} + \left(\frac{d^2c}{dx^2} \right) dx \right]$$

Eingesetzt ergibt sich somit

$$dn = AD \left[\cancel{-\frac{dc}{dx}} + \cancel{\frac{dc}{dx}} + \left(\frac{d^2c}{dx^2} \right) dx \right] dt = D \frac{d^2c}{dx^2} \cdot \underbrace{Adx}_{dV} dt$$

Mit $dc = \frac{dn}{dV}$ ergibt sich hieraus das 2. Ficksche Gesetz, welches auch als „Diffusionsgleichung“ bezeichnet wird:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (3.15)$$

3. Transportphänomene

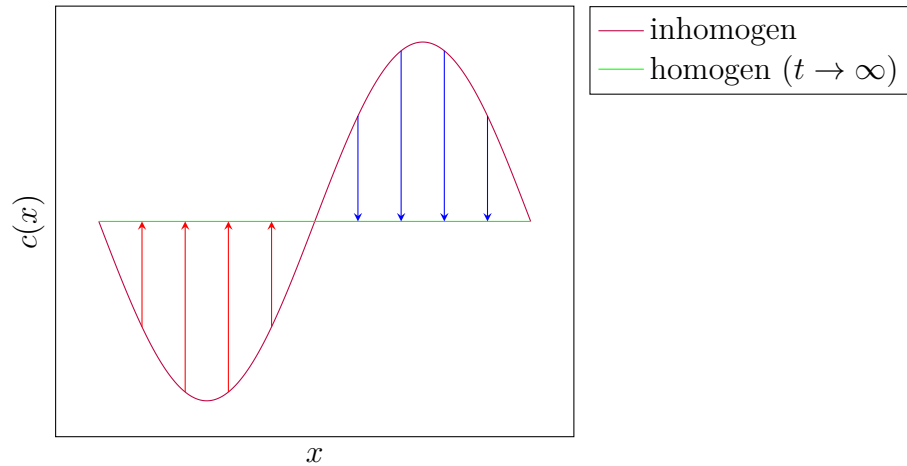


Abbildung 3.5.: Darstellung der „Wirkung“ der Diffusionsgleichung. In Bereichen mit negativer Krümmung (Linkskurve) wird die Konzentration steigen (rot), während sie in Bereichen mit positiver Krümmung (Rechtskurve) sinkt (blau). Nach unendlich langer Zeit sind somit alle Konzentrationsunterschiede durch Diffusion ausgeglichen.

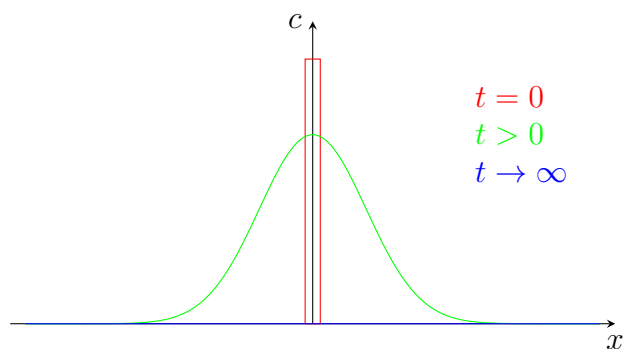


Abbildung 3.6.: Graphische Darstellung der Lösung der Diffusionsgleichung für den speziellen Fall, dass bei $t = 0$ N Teilchen an der Stelle $x = 0$ eine Fläche A belegen.

Die Lösung der Diffusionsgleichung für das in Abb. 3.6 dargestellte Szenario lautet

$$c(x, t) = \frac{N}{2A\sqrt{\pi D}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

Hieraus lässt sich die mittlere Verschiebung der Teilchen in x -Richtung berech-

nen:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot c(x,t) dx = 0$$

Diese Verschiebung muss aufgrund der Achsensymmetrie (vgl. Abb. 3.6) des Problems gleich Null sein (Verschiebungen mit verschiedenem Vorzeichen heben sich gegenseitig auf). Interessanter ist daher die mittlere, quadratische Verschiebung:

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \cdot c(x,t) dx = 2Dt$$

Wird diese Berechnung nicht nur in einer Dimension, sondern auch in zwei und drei Dimensionen, so ergeben sich die **Einstein-Smoluchowski-Gleichungen**:

$$1\text{D: } \langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (3.16)$$

$$2\text{D: } \langle x^2 \rangle = 4Dt \quad (3.17)$$

$$3\text{D: } \langle x^2 \rangle = 6Dt \quad (3.18)$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen kann bei bekanntem Diffusionskoeffizienten berechnet werden, wie lange die Teilchen durchschnittlich für eine Diffusionsstrecke von $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$ benötigen:

$$\tau = \frac{\langle r^2 \rangle}{6D}$$

Tabelle 3.2 zeigt hierbei, dass die Unterschiede in verschiedenen Aggregatzuständen enorm sind.

Tabelle 3.2.: Zeit τ für eine diffusive Wanderung um $\sqrt{\langle r^2 \rangle} = 1 \text{ mm}$

	D	τ
Gas	$10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	17 ms
Flüssigkeit	$10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	3 min
Gas	$10^{-15} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	5 Jahre