Zur Bose-Statistik[1]

Von Gerhard Schubert

Aus dem Laboratorium für Technische Physik der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. 1, 113—120 [1946]; eingegangen am 2. November 1945)

Es wird zunächst gezeigt, daß es für die Bose-Statistik gleichgültig ist, ob man als maximale Besetzungszahl der einzelnen Energieniveaus die Teilchenzahl N des ganzen Systems, wie kürzlich Giovanni Gentile jr. vorgeschlagen hat, oder unendlich, wie man es bisher getan hat, annimmt. Es folgt dies nicht nur aus der Wellenmechanik, sondern auch aus der mit Hilfe der Darwin-Fowlerschen Anwendung der Sattelpunktsmethode gewonnenen Bose-Verteilungsfunktion, die auf Glieder der Ordnung 1/N und kleiner erweitert wird. Aus der Abschätzung der Erweiterungsglieder schließen wir, daß bei tiefsten Temperaturen sämtliche Zusatzglieder berücksichtigt werden müßten, daß deshalb dort auch die erweiterte Bose-Formel ihre Brauchbarkeit verliert. Mittlere Besetzungszahlen und mittlere Energie des Bose-Gases am absoluten Nullpunkt werden ohne die Fowlersche Methode hergeleitet.

Wir betrachten ein allgemeines mechanisches System von N Teilchen, das die Voraussetzungen der statistischen Mechanik erfüllen soll, z. B. N Gasatome, die in ein Gefäß vom Volumen V eingeschlossen sind. Bei der Fermi- und der Bose-Statistik werden im Gegensatz zur klassischen Boltzmann-Statistik die Teilchen als ununterscheidbar angesehen. Während sich aber bei der Fermi-Statistik höchstens *ein* Teilchen in einer Zelle des Phasenraumes befinden darf, ist diese Zahl bei der Bose-Statistik *unbeschränkt.*

Nun hat Giovanni Gentile jun.[2] vorgeschlagen, eine beliebige feste Zahl M von Partikeln höchstens je Zelle zuzulassen. Die Fermi-Statistik erscheint dann als Sonderfall $M = 1$. Für die Bose-Statistik nimmt Gentile ausdrücklich $M = N$ und nicht $M = \infty$ an, wie es bisher immer geschah, weil nicht mehr als N Teilchen vorhanden sind, die in einer Zelle untergebracht werden können. Er glaubt mit $M = N$ eine wesentliche Verbesserung der Bose-Statistik erreicht zu haben. Sonstige M führen zu einer von ihm „intermediär" genannten Statistik.

Wir wollen zum Vergleich die sich ergebenden Verteilungsfunktionen anschreiben. Es seien ε_1, ε_2 ... die möglichen Energiewerte eines Teilchens und $\bar{n}_j$ die mittlere Anzahl von Teilchen, welche die Energie ε_j besitzen. Dann gilt[3]:

a) für allgemeines M (Gentile)

$$\bar{n}_j = \frac{1}{\frac{1}{r}\exp\left(\frac{\varepsilon_j}{kT}\right) - 1} - \frac{(M+1)}{\frac{1}{r^{M+1}}\exp\left(\frac{(M+1)\,\varepsilon_j}{kT}\right) - 1} \tag{1}$$

b) für $M = \infty$ (Bose)

$$\bar{n}_j = \frac{1}{\frac{1}{r}\exp\left(\frac{\varepsilon_j}{kT}\right) - 1}. \tag{2}$$

Dabei ist r ein Parameter, der aus der Bedingung

$$\sum_{j=1}^{\infty} \bar{n}_j = N$$

zu bestimmen ist.

Der Vorschlag Gentiles, im Falle der Bose-Statistik in seiner Formel (1) $M = N$ zu setzen, weil tatsächlich bei gegebener Teilchenzahl N höchstens N Partikel in einer Zelle sein können, scheint zunächst bestechend. Es ist daher wünschenswert zu untersuchen, ob dadurch tatsächlich

[1] Die Arbeit wurde 1944 verfaßt, der Z. Physik eingesandt, ist dort aber nicht mehr erschienen.

[2] Osservazioni sopra le statistiche intermedie. Nuovo Cimento Ann. XVII, N. 10 [1940].

[3] Wir schreiben im allgemeinen exp (z) statt e^z.

eine Abänderung der Bose-Verteilung bewirkt wird und wenn, wie diese dann aussieht.

Hingegen ist der Fall der intermediären Statistik von Gentile uninteressant, weil aus wellenmechanischen Betrachtungen folgt, daß diese intermediäre Statistik nicht realisiert werden kann, wie A. Sommerfeld[4] sofort bemerkt hat. Die Wellenfunktion eines Systems von N gleichartigen ununterscheidbaren Teilchen darf *nur* symmetrischen oder antisymmetrischen Charakter besitzen. Dies schließt man aus der algebraischen Theorie der Permutationsgruppe (vergl. etwa [5]). Die antisymmetrische Wellenfunktion läßt sich in der Form der bekannten Slaterschen Determinante schreiben, aus der ersichtlich ist, daß sich gemäß dem Pauli-Prinzip nur null oder ein Teilchen in einer Zelle des Phasenraumes aufhalten dürfen. Dem entspricht die Fermi-Dirac-Statistik, die uns hier nicht weiter beschäftigt. Bei der symmetrischen Wellenfunktion ist die Zahl der Partikel je Zelle unbeschränkt. Hieraus entspringt die Bose-Einstein-Statistik. Die systematische Entwicklung der statistischen Mechanik aus der Quantenmechanik heraus läßt eben erkennen, daß primär nicht die maximale Besetzungszahl der Zellen, sondern der Charakter der Permutationsgruppe über das statistische Verhalten der Teilchen entscheidet.

Was nun die Bose-Statistik betrifft, so werden wir mit Hilfe der Darwin-Fowlerschen Sattelpunktmethode feststellen, daß der Vorschlag, die Bose-Formel (2) um das Gentilesche Glied zu erweitern, inkonsequent ist. Man läßt nämlich bei der gewöhnlichen Bose-Formel Glieder von der Größenordnung $1/N$ weg, während das Gentilesche Glied von der Größenordnung e^{-N} ist. Es läßt sich streng zeigen, daß $M = N$ und $M = \infty$ exakt auf dieselbe Verteilung führen. Ferner geben wir das Glied der Größenordnung $1/N$ an, um das man die nicht ganz strenge Bose-Formel (2) erweitern muß, damit sie bis auf Glieder der Ordnung $N^{-3/2}$ richtig ist. Von Wichtigkeit ist die Tatsache, daß für $T \to 0$ alle weggelassenen Glieder berücksichtigt werden müßten, weil sie für $T \to 0$ nicht mehr von der Größenordnung $1/N$ und kleiner sind, sondern mit dem Boseschen Glied vergleichbar werden. Am absoluten Nullpunkt selbst befinden sich alle N Teilchen auf dem tiefsten Energieniveau.

[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1988 [1942].

[5] E. Fues, Einführung in die Quantenmechanik. Leipzig 1935.

I. Ableitung der Verteilungsfunktion

Unsere Voraussetzungen sind die in der statistischen Mechanik üblichen (vergl. etwa [6]). Die aus der Schrödinger-Gleichung folgenden Energie-Eigenwerte $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \ldots$ *eines Teilchens* können ohne wesentliche Beschränkung der Allgemeinheit als nicht-entartet angenommen werden, so daß

$$\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3 \ldots$$

gilt. Eine Entartung könnten wir jederzeit berücksichtigen, indem wir gewisse ε_j einander gleich setzen.

Zur Herleitung der Verteilungsfunktion dient uns, weil mathematisch am strengsten durchführbar, die Darwin-Fowlersche Methode in der von E. Schrödinger[7] vorgezeichneten Form[8]. Die Ableitung aller interessierenden Mittelwerte erfolgt dabei aus der Planckschen Zustandssumme. Diese wird folgendermaßen definiert (vergl. Schrödinger):

Ein möglicher Zustand unseres Systems wird durch Zahlen n_j gekennzeichnet, welche angeben, wieviele Teilchen die Energie ε_j besitzen. Die *Energie des Systems ist in diesem Zustand*

$$\sum_j n_j \varepsilon_j .$$

Die Zustandssumme des Systems von N Teilchen ist dann:

$$Z_N = \sum_{(\sum n_j = N)} \exp\left(-\frac{1}{kT} \sum_j n_j \varepsilon_j\right). \tag{3}$$

Die Summe geht also über alle Besetzungen, die bei gegebener Teilchenzahl N möglich sind. Statt Gl. (3) können wir auch schreiben:

$$Z_N = \sum_{(\sum n_j = N)} \prod_j \exp\left(-\frac{n_j \varepsilon_j}{kT}\right). \tag{3a}$$

Wir vermögen uns von der Nebenbedingung $\sum n_j = N$ auf folgende Weise freizumachen: Wir multiplizieren (3a) mit w^N, wobei w eine komplexe Veränderliche bedeutet. Dann ist:

$$\sum_N Z_N w^N = \sum_{n_j = 0}^{M} \prod_j w^{n_j} \exp\left(-\frac{n_j \varepsilon_j}{kT}\right). \tag{4}$$

[6] P. Jordan, Statistische Mechanik auf quantentheoretischer Grundlage. Braunschweig 1933.

[7] Physik. Z. **27**, 95 [1926].

[8] Gentile bedient sich, wie meist üblich, der Stirlingschen Formel in der Gestalt $\log N! = N \log N - N$. Dies ist inkonsequent, da hier bereits Glieder der Größenordnung $1/N$ weggelassen sind.

Hier können wir nun die Summation über die n_j (geometrische Reihen) ohne die Beschränkung $\Sigma_j n_j = N$ ausführen und erhalten:

$$\left.\begin{aligned} \sum_N Z_N w^N &= \prod_j \frac{1-(w x_j)^{M+1}}{1-w x_j}, \\ x_j &= \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right) < 1 . \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Die Zustandssumme für eine bestimmte Teilchenzahl N ergibt sich also als Koeffizient von w^N in der Entwicklung des Produktes über j in (5) nach Potenzen von w. Der Residuensatz der Funktionentheorie liefert hierfür:

$$Z_N = \frac{1}{2\pi i} \oint w^{-N-1} \prod_j \frac{1-(w x_j)^{M+1}}{1-w x_j}\, dw . \tag{6}$$

Der Integrationsweg umläuft dabei den Punkt $w = 0$ im positiven Sinne.

Wir schließen aus (6) — einer Bemerkung von J. Meixner folgend — unmittelbar, daß die Fälle $M = N$ und $M = \infty$ auf dieselbe Zustandssumme führen. Es ist nämlich:

$$\frac{1}{2\pi i}\oint \frac{\prod_j [1-(w x_j)^{M+1}]}{w^{N+1}\prod_j (1-w x_j)}\, dw =$$

$$= \frac{1}{2\pi i}\oint \frac{1 - w^{N+1}\sum_j x_j^{N+1} + w^{2N+2}\sum_{j,k}(x_j x_k)^{N+1}}{w^{N+1}\prod_j (1-w x_j)}\, dw$$

$$= \frac{1}{2\pi i}\oint \frac{1}{w^{N+1}\prod_j (1-w x_j)}\, dw .$$

Dabei muß der Integrationsweg den Punkt $w = 0$ im positiven Sinn umlaufen, darf aber keinen der Punkte $w = 1/x_j$ einschließen.

Das letzte Integral mit derselben Vorschrift für den Integrationsweg hätten wir erhalten, wenn wir bei der Summation der geometrischen Reihen in (4) gleich bis $M = \infty$ aufsummiert hätten.

Das Gentilesche Glied in (1) stellt nun keineswegs das Korrektionsglied 1. Näherung einer verbesserten Bose-Formel dar, sondern ein Glied einer sehr viel höheren Näherung. Deshalb ist es wichtig, die Korrektionsglieder der Bose-Formel (2) in aller Konsequenz zu entwickeln. Dazu dient uns das Integral (6). Der Integrand ist eine meromorphe Funktion mit einem Pol $(N+1)$ter Ordnung bei $w = 0$ und einer wesentlich singulären Stelle im Unendlichen. Längs der positiv reellen Halbachse sind die Funktionswerte reell und besitzen ein Minimum an einer bestimmten Stelle, die wir r nennen wollen. Dieses Minimum stellt seinerseits auf dem Kreise um $w = 0$ mit Radius r ein Maximum dar, weil der zweite Differentialquotient des Integranden nach w auf der betrachteten Halbachse positiv, senkrecht dazu aber negativ bei gleichem Betrag ausfällt. Der Punkt $w = r$ ist also ein Sattelpunkt. Da man es praktisch immer mit sehr großen Werten für N zu tun hat, so sind Minimum und Maximum sehr scharf ausgeprägt und legen deshalb die Anwendung der Sattelpunktsmethode zur Auswertung des Integrals nahe:

Nullsetzen des ersten Differentialquotienten des Integranden liefert für den Sattelpunkt $w = r$ eine Bestimmungsgleichung. Man erhält diese am bequemsten, indem man die logarithmische Ableitung des Integranden gleich Null setzt:

$$N + 1 = \sum_j \left\{ \frac{r x_j}{1 - r x_j} - \frac{(M+1)(r x_j)^{M+1}}{1-(r x_j)^{M+1}} \right\}. \tag{7}$$

Wir legen durch den Sattelpunkt den Integrationsweg, indem wir im Integral (6)

$$w = r e^{i\varphi} \tag{8}$$

substituieren. Nun entwickelt man den Integranden in der Umgebung der Stelle $w = r$ folgendermaßen:

$$(r e^{i\varphi})^{-N-1} \prod_j \frac{1-(r e^{i\varphi} x_j)^{M+1}}{1 - r e^{i\varphi} x_j} = \exp\left(\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\varphi^\nu}{\nu!} f_\nu(r, x_j) \right). \tag{9}$$

Dabei ist:

$$f_0 = -(N+1)\log r + \sum_j \left\{ \log\left(1-(r x_j)^{M+1}\right) - \log(1 - r x_j) \right\}, \tag{10}$$

$$f_1 = -i(N+1) + i \sum_j \left\{ \frac{r x_j}{1 - r x_j} - \frac{(M+1)(r x_j)^{M+1}}{1-(r x_j)^{M+1}} \right\}, \tag{10a}$$

$$f_2 = -\sum_j \left\{ \frac{r x_j}{(1 - r x_j)^2} - \frac{(M+1)^2 (r x_j)^{M+1}}{\left(1-(r x_j)^{M+1}\right)^2} \right\}, \tag{10b}$$

$$f_3 = -i \sum_j \left\{ \frac{r x_j + (r x_j)^2}{(1 - r x_j)^3} - \frac{(M+1)^3 \left((r x_j)^{M+1} + (r x_j)^{2M+2}\right)}{\left(1 - (r x_j)^{M+1}\right)^3} \right\} \text{ usw.} \tag{10 c}$$

Wegen Gl. (7) ist

$$f_1 = 0. \tag{11 a}$$

Ferner schreiben wir:

$$f_2 = -F_2, \qquad f_{3+2\nu} = i F_{3+2\nu}, \qquad f_{4+2\nu} = F_{4+2\nu} \qquad (\nu = 0, 1, 2). \tag{11 b, c, d}$$

Damit wird aus unserem Integral (6):

$$Z_N = \frac{1}{2\pi} r^{-N} \prod_j \frac{1 - (r x_j)^{M+1}}{1 - r x_j} \cdot \int_{-\pi}^{\pi} \exp\left(i\varphi - \varphi^2 \frac{F_2}{2} + i \varphi^3 \frac{F_3}{6} \cdots\right) d\varphi. \tag{12}$$

Die Sattelpunktsmethode ist jedoch nur dann zweckmäßig, wenn $F_2 \gg 1$ (13)

ist. Damit der Integrationsweg nur einen Paß überschreitet, der wesentlich zum Integral beiträgt, während der Integrand längs des übrigen Weges nahezu Null ist, muß *mindestens* gelten:

$$O\left(\frac{F_\mu}{\sqrt{2^\mu \Gamma\left(\frac{\mu}{2}+1\right)} \sqrt{F_2{}^\mu}}\right) = O\left(\frac{1}{\sqrt{F_2}}\right) \quad (\mu = 3, 4, \ldots). \tag{14}$$

Dabei ist O das Landausche Größenordnungssymbol. Zunächst nehmen wir die Größenordnungsbeziehungen (13) und (14) als erfüllt an und gehen auf die physikalische Bedeutung später ein.

Mit der Substitution $\varphi = \sqrt{\frac{2}{F_2}}\, \chi$ wird aus Gl. (12):

$$Z_N = \frac{1}{\sqrt{2}\, \pi r^N \sqrt{F_2}} \prod_j \frac{1 - (r x_j)^{M+1}}{1 - r x_j} \cdot \int_{-\pi\sqrt{\frac{F_2}{2}}}^{+\pi\sqrt{\frac{F_2}{2}}} \exp\left[i\chi \sqrt{\frac{2}{F_2}} - \chi^2 + i\chi^3 \sqrt{\frac{2}{F_2}}^3 \frac{F_3}{6} + \chi^4 \left(\frac{2}{F_2}\right)^2 \frac{F_4}{24} + \ldots\right] d\chi. \tag{15}$$

Wenn wir von $-\infty$ bis $+\infty$ integrieren, so ist der Fehler gegenüber dem Integral (15) nur von der Größenordnung e^{-F_2}. Man spaltet nun den Faktor $e^{-\chi^2}$ ab und entwickelt in eine Potenzreihe von χ [9], wobei man die ungeraden Potenzen weglassen darf, da sie zum Integral nichts beitragen:

$$\int_{-\pi\sqrt{\frac{F_2}{2}}}^{+\pi\sqrt{\frac{F_2}{2}}} \exp(\ldots)\, d\chi = 2\left[1 + O\, e^{-F_2}\right] \cdot \int_0^\infty e^{-\chi^2} \left[1 - \chi^2 \frac{1}{F_2} + \chi^4 \frac{12 - 2F_3}{3F_2{}^2} + \sum_{\nu=2}^{\infty} \chi^{2\nu} \frac{2^\nu F_{2\nu}}{(2\nu)!\, F_2{}^\nu} + \chi^6\, O\left(\frac{1}{F_2}\right) + \ldots\right] d\chi. \tag{16}$$

Mit $\chi^2 = \xi$ erhalten wir:

$$\int_{-\pi\sqrt{\frac{F_2}{2}}}^{+\pi\sqrt{\frac{F_2}{2}}} \exp(\ldots)\, d\chi = [1 + O(e^{-F_2})]\left[\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) - \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\frac{1}{F_2} + \Gamma\left(\frac{5}{2}\right)\frac{12 - 2F_3}{3F_2{}^2} + \sum_{\nu=2}^{\infty} \Gamma\left(\frac{2\nu+1}{2}\right) \frac{2^\nu F_{2\nu}}{(2\nu)!\, F_2{}^\nu} + \Gamma\left(\frac{7}{2}\right) O\left(\frac{1}{F_2}\right) + \ldots\right]$$

$$= \sqrt{\pi}\left[1 - \frac{1}{2F_2} + \frac{6 - F_3}{2F_2{}^2} + \sum_{\nu=2}^{\infty} \frac{F_{2\nu}}{2^\nu \nu!\, F_2{}^\nu} + \frac{15}{8} O\left(\frac{1}{F_2}\right) + \ldots\right]. \tag{17}$$

[9] Da die Integrationsgrenzen eigentlich $\pm\pi\sqrt{\frac{F_2}{2}}$ sind, ist dies Vorgehen jedenfalls zulässig.

Dabei wird $O(e^{-F_2})$ gegen $O\left(\frac{1}{F_2}\right)$ vernachlässigt. Wir tragen Gl. (17) in Gl. (15) unter Berücksichtigung der Beziehung (14) ein, deren Berechtigung wir an dieser Stelle erkennen:

$$Z_N = \frac{1}{\sqrt{\pi}\, r^N \sqrt{F_2(r, x_j)}} \left(\prod_j \frac{1-(r\,x_j)^{M+1}}{1-r\,x_j} \right) \cdot \left[1 + \sum_{\nu=2}^{\infty} \frac{F_{2\nu}(r, x_j)}{2^\nu\, \nu!\, F_2(r, x_j)^\nu} + O\left(\frac{1}{F_2}\right) \right]. \tag{18}$$

Aus der Zustandssumme sollen nun die *mittleren Besetzungszahlen* berechnet werden. Die statistische Mittelbildung auf Gl. (2) angewandt liefert:

$$\overline{n_\lambda} = \frac{\sum\limits_{(\Sigma n = N)} n_\lambda \exp\left(-\frac{1}{kT} \sum\limits_j n_j\, \varepsilon_j\right)}{\sum\limits_{(\Sigma n_j = N)} \exp\left(-\frac{1}{kT} \sum\limits_j n_j\, \varepsilon_j\right)} = \frac{\partial \log Z_N}{\partial\left(-\frac{\varepsilon_\lambda}{kT}\right)} = \frac{\partial \log Z_N}{\partial \log x_\lambda}. \tag{19}$$

Mit unserer Zustandssumme (18) ergibt sich:

$$\overline{n_\lambda} = \frac{r\,x_\lambda}{1-r\,x_\lambda} - \frac{(M+1)(r\,x_\lambda)^{M+1}}{1-(r\,x_\lambda)^{M+1}} - \frac{x_\lambda}{2F_2} \frac{\partial F_2}{\partial x_\lambda} + \frac{-x_\lambda \sum\limits_{\nu=2}^{\infty} \frac{F_{2\nu}}{2^\nu(\nu-1)!\, F_2^{\nu+1}} \frac{\partial F_2}{\partial x_\lambda} + O\left(\frac{1}{F_2^2}\right)}{1 + \sum\limits_{\nu=2}^{\infty} \frac{F_{2\nu}}{2^\nu\, \nu!\, F_2^\nu} + O\left(\frac{1}{F_2}\right)} \tag{20}$$

oder mit Benutzung der Gl. (10b) und (11b):

$$\overline{n_\lambda} = \frac{r\,x_\lambda}{1-r\,x_\lambda} - \frac{(M+1)(r\,x_\lambda)^{M+1}}{1-(r\,x_\lambda)^{M+1}} - \frac{\frac{r\,x_j + (r\,x_j)^2}{[1-r\,x_\lambda]^3} - (M+1)^3 \frac{(r\,x_\lambda^3)^{M+1} + (r\,x_\lambda)^{2M+2}}{[1-(r\,x_\lambda)^{M+1}]^3}}{2 \cdot \sum\limits_j \left\{ \frac{r\,x_j}{[1-r\,x_j]^2} - \frac{(M+1)^2 (r\,x_j)^{M+1}}{[1-(r\,x_j)^{M+1}]^2} \right\}} + O\left(F_2^{-3/2}\right). \tag{21}$$

Der Index λ bezeichnet denjenigen Energie-Eigenwert, dessen mittlere Besetzung bestimmt werden soll, während über den Index j summiert wird. Wir erinnern nochmals an die Bedeutung von

$$x_\lambda = \exp\left(-\frac{\varepsilon_\lambda}{kT}\right).$$

Das 1. Glied der Formel (21) ist gleich dem in der Bose-Statistik üblichen. Es entspricht also der Bose-Verteilungsfunktion. Das 2. Glied ist dasjenige, um das Gentile die Bose-Formel *erweitert* hat. Wie wir später zeigen wollen, ist es gegenüber dem Boseschen Glied für $r < 1$ von der Größenordnung e^{-N}. Das 3. Glied ist von der Ordnung $1/N$. Man wird also konsequenterweise zunächst einmal nur die Glieder der Größenordnung $1/N$ beibehalten:

$$\overline{n_\lambda} = \underset{\text{(Bose)}}{\frac{r\,x_\lambda}{1-r\,x_\lambda}} - \frac{1}{2} \cdot \underset{\text{(1. Korrektionsglied)}}{\frac{r\,x_\lambda + (r\,x_\lambda)^2}{(1-r\,x_\lambda)^3 \cdot \sum \frac{r\,x_j}{(1-r\,x_j)^2}}}. \tag{21$^+$}$$

Man könnte aber von vorneherein im ursprünglichen Boseschen Sinn mit unendlicher Besetzungszahl $M = \infty$ rechnen. Wiederholt man die Rechnungen, die zur Formel (21) geführt haben, Schritt für Schritt mit $M = \infty$, so erhält man die Formel (21)$^+$. Wir bemerken, daß das Korrektionsglied in (21)$^+$ den Pol des Bose-Gliedes bei $r x_\lambda = 1$ gerade aufhebt.

Nun müssen wir die beiden Ergebnisse (21) und (21)$^+$ miteinander vergleichen:

Es scheinen für $M = N$ und für $M = \infty$ verschiedene Verteilungsfunktionen herauszukommen, obwohl nach der Gruppentheorie kein Unterschied zu erwarten gewesen wäre. Daß letzteres in der Tat auch aus den Gl. (21) und (21)$^+$ abzulesen ist, folgt aus der Abschätzung derjenigen Glieder, um die (21) gegen (21)$^+$ vermehrt erscheint. Wie wir unten zeigen werden, ist nämlich $r < 1$, solange die vorausgesetzten Größenordnungsbeziehungen (13) und (14) erfüllt sind. Für r-Werte, die nicht zu wenig kleiner als 1 sind, sind die (21) und (21)$^+$ unterscheidenden Terme von der Größenordnung r^N, also exponentiell klein. Wir werden ferner beweisen, daß $F_2 = O(N)$, so daß für $r < 1$ die störenden Terme den mit $O(F_2^{-3/2})$ bezeichneten Gliedern zuzuordnen sind. Als *verschärfte Bose-Formel*, die noch Glieder der Ordnung $1/N$, kleinere dagegen nicht mehr, enthält, haben wir sowohl im Falle $M = N$ als auch im Falle $M = \infty$ die beiden ersten Terme der Verteilungsfunktion $(21)^+$ anzusprechen.

II. Gültigkeitsgrenzen für die abgeleitete Verteilungsfunktion

Um die physikalischen Bedingungen anzugeben, für welche die oben angegebene Verteilungsfunktion $(21)^+$ brauchbar ist, d. h. also für welche die Voraussetzungen (13) und (14) zutreffen, schreiben wir die Gl. (7) für den Sattelpunkt in der Gestalt:

$$N + 1 = \sum_j \Psi_j, \tag{22a}$$

$$\Psi_j = \frac{r\,x_j}{1 - r\,x_j} - (N+1)\frac{(r\,x_j)^{N+1}}{1 - (r\,x_j)^{N+1}} \tag{22b}$$

(wir setzen $M = N$, da andere M nicht interessieren).

Man kann nun eine Temperatur so angeben, daß

$$r < \alpha < 1$$

sein muß, damit die Gl. (22) erfüllt sind. So ist etwa für

$$k\,T > \varepsilon_{2N}$$

$$1 > x_1 > x_2 \ldots x_{2N} > \frac{1}{e},$$

woraus wir auf

$$r < \alpha = \frac{e}{3}$$

schließen. Wenn wir dagegen gemäß dem Londonschen Vorgehen (vergl. etwa [10]) die Summe (22a) durch das erste Glied und ein Integral ersetzen, so finden wir, daß α bei der kritischen Temperatur der Einstein-Kondensation nur um eine Größe von noch niedrigerer Ordnung als $1/N$ kleiner ist als 1.

Es folgen nun einige Abschätzungen.

Aus Gl. (7) schließt man:

$$(N+1) = \sum_j \left\{\frac{r\,x_j}{1 - r\,x_j} - \frac{(N+1)\,(r\,x_j)^{N+1}}{1-(r\,x_j)^{N+1}}\right\} > \sum_j \left\{\frac{r\,x_j}{1 - r\,x_j} - (N+1)\,r^N\,\frac{r\,x_j}{1 - r\,x_j}\right\} >$$

$$> \left[1 - (N+1)\,\alpha^N\right] \sum_j \frac{r\,x_j}{1 - r\,x_j}. \tag{24}$$

Da andererseits für $r < \alpha < 1$ die Glieder $\frac{(N+1)\,(r\,x_j)^{N+1}}{1-(r\,x_j)^{N+1}} > 0$ sind, fließt aus den Gln. (22a) und (22b):

$$\sum_j \frac{r\,x_j}{1 - r\,x_j} > N + 1. \tag{25}$$

Die Unglgn. (24) und (25) ergeben zusammen

$$(N+1) < \sum_j \frac{r\,x_j}{1 - r\,x_j} < \frac{N+1}{1 - (N+1)\,\alpha^N}. \tag{26}$$

Aus den Gl. (10b) und (11b) schließen wir:

$$\sum_j \frac{r\,x_j}{(1 - r\,x_j)^2} > F_2 = \sum_j \left\{\frac{r\,x_j}{[1 - r\,x_j]^2} - \frac{(N+1)^2\,(r\,x_j)^{N+1}}{[1-(r\,x_j)^{N+1}]^2}\right\} >$$

$$> \sum_j \left\{\frac{r\,x_j}{1 - r\,x_j} - \frac{r^N\,(N+1)^2}{1 - r^N}\,\frac{r\,x_j}{1 - r\,x_j}\right\} > \left[1 - \frac{\alpha^N\,(N+1)^2}{1 - \alpha^N}\right] \sum_j \frac{r\,x_j}{1 - r\,x_j}, \tag{27}$$

$$\frac{1}{1-\alpha} \sum \frac{r\,x_j}{1 - r\,x_j} > F_2. \tag{28}$$

Aus den Unglgn. (26), (27) und (28) folgt:

$$\frac{N+1}{(1-\alpha)\,[1 - \alpha^N\,(N+1)]} > F_2 > \left[1 - \frac{(N+1)^2\,\alpha^N}{1 - \alpha^N}\right](N+1). \tag{29}$$

Wenn man T so wählt, daß sich α von 1 nicht zu wenig unterscheidet, dann ist F_2 von der Größenordnung N. Falls wir die oben erwähnte Londonsche Methode anwenden, finden wir z. B. für $T = 1{,}4\,T_{krit}$ die Schranke $\alpha \approx 0{,}9$, also F_2 tatsächlich von der Ordnung N. Weiter ist für $r < \alpha < 1$:

[10] W. H. Keesom, Helium (Amsterdam 1942).

$$|F_3| = \sum_j \left\{ \frac{r\,x_j + (r\,x_j)^2}{[1 - r\,x_j]^3} - (N+1)^3 \, \frac{(r\,x_j)^{N+1} + (r\,x_j)^{2N+2}}{[1 - (r\,x_j)^{N+1}]^3} \right. < \frac{2}{(1-r)^2} \sum_j \frac{r\,x_j}{1 - r\,x_j} < \frac{2\,(N+1)}{(1-\alpha)^2\,[1 - (N+1)\,\alpha^N]} \,. \qquad (30)$$

Die Unglgn. (29) und (30) ergeben:

$$\frac{F_3}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)\left(\sqrt{2\,F_2}\right)^3} < \frac{4}{3\sqrt{2\,\pi}\,(1-\alpha)^2\,[1-(N+1)\,\alpha^N]} \cdot \frac{1}{\sqrt{N+1}} = O\left(\frac{1}{\sqrt{F_2}}\right). \qquad (31)$$

Entsprechend zeigt man, daß

$$|F_{4+\nu}| = O\,(N) \qquad (\nu = 0, 1, 2)\,. \qquad (32)$$

Damit ist die Größenordnungsbeziehung

$$O\left(\frac{|F_{4+\nu}|}{2^{\frac{4+\nu}{2}}\,\Gamma\left(\frac{6+\nu}{2}\right) F_2^{\frac{4+\nu}{2}}}\right) \leqq O\left(\frac{1}{F_2}\right) \qquad (\nu = 0, 1, 2) \qquad (33)$$

bewiesen.

Läßt man nun T immer kleiner werden, so wird schließlich $r \geqq 1$ und alle die Beziehungen (13) und (14) benützenden Schlüsse sind falsch. Im Grenzfall

$$T \to 0$$

bei $\varepsilon_1 > 0$ — eine aus wellenmechanischen Gründen bei festen Volumen V erfüllte Bedingung (siehe Schrödinger[6]) — geht

$$x_j \to 0 \qquad , \qquad r \to \infty\,.$$

Der Sattelpunkt wandert gegen die wesentlich singuläre Stelle unseres Integranden (6). Es dürfen jetzt in der Verteilungsfunktion keine Glieder einschließlich des Gentileschen mehr weggelassen werden. Außerdem wäre die Frage, ob man über φ von $-\infty$ bis $+\infty$ statt von $-\pi$ bis $+\pi$ integrieren darf, nochmals zu prüfen[11].

III. Verhalten des Bose-Gases am absoluten Nullpunkt

Da für $T \to 0$ die Sattelpunktsmethode versagt, verwenden wir die Zustandssumme in ihrer ursprünglichen Reihenfolge (3) und finden nach Gl. (17) durch logarithmische Differentiation die mittleren Besetzungszahlen:

$$\overline{n_\lambda} = \frac{\sum\limits_{(\Sigma n_j = N)} n_\lambda \prod\limits_j x_j^{n_j}}{\sum\limits_{(\Sigma n_j = N)} \prod\limits_j x_j^{n_j}}\,. \qquad (34)$$

Wir erhalten für das tiefste Energieniveau:

$$\overline{n_1} = \frac{N\,x_1^N + (N-1)\,x_1^{N-1}\,(x_2 + x_3 + \ldots) + (N-2)\,x_1^{N-2}\,(x_2^2 + x_2\,x_3 + x_2\,x_4 + \ldots + x_3^2 + x_3\,x_4 + \ldots) + \ldots}{x_1^N + x_1^{N-1}\,(x_2 + x_3 + \ldots) + x_1^{N-2}\,(x_2^2 + x_2\,x_3 + x_2\,x_4 + \ldots + x_3^2 + x_3\,x_4 + \ldots) + \ldots}$$

$$= \frac{N + (N-1)\left[\exp\left(-\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{k\,T}\right) + \ldots\right] + (N-2)\left[\exp\left(-\frac{2\,\varepsilon_2 - 2\,\varepsilon_1}{k\,T}\right) + \exp\left(-\frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_3 - 2\,\varepsilon_1}{k\,T}\right) + \ldots\right] + \ldots}{1 + \left[\exp\left(-\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{k\,T}\right) + \ldots\right] + \left[\exp\left(-\frac{2\,\varepsilon_2 - 2\,\varepsilon_1}{k\,T}\right) + \exp\left(-\frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_3 - 2\,\varepsilon_1}{k\,T}\right) + \ldots\right]}\,. \qquad (35)$$

Wegen $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3$ geht

$$\overline{n_1} \to N \quad (\text{für} \quad T \to 0)\,. \qquad (36)$$

Ganz entsprechend folgt für $T \to 0$

$$\overline{n_{2+\nu}} \to 0 \qquad (\nu = 0, 1, 2 \ldots)\,. \qquad (37)$$

Dieses Ergebnis hätte man auch ohne Rechnung anschreiben können. Wir beschränken uns deshalb darauf, ohne den trivialen Beweis für die mittlere Energie anzugeben:

$$\overline{U} \to N\,\varepsilon_1 \quad (\text{für } T \to 0)\,. \qquad (38)$$

Dabei ist ε_1 der tiefste Eigenwert der Schrödinger-Gleichung für *eine* Partikel im Volumen V. Dieser Eigenwert hängt von der Gestalt des Gefäßes ab, in dem sich unser betrachtetes System befindet. Für einen Würfel der Kantenlänge l findet man

$$\varepsilon_1 = \frac{3}{8}\,\frac{h^2}{l^2\,m} = \frac{3}{8}\,\frac{h^2}{m}\,V^{-2/3}\,. \qquad (39)$$

[11] Hr. Geheimrat Sommerfeld zeigte mir liebenswürdigerweise kürzlich Sonderdrucke zweier unlängst erschienener Arbeiten von Wergeland (Verh. kgl. Norw. Wiss. Ges. **XVII**, Nr. 13 u. 115), aus denen hervorgeht, daß man mit Hilfe der Gentileschen Formel eine Zustandssumme ableiten kann, wenn man eine der Gl. (22a) entsprechende Summe durch ein Integral ersetzt *ohne* das Londonsche erste Glied. Die Zustandssumme gilt auch unterhalb der kritischen Temperatur der Einstein-Kondensation.

Allgemein schreiben wir die *Nullpunktsenergie* in der Form:

$$U_0 = \gamma\, N\, \frac{h^2}{m}\, V^{-2/3}. \qquad (40)$$

Dabei tritt ein Zahlenfaktor γ auf, der von der Gestalt des Gefäßes abhängt. Unter allen Hohlkörpern gegebenen Inhalts V besitzt die Kugel den tiefsten Eigenwert. Dieser läßt sich unschwer berechnen. Es gilt also stets

$$\gamma \geqq \frac{1}{8} \left(\frac{4\,\pi}{3}\right)^{2/3}. \qquad (41)$$

Die Nullpunktsenergie des Fermi-Gases ist zum Vergleich

$$U_{0\,\text{Fermi}} = \frac{3\, N^{5/3}}{40} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2}{m}\, V^{-2/3}. \qquad (42)$$

Sie unterscheidet sich also von derjenigen des Bose-Gases um einen Faktor der Größenordnung $N^{2/3}$ und ist von der Gestalt des Gefäßes praktisch unabhängig.

Die vorliegende Arbeit stellt die Erweiterung eines Vortrages im Seminar für theoretische Physik der Technischen Hochschule München dar. Den Leitern des Seminars, Hrn. Prof. Sauter und Hrn. Prof. Meixner, möchte der Verf. für fördernde Diskussionen danken. Sein besonderer Dank gilt Hrn. Geheimrat Sommerfeld für wertvolle Anregungen.

Die Quantenstatistik und das Problem des He II[1]

Von A. SOMMERFELD

(Z. Naturforschg. **1**, 120 [1946]; eingegangen am 1. Februar 1946)

Zu diesem Problem sind inzwischen wertvolle Beiträge geliefert worden, auf die ich hier in aller Kürze hinweisen möchte, von G. Schubert[2] einerseits und H. Wergeland[3] andererseits.

Während die von mir übernommene Methode von Giovanni Gentile jr. die Stirlingsche Grenzformel verwendete, die nur bis auf höhere Glieder in 1/N (N = Teilchenzahl) korrekt ist, hat Hr. Schubert die strenge Methode der Zustandssumme und ihrer Berechnung auf dem Darwin-Fowlerschen Wege durchgeführt. Er gelangt dabei zu einem Korrektionsgliede, welches von der Ordnung 1/N, also von einer viel höheren Größenordnung ist, als das von Gentile der Boseschen Verteilungsfunktion hinzugefügte exponentielle Korrektionsglied. Wenn man also die u. a. von Gentile ausgesprochene, von mir geteilte Ansicht begründen will, daß die paradoxen Eigenschaften des He II auf der (scheinbaren) Singularität der Boseschen Verteilungsfunktion im Einsteinschen Kondensationspunkte beruhen, so hätte man die *van der Waalsschen Kräfte*, wie das S. 1994 meiner Note gefordert wurde, nicht in die Gentilesche, sondern in die exaktere Schubertsche Formulierung der Bose-Verteilung einzuführen. Es ist zu erwarten, daß auf diesem Wege die S. 1991 meiner Note besprochenen Resultate von F. London teils bestätigt, teils weitergeführt und vereinfacht werden können.

Hr. Wergeland andererseits geht von der allgemeinen Gibbsschen Statistik aus und gelangt, indem er in dieser die endliche Anzahl N der Teilchen berücksichtigt, zu einer der Gentileschen analogen Formulierung; von der Stirlingschen Grenzformel wird auch hier kein Gebrauch gemacht. Was sich dabei für das Problem des He II ergibt, könnte wieder erst nach Einführung von van der Waalsschen Kräften entschieden werden. Sein Urteil über den Nutzen der Gentileschen Statistik faßt Hr. Wergeland in einem Privatbriefe an mich dahin zusammen, „daß sie zwar wie die üblichen Verteilungsformeln auch nur eine *Näherung*, aber in wichtigen Fällen eine *bessere* Näherung sei als diese, da sie z. B. die Nullpunkts-Schwankungen größenordnungsmäßig richtig liefert".

[1] Nachtrag zur gleichnamigen Note in d. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **75**, S. 1988, Jubiläumsband 1942.

[2] Vergl. die vorangehende Arbeit; sie wurde mir vom Verf. freundlichst vor ihrem Erscheinen vorgelegt.

[3] Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. **XVII**, Nr. 13 u. 15, S. 51 u. 63.