BAYERISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

SITZUNGSBERICHTE

JAHRGANG

1956

MÜNCHEN 1956

VERLAG DER BAYERISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

In Kommission bei der C. H. Beck'schen Verlagsbuchhandlung München

Zur Darwin-Fowlerschen Methode der statistischen Thermodynamik

Von **Rudolf Albrecht** in München

Vorgelegt von Herrn Joseph Lense am 1. Juni 1956

1. Einleitung

Bekanntlich verdankt man C. G. Darwin und R. H. Fowler [1, 2][1] ein Verfahren zur Herleitung von Sätzen der statistischen Thermodynamik, das in dem Bestreben entwickelt worden ist, eine strenge Begründung der Boltzmannschen Abzählmethode zu geben. Es vermeidet die Anwendung der Stirlingschen Formel, die Problematik kleiner Besetzungszahlen und des Nachweises, daß die Abweichungen von der wahrscheinlichsten Verteilung unbedenklich vernachlässigt werden können. An Stelle der wahrscheinlichsten Verteilung werden die Mittelwerte der möglichen Besetzungszahlen untersucht, wobei als mathematische Hilfsmittel der Residuenkalkül und das „Sattelpunktverfahren" benützt werden. Bei verschiedenen Anwendungen führt der eingeschlagene Weg befriedigend zum Ziel, aber gerade bei der Herleitung der fundamentalen Energieverteilungsgesetze sind die üblichen Darstellungen der Methode nicht frei von Mängeln und haben verschiedentlich Anlaß zur Kritik gegeben. Die hauptsächlichsten Schwierigkeiten sind dabei, daß zur Anwendung des Cauchyschen Satzes der Funktionentheorie die Energiewerte E_l ganzzahlig vorausgesetzt werden müssen, was schließlich zur Annahme beliebig kleiner Energieeinheiten führt. Dies ist im Hinblick auf die Endlichkeit der Phasenelemente als störend empfunden worden und veranlaßt außerdem bei der Durchführung des Beweises verschiedene Komplikationen. Man vergleiche hierüber die Einwände bei P. Jordan [3] und in dem Lehrbuch von

---

[1] Siehe Literaturverzeichnis am Schluß.

A. Sommerfeld [4], in dem die Methode zur Herleitung der Zustandssumme im Γ-Raum ganz vermieden worden ist. Noch erheblich problematischer ist jedoch die Anwendung des Sattelpunktverfahrens zur Auswertung des Residuenintegrals. Dies zeigt sich besonders beim n-Teilchenproblem, wo die einschlägige Literatur einen falschen Wert der Zustandssumme gibt. Durch Anwendung eines weiteren Fehlschlusses wird dieser Wert wieder berichtigt, so daß schließlich die anderweitig bekannten Ergebnisse erhalten werden.

Im folgenden wird versucht, die angedeuteten Schwierigkeiten zu beheben und eine exakte Durchführung der Darwin-Fowlerschen Methode sowohl für die Boltzmannsche als auch die Bose-Einstein- und Fermi-Dirac-Verteilung zu geben. An Stelle des Cauchyschen Satzes für analytische Funktionen wird die entsprechende Koeffizientenbestimmungsformel für Dirichletsche Reihen benützt. Die Sattelpunktsmethode und topologische Überlegungen sind vermieden durch Anwendung einer Verallgemeinerung eines Satzes von Laplace über „Funktionen großer Zahlen", die nachfolgend bewiesen wird. Abgesehen von der Art der Durchführung schließen sich die Ausführungen an eine Darstellung von E. Schrödinger [5] an. Beim n-Teilchenproblem führen die Ergebnisse dabei zu einer Kritik der entsprechenden Resultate in [4] und [5].

2. Ein Hilfssatz

$F_N(\vartheta)$ $(N = 1, 2, 3, \ldots)$ sei eine Folge komplexwertiger Funktionen, die im Intervall $-\pi \leqq \vartheta \leqq \pi$ analytisch sind und folgende Voraussetzungen erfüllen:

(a) $\lim\limits_{N\to\infty} F_N(0) > 0;$

(b) $\left[\dfrac{dF_N}{d\vartheta}\right]_{\vartheta=0} = F_N'(0) = 0;$

(c) $\lim\limits_{N\to\infty} \dfrac{F_N''(0)}{F_N(0)} = -\infty;$

(d) es gebe eine positive, von N unabhängige Zahl $\eta \leqq \pi$, so daß

für $\quad -\eta \leqq \vartheta \leqq \eta \quad F_N(\vartheta) \neq 0$ und

$$\lim_{N\to\infty} \{[\ln F_N(\vartheta)]''' \cdot F_N(0)/F_N''(0)\}$$

existiert;

(e) in jedem abgeschlossenen Teilintervall $[\eta_1; \eta_2]$ von $[-\pi; \pi]$, das den Nullpunkt nicht enthält, sei

$$\lim_{N\to\infty} \frac{[|F_N''(0)|]^{1/2}}{[F_N(0)]^{3/2}} \int_{\eta_1}^{\eta_2} F_N(\vartheta)\, d\vartheta = 0 .$$

Dann ist

$$\lim_{N\to\infty} \frac{[|F_N''(0)|]^{1/2}}{[F_N(0)]^{3/2}} \int_{-\pi}^{\pi} F_N(\vartheta)\, d\vartheta = \sqrt{2\pi} .$$

Der Beweis kann folgendermaßen geführt werden: Infolge Voraussetzung (d) gibt es für jedes N ein Intervall $[-\eta; \eta]$, in dem $F_N(\vartheta) \neq 0$ ist. Bei Anwendung des Taylorschen Satzes und Berücksichtigung von Voraussetzung (b) kann man für $-\eta \leqq \vartheta \leqq \eta$ also schreiben

$$\left.\begin{aligned} \ln F_N(\vartheta) &= \ln F_N(0) + \frac{F_N''(0)}{F_N(0)} \frac{\vartheta^2}{2} + R_N(\vartheta) \frac{\vartheta^3}{6} \\ &\text{mit} \\ R_N(\vartheta) &= \Re\mathrm{e}[\ln F_N(\vartheta)]'''_{\vartheta=\bar\vartheta} + i\, \Im\mathrm{m}\, [\ln F_N(\vartheta)]'''_{\vartheta=\bar{\bar\vartheta}} \\ &\text{und} \\ 0 < |\bar\vartheta| &< |\vartheta|, \qquad 0 < |\bar{\bar\vartheta}| < |\vartheta| . \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Wegen der Stetigkeit der Ableitungen von $\ln F_N(\vartheta)$ ist die Darstellung (1) auch für $\vartheta = 0$ richtig, wobei in den Ungleichungen $=$ Zeichen zu setzen sind. Wir unterteilen das Intervall $[-\pi; \pi]$ in die Intervalle

$$-\eta < \vartheta < \eta, \quad \eta \leqq \vartheta \leqq \pi, \quad -\pi \leqq \vartheta \leqq -\eta$$

und zerlegen dementsprechend das Integral

$$\int_{-\pi}^{\pi} F_N(\vartheta)\,d\vartheta = \int_{-\eta}^{\eta} F_N(\vartheta)\,d\vartheta + \int_{\eta}^{\pi} F_N(\vartheta)\,d\vartheta + \int_{-\pi}^{-\eta} F_N(\vartheta)\,d\vartheta =$$

$$= F_N(0) \int_{-\eta}^{\eta} \exp\left\{\left(\frac{F_N''(0)}{F_N(0)} + R_N(\vartheta)\frac{\vartheta}{3}\right)\frac{\vartheta^2}{2}\right\} d\vartheta +$$

$$+ \int_{\eta}^{\pi} F_N(\vartheta)\,d\vartheta + \int_{-\pi}^{-\eta} F_N(\vartheta)\,d\vartheta. \tag{2}$$

Nun führen wir im ersten der in (2) rechts stehenden Integrale für genügend großes N die Transformation

$$u = \left[\frac{|F_N''(0)|}{F_N(0)}\right]^{1/2} \vartheta$$

durch, so daß für $-\eta < \vartheta < \eta$ gilt $-S(N) < u < S(N)$ mit

$$S(N) = \eta\left[\frac{|F_N''(0)|}{F_N(0)}\right]^{1/2}. \tag{3}$$

Nach Voraussetzung (d) kann η eine beliebig kleine positive Zahl sein; nach Voraussetzung (c) ist dann $\lim\limits_{N\to\infty} S(N) = \infty$. (2) läßt sich also für genügend großes N schreiben

$$\int_{-\pi}^{\pi} F_N(\vartheta)\,d\vartheta =$$

$$= \frac{[F_N(0)]^{3/2}}{[|F_N''(0)|]^{1/2}} \int_{-S(N)}^{S(N)} \exp\left\{-\frac{u^2}{2}\left(1 - \frac{R_N\,[F_N(0)]^{3/2}}{[|F_N''(0)|]^{3/2}}\,\frac{u}{3}\right)\right\} du +$$

$$+ \int_{\eta}^{\pi} F_N(\vartheta)\,d\vartheta + \int_{-\pi}^{-\eta} F_N(\vartheta)\,d\vartheta. \tag{4}$$

Nach Voraussetzung (d) gilt für den Exponenten

$$-\frac{u^2}{2}\left(1 - R_N\left[\frac{F_N(0)}{|F_N''(0)|}\right]^{3/2}\frac{u}{3}\right)$$

des ersten rechtsstehenden Integranden in (4) für $N \to \infty$

$$|R_N|\left[\frac{F_N(0)}{|F_N''(0)|}\right] < \text{const},$$

ferner ist

$$\lim_{N\to\infty}\left[\frac{F_N(0)}{|F_N''(0)|}\right]^{1/2}|u| \leqq \eta,$$

also für $N \to \infty$

$$|R_N|\left[\frac{F_N(0)}{|F_N''(0)|}\right]^{3/2}\cdot|u| < \text{const}\cdot\eta.$$

Weiter ist nach Voraussetzung (e)

$$\lim_{N\to\infty}\frac{[|F_N''(0)|]^{1/2}}{[F_N(0)]^{3/2}}\int\limits_{\pm\eta}^{\pm\pi}F_N(\vartheta)\,d\vartheta = 0.$$

Da der Wert des Integrals

$$\frac{[|F_N''(0)|]^{1/2}}{[F_N(0)]^{3/2}}\int\limits_{-\pi}^{\pi}F_N(\vartheta)\,d\vartheta$$

von der Teilung in eine Summe von Teilintegralen nicht abhängt, η beliebig klein sein kann und der Limes existiert, ist

$$\lim_{N\to\infty}\frac{[|F_N''(0)|]^{1/2}}{[F_N(0)]^{3/2}}\int\limits_{-\pi}^{\pi}F_N(\vartheta)\,d\vartheta = \int\limits_{-\infty}^{\infty}e^{-\frac{u^2}{2}}\,du = \sqrt{2\pi}.$$

Dieser Satz geht auf P. S. Laplace [6] zurück.

Nun wenden wir uns dem physikalischen Problem zu.

3. Mittelwertmethode. Kanonische Verteilung

Wir betrachten ein thermodynamisches System Σ mit abzählbar unendlich vielen Zuständen, die mit

$$1, 2, 3, \ldots, l, \ldots$$

bezeichnet seien. Prinzipiell nehmen wir an, daß es sich dabei um Quantenzustände handelt. Die zugehörigen Energieniveaus bzw. ihre in irgendeiner Energieeinheit gemessenen Maßzahlen

$$E_1, E_2, E_3, \ldots, E_l, \ldots$$

sollen die Bedingungen

$$E_1 = 0, \quad E_l \leqq E_{l+1} \qquad \text{für alle } l, \tag{5a}$$

$$\lim_{l \to \infty} \frac{\ln l}{E_l} = 0 \tag{5b}$$

erfüllen, häufen sich also nirgends im Endlichen. (5a) kann durch geeignete Differenzenbildung und Indizierung erreicht werden. Entartungen sind durch das Gleichheitszeichen mitberücksichtigt. Bei Anwendung auf ein klassisches System Σ sollen den Zuständen Zellen gleichen Phaseninhalts im Phasenraum entsprechen, denen die Energiemittelwerte E_l zukommen.

Nun denken wir uns eine Gibbssche Gesamtheit von N identischen solchen Systemen Σ, wobei N eine große Zahl sein soll. Nach klassischer Auffassung machen wir für diese gedachte Gesamtheit die Annahme, daß die Systeme mit ihren Zuständen wohlunterscheidbar sind, d. h. daß sich etwa

System Nr. 1 im Zustand l_1,

System Nr. 2 im Zustand l_2,

. . . .

System Nr. N im Zustand l_N

befindet. Damit ist eine Klasseneinteilung der Zustände der Gesamtheit möglich: eine Klasse ist dadurch gekennzeichnet, daß sich

N_1 Systeme der Gesamtheit im Zustand 1,

N_2 Systeme der Gesamtheit im Zustand 2,

. . . .

N_l Systeme der Gesamtheit im Zustand l,

. . . .

befinden. Die N_l sind dabei ganze Zahlen, die der Partitionsbedingung

$$\sum_l N_l = N \tag{6}$$

genügen müssen. Die Gesamtenergie der Gibbsschen Gesamtheit ist für eine Klasse konstant und gleich

$$\sum_l E_l N_l = E. \tag{7}$$

Wir fordern nun, daß

$$\lim_{N\to\infty} \frac{\sum_l E_l N_l}{N} = \lim_{N\to\infty} \frac{E}{N} = U \tag{8}$$

ist, d. h. daß für $N \to \infty$ ein fester Energiemittelwert U existiert.

Gesucht wird der Mittelwert $\bar{N}_m$ ($m = 1, 2, 3, \ldots$) sämtlicher möglicher Besetzungszahlen N_m des Zustandes m mit dem Energieniveau E_m, die bei den Zerlegungen einer bestimmten Menge von Klassen auftreten können. Dieser Mittelwert ist

$$\bar{N}_m = \frac{\Sigma N_m P}{\Sigma P},$$

wobei die Summe über alle diese Klassen zu erstrecken ist und

$$P = \frac{N!}{\prod_l N_l!}$$

die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten innerhalb einer solchen Klasse ist. Unser Ziel ist dann,

$$\frac{\bar{N}_m}{N} \quad \text{für } N \to \infty$$

zu untersuchen für solche Mengen von Klassen, für welche die Gesamtenergie E die Bedingung (8) erfüllt. Wir führen formal im Sinne einer erzeugenden Funktion

$$P = \frac{N!}{\prod\limits_l N_l!} \prod_l \omega_l^{N_l}$$

ein, wobei die ω_l als stetig veränderliche positive Parameter in einem Intervall

$$a \leqq \omega_l \leqq A\,, \qquad 0 < a < 1 < A$$

(a, A fest) betrachtet werden. In Endresultaten werden dann alle $\omega_l = 1$ gesetzt. Dann ist

$$\bar{N}_m = \frac{\omega_m}{\Sigma P} \frac{\partial \Sigma P}{\partial \omega_m} = \omega_m \frac{\partial}{\partial \omega_m} \ln \sum P, \tag{9}$$

wobei die Summe wie oben zu erstrecken ist. (9) zeigt, daß die Aufgabe der Bestimmung der Mittelwerte $\bar{N}_m$ auf die Berechnung der Summe

$$\sum P = \sum \frac{N!}{\prod\limits_l N_l!} \prod_l \omega_l^{N_l} \tag{10}$$

bzw. ihres Logarithmus zurückzuführen ist. Erstrecken wir die Summe über alle Klassen mit gleicher Gesamtenergie E, für welche die Bedingung (8) erfüllt ist, so kann dies nach dem Grundgedanken der Darwin-Fowlerschen Methode in folgender Weise geschehen:

Wir führen als Funktionen der komplexen Veränderlichen

$$s = \sigma + it$$

ein

$$f(s) = \sum_{l=1}^{\infty} \omega_l e^{-E_l s}$$

und

$$[f(s)]^N = \sum \frac{N!}{\prod\limits_l N_l!} \prod_l (\omega_l e^{-E_l s})^{N_l}. \tag{11}$$

Dann ist die gesuchte Summe (10) der Koeffizient von e^{-Es} in (11). $f(s)$ ist eine Dirichletsche Reihe, die infolge der Voraussetzungen über die ω_l und (5b) in der Halbebene $\sigma > 0$ absolut konvergiert. Das gleiche gilt für die Dirichletsche Reihe $[f(s)]^N$. Der von den E_l unabhängige Koeffizient von e^{-Es} ist folglich nach der Hadamardschen Koeffizientenformel

$$\sum P = \lim_{\tau \to \infty} \frac{1}{2\tau} \int_{-\tau}^{\tau} [f(\sigma_0 + it)]^N e^{E(\sigma_0 + it)} dt \tag{12}$$

mit beliebigem $\sigma_0 > 0$. Für $N \to \infty$ kann (12) bei passender Wahl der Abszisse σ_0 asymptotisch ausgewertet werden. Wir schreiben den Integranden von (12) in der Form

$$[f(\sigma_0 + it)\, e^{U'(\sigma_0 + ti)}]^N$$

mit

$$U'N = E$$

und betrachten die darin auftretende Funktion

$$e^{U's} f(s) = \sum_{l=1}^{\infty} \omega_l e^{(U' - E_l)s}. \tag{13}$$

(13) ist im Intervall $0 < \sigma < \infty$ ($\sigma = \Re s$) absolut konvergent, stellt also in dieser Halbebene eine analytische Funktion von s dar. Wir zerlegen (13) in die Summe zweier Reihen, von denen die erste nur die endlich vielen Glieder mit positiven Dirichlet-Exponenten $(U' - E_l)$, die andere alle übrigen Glieder enthält:

$$e^{U's} f(s) = \sum_{U' - E_l > 0} \omega_l e^{(U' - E_l)s} + \sum_{U' - E_l \leq 0} \omega_l e^{(U' - E_l)s}.$$

Bei Differentiation hat man

$$\frac{d}{ds}\{e^{U's}f(s)\} = \sum_{U'-E_l>0} \omega_l (U'-E_l)\, e^{(U'-E_l)s} + \sum_{U'-E_l\leqq 0} \omega_l e\, (U'-E_l)\, e^{(U'-E_l)s},$$

$$\frac{d^2}{ds^2}\{e^{U's}f(s)\} = \sum_{U'-E_l>0} \omega_l (U'-E_l)^2\, e^{(U'-E_l)s} + \sum_{U'-E_l\leqq 0} \omega_l (U'-E_l)^2\, e^{(U'-E_l)s}.$$

Für reelles $s = \sigma$ folgt damit im Intervall $0 < \sigma < \infty$

$$e^{U'\sigma} f(\sigma) > 0, \quad \lim_{\sigma\to +0} e^{U'\sigma} f(\sigma) = \infty, \quad \lim_{\sigma\to\infty} e^{U'\sigma} f(\sigma) = \infty;$$

ferner, daß für genau einen Wert $\sigma = \mu'$, $0 < \mu' < \infty$,

$$\frac{d}{ds}\{e^{U's}f(s)\}_{s=\mu'} = -i\frac{d}{dt}\{e^{U'(\mu'+it)} f(\mu'+it)\}_{t=0} = 0 \quad (14\text{a})$$

ist, denn die erste Teilreihe wächst im Intervall $0 < \sigma < \infty$ monoton von const nach $+\infty$, die zweite monoton von $-\infty$ nach const.[1] Auch gilt offenbar

$$\frac{d^2}{ds^2}\{e^{U's}f(s)\}_{s=\mu'} = -\frac{d^2}{dt^2}\{e^{U'(\mu'+it)} f(\mu'+it)\}_{t=0} > 0. \quad (14\text{b})$$

Diesen Wert μ' wählen wir für σ_0 in (12): $\sigma_0 = \mu'$. Wir haben dann den seiner Bedeutung nach positiven Wert

$$\sum P = [e^{U'\mu'} f(\mu')]^N \lim_{\tau\to\infty} \frac{1}{2\tau} \int_{-\tau}^{\tau} [e^{U'it} f(\mu'+it)/f(\mu')]^N\, dt \quad (15)$$

zu berechnen. Dabei ist nach (8)

$$\lim_{N\to\infty} U' = U$$

[1] Ein anders geführter Beweis bei E. Schrödinger [5] enthält S. 39 einen Druckfehler, der sich bei M. Born [7] S. 161 wiederfindet.

und damit infolge der stetigen Abhängigkeit des μ' von U' nach (14a)

$$\lim_{N\to\infty} \mu' = \mu,$$

wobei ebenfalls $0 < \mu < \infty$ gilt. Zufolge einer einfachen Integralabschätzung ist der positive Grenzwert

$$\lim_{\tau\to\infty} \frac{1}{2\tau} \int_{-\tau}^{\tau} [e^{U'it} f(\mu' + it) \,/\, f(\mu')]^N \, dt < 1.$$

Schwieriger ist die Untersuchung, wie sich dieser Ausdruck für $N \to \infty$ verhält. Wir machen dazu die Annahme, daß die jedenfalls fastperiodische Funktion

$$f(\mu' + it) = \sum_{l=1}^{\infty} \omega_l \, e^{-E_l(\mu' + it)}$$

reinperiodisch ist und die von N unabhängige primitive Periode

$$2p = 2\pi\gamma > 0$$

besitzt, d. h. daß für jedes l $E_l\gamma$ eine ganze Zahl ist. Dann ist infolge der Wahl $E_1 = 0$, $\omega_1 > 0$ im Intervall $-p \leqq t \leqq p$ die Gleichung

$$\frac{f(\mu' + it)}{f(\mu')} = 1 \tag{16a}$$

nur für $t = 0$ erfüllt, denn für einen anderen derartigen Wert t_0

$$0 < |t_0| \leqq p$$

müßte für alle l

$$\frac{E_l t_0}{2\pi}$$

eine ganze Zahl sein, d. h. t_0 wäre eine Periode $|t_0| < 2p$. Da wegen $E_1 = 0$, $\omega_1 > 0$ stets

$$\frac{f(\mu' + it)}{f(\mu')} \neq -1$$

ist, gilt also für $t \neq 0$ im angegebenen Intervall

$$\left| \frac{f(\mu' + i t)}{f(\mu')} \right| < 1 . \tag{16b}$$

Damit können wir zur asymptotischen Auswertung des Integrals in (15) den zuvor bewiesenen Hilfssatz auf die im Intervall $-p \leqq t \leqq p$ analytischen Funktionen

$$F_N(t) = \left[\frac{e^{U' i t} f(\mu' + i t)}{f(\mu')} \right]^N$$

anwenden. Ohne Einschränkung der Gültigkeit tritt an Stelle der Veränderlichen ϑ, $-\pi \leqq \vartheta \leqq \pi$, die Veränderliche t, $-p \leqq t \leqq p$. Ferner ist

a) $F_N(0) = 1$ für alle N;

b) $\left[\frac{d F_N}{d t} \right]_{t=0} = F'_N(0) = 0$ nach (14a);

c) $\lim\limits_{N \to \infty} \frac{F''_N(0)}{F_N(0)} = -\lim\limits_{N \to \infty} N \cdot \frac{d^2}{d s^2} \left\{ \frac{e^{U' s} f(s)}{f(\mu')} \right\}_{s = \mu'} = -\infty$

nach (14b);

d) infolge $\mu' \to \mu$, $U' \to U$ und der Stetigkeit der Funktion

$$\frac{e^{U' i t} f(\mu' + i t)}{f(\mu')}$$

gibt es für genügend großes N ein festes Intervall $-\eta \leqq t \leqq \eta$, wo $F_N(t) \neq 0$ und

$$\lim_{N \to \infty} \frac{[\ln F_N(t)]'''}{F''_N(0)} = \lim_{N \to \infty} \left\{ [\ln f(\mu' + i t)]''' : [\ln f(\mu' + i t)]''_{t=0} \right\}$$

existiert;

e) in jedem Intervall $0 < \eta_1 \leqq |t| \leqq \eta_2 \leqq p$ ist

$$\lim_{N \to \infty} [|F_N''(0)|] \int_{\pm\eta_1}^{\pm\eta_2} F_N(t)\,dt = 0$$

infolge

$$|F_N''(0)| = O[N]$$

und

$$\left| \int_{\pm\eta_1}^{\pm\eta_2} F_N(t)\,dt \right| < c^N (\eta_2 - \eta_1),$$

wobei nach (16a, b) $0 < c < 1$ gilt. Deshalb ist

$$\lim_{N \to \infty} \sqrt{N} \int_{-p}^{p} F_N(t)\,dt = \sqrt{2\pi f(\mu)}\, \{-[e^{Uit} f(\mu + it)]''_{t=0}\}^{-\frac{1}{2}}. \tag{17}$$

Die primitive Periode p der Funktion $f(\mu' + it)$ ist infolge der Beziehung

$$\sum N_l E_l = E$$

auch eine Periode der Funktion $F_N(t)$. Setzen wir also $\tau = 2kp$, k eine natürliche Zahl, so ist

$$\lim_{\tau \to \infty} \frac{1}{2\tau} \int_{-\tau}^{\tau} F_N(t)\,dt = \lim_{k \to \infty} \frac{1}{2kp}\, k \int_{-p}^{p} F_N(t)\,dt$$

$$= \frac{1}{2p} \int_{-p}^{p} F_N(t)\,dt.$$

Bei Anwendung von (17) findet man also für großes N

$$\lim_{\tau \to \infty} \frac{1}{2\tau} \int_{-\tau}^{\tau} F_N(t)\,dt = \frac{1}{p} \sqrt{\frac{\pi f(\mu)}{-2N[e^{Uit} f(\mu + it)]''_{t=0}}}\,(1 + \varepsilon) \tag{18}$$

mit $\lim\limits_{N \to \infty} \varepsilon = 0$. Mit (18) kann nun aus (15) geschlossen werden, daß

$$\lim_{N \to \infty} \frac{\ln \Sigma P}{N} = U\mu + \ln f(\mu) \tag{19}$$

ist. μ ist nach (14a) die eindeutig bestimmte Wurzel der Gleichung

$$\frac{d}{d\sigma}\left[e^{U\sigma} f(\sigma)\right] = 0$$

im Intervall $0 < \sigma < \infty$. Daraus folgt mit $\omega_l = 1$

$$U = -\frac{\left[\frac{df(\sigma)}{d\sigma}\right]_{\sigma=\mu}}{f(\mu)} = \frac{\sum\limits_{l=1}^{\infty} E_l\, e^{-E_l \mu}}{\sum\limits_{l=1}^{\infty} e^{-E_l \mu}}. \tag{20}$$

Aus (9) ergibt sich weiter mit (19)

$$\lim_{N\to\infty} \frac{\bar{N}_m}{N} = \omega_m \left\{ \frac{e^{-E_m \mu}}{f(\mu)} + \left(U - \frac{\sum\limits_{l=1}^{\infty} E_l\, \omega_l\, e^{-E_l \mu}}{f(\mu)} \right) \frac{\partial \mu}{\partial \omega_m} \right\}$$

und wegen (20) mit $\omega_l = 1$

$$\lim_{N\to\infty} \frac{\bar{N}_m}{N} = \frac{e^{-E_m \mu}}{\sum\limits_{l=1}^{\infty} e^{-E_l \mu}}. \tag{21}$$

$\frac{\partial \mu}{\partial \omega_m}$ ist beschränkt, wie man erkennt, wenn man die Bestimmungsgleichung (20) für μ partiell nach ω_m differenziert,

$$\frac{d^2}{d\sigma^2}\left[e^{U\sigma} f(\sigma)\right]_{\sigma=\mu} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial \omega_m} - (E_m - U)\, e^{(U - E_m)\mu} = 0,$$

und beachtet, daß die zweite Ableitung nach (14b) positiv ist.

Formal ergibt sich (21) also aus der Zustandssumme

$$Z = \sum_{l=1}^{\infty} e^{-\mu E_l}$$

in der Form

$$\lim_{N\to\infty} \frac{\bar{N}_m}{N} = -\frac{1}{\mu} \frac{\partial}{\partial E_m} \ln Z. \tag{22}$$

Ein bekannter Nachweis zeigt nun, daß

$$\mu = \frac{1}{kT}$$

ist (k Boltzmannsche Konstante, T absolute Temperatur). Damit ist der Grund für die Einführung der Bedingung (5b) ersichtlich: sie ist notwendig, daß die absolute Konvergenzabszisse von (13) null ist und T deshalb beliebig groß sein kann.

Schließlich müssen wir rechtfertigen, warum wir die Gültigkeit der Ergebnisse (20) und (21) auch für den allgemeinen fastperiodischen Fall in Anspruch nehmen. Hier hilft die Tatsache, daß die periodischen Funktionen in der Menge der (eigentlich) fastperiodischen Funktionen überall dicht liegen. Wir können irgendwelche Werte E_l beliebig genau durch rationale Zahlen mit gemeinsamem Nenner annähern:

$$E_l \approx \frac{e_l}{\gamma}\,; \quad e_l, \gamma \text{ ganze Zahlen.}$$

γ kann z. B. eine Zehnerpotenz sein (Dezimalbruch). Die Näherungsfunktion

$$\sum_{l=1}^{\infty} \omega_l \exp\left[-(\mu' + i t)\frac{e_l}{\gamma}\right]$$

ist dann rein periodisch und für sie gelten unsere Ergebnisse. Bei festem U besteht eine stetige Abhängigkeit zwischen μ und den E_l nach (20). Ebenso ist (21) stetig von μ und den E_l abhängig, diese Größen voneinander unabhängig betrachtet. In Wirklichkeit ist jedoch (20) zu berücksichtigen und es ist

$$\lim_{N\to\infty} \frac{\bar{N}_m}{N}$$

unabhängig von der Wahl der E_l, wie bei (12) erwähnt, hat also im fastperiodischen und im periodischen Fall den gleichen Wert. Bei Approximation mit den oben angegebenen rationalen Zahlen bleibt also

$$\lim_{N\to\infty} \frac{\bar{N}_m}{N}$$

unverändert, während im Limes

$$\frac{e_l}{\gamma} \to E_l$$

übergeht, wodurch wir infolge der Stetigkeit von (20) und (21) den allgemeinen Fall erhalten.

Im Anschluß an die Ergebnisse (20) und (21) läßt sich dann bekanntlich nachweisen, daß die relative Streuung bezüglich des Mittelwertes $\bar{N}_m$

$$\frac{\sigma^2}{\bar{N}_m^2} = \frac{\overline{N_m^2} - \bar{N}_m^2}{\bar{N}_m^2}$$

von „normaler Größenordnung" ist, so daß sie für $N \to \infty$ und damit $\bar{N}_m \to \infty$ verschwindet. Hierauf soll an dieser Stelle nicht mehr eingegangen werden. Damit ist schließlich der Nachweis erbracht, daß die „Mittelwertmethode" zum gleichen Resultat wie die Methode der „wahrscheinlichsten Verteilung" führt.

Der Erfolg der angewandten Methode im behandelten Fall legt es nun nahe, das gleiche Verfahren auch im Falle der Bose- und Fermi-Statistik zu benützen. Dies soll nachfolgend geschehen. Wir legen dabei die selben Voraussetzungen zugrunde wie die einschlägige Literatur, können die dortigen Ergebnisse jedoch nicht bestätigen.

4. *n*-Teilchen-Problem

Bei unseren bisherigen Überlegungen waren keinerlei Voraussetzungen über die Art des betrachteten thermodynamischen Systems Σ gemacht worden. Nun nehmen wir an, daß Σ ein System aus n identischen Teilchen ist. Ein Teilchen soll die Energieniveaus

$$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \ldots \varepsilon_s, \ldots$$

besitzen, die eine unendliche monotone Folge positiver Werte bilden sollen mit

$$0 < \varepsilon_s \leqq \varepsilon_{s+1}.$$

Ferner sollen die ε_s in kleinen Intervallen als stetig veränderlich betrachtet werden können, da später nach den ε_s differenziert wird. ε_1 darf deshalb hier nicht gleich null gesetzt werden. Weiter fordern wir, daß $\lim\limits_{s \to \infty} \frac{\ln s}{\varepsilon_s} = 0$ ist, so daß $\sum\limits_{s=1}^{\infty} e^{-\mu \varepsilon_s}$ konvergiert. n_s Teilchen von n mögen die Energie ε_s haben. Dann ist der Energiezustand des l-ten Systems

$$E_l = \sum_s n_s \varepsilon_s ,$$

wobei für die n_s gilt

$$\sum_s n_s = n.$$

Die Zustandssumme der aus solchen Systemen Σ gedachten Gibbsschen Gesamtheit ist

$$Z = \sum_{(n_s)} e^{-\mu \sum\limits_s n_s \varepsilon_s} , \tag{23}$$

wobei über alle zulässigen Zahlengruppen n_s zu summieren ist. Dabei ist nur von Einfluß, daß sich n_s Teilchen auf dem Niveau ε_s befinden und nicht mehr, welche der n Teilchen es sind. Die für jedes n_s zulässigen Werte können bekanntlich sein

(a) $n_s = 0, 1, 2, 3, \ldots$ (Bose-Einstein),

(b) $n_s = 0, 1$ (Fermi-Dirac).

Mit

$$z_s = e^{-\mu \varepsilon_s}$$

erhält man aus (23)

$$Z = \sum_{(n_s)} z_1^{n_1} z_2^{n_2} \ldots . z_s^{n_s} \ldots . \,. \tag{24}$$

Man kann annehmen, daß die Gesamtzahl n der Teilchen konstant ist oder nicht. Für nicht konstantes n läßt sich dann infolge der Konvergenz der Summe $\sum\limits_{s=1}^{\infty} e^{-\mu \varepsilon_s}$ im Falle

$$\text{(a)} \qquad Z = \prod_{s=1}^{\infty} \sum_{\nu=0}^{\infty} z_s^{\nu} = \prod_{s=1}^{\infty} (1 - z_s)^{-1}, \tag{25}$$

$$\text{(b)} \qquad Z = \prod_{s=1}^{\infty} (1 + z_s) \tag{26}$$

schreiben. Ist n konstant, so ist Z gleich dem Glied n-ter Ordnung von (25) bzw. (26). Die Aussonderung dieses Gliedes soll wieder durch Residuenbildung erfolgen durch Einführung der Funktion

$$f(\zeta) = \prod_{s=1}^{\infty} (1 \mp \zeta z_s)^{\mp 1} \tag{27}$$

mit der komplexen Veränderlichen $\zeta = |\zeta| e^{i\vartheta}$, wobei das obere Zeichen zum Fall (a), das untere zum Fall (b) gehört. Dann ist

$$Z = \text{Res.}\, \frac{f(\zeta)}{\zeta^{n+1}} = \frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{f(\zeta)}{\zeta^{n+1}}\, d\zeta. \tag{28}$$

Bei der Berechnung des Residuums ist es vorteilhaft, daß $f(\zeta)$ in Form einer gewöhnlichen Potenzreihe nach Potenzen von ζ dargestellt werden kann.

Ist die Zustandssumme Z ermittelt, so folgt nach (23) für den Mittelwert $\bar{n}_m$ der Besetzungszahlen des m-ten Zustands

$$\bar{n}_m = -\frac{1}{\mu} \frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon_m}. \text{[1]} \tag{29}$$

Nach dieser Zusammenstellung bekannter Ergebnisse wenden wir uns der Berechnung der Zustandssumme Z bei festem n zu, wobei wir die Fälle (a) und (b) getrennt behandeln.

(a) Bose-Einstein-Fall

Wir gehen von der Darstellung (25) bzw. (27) aus. Zur Vereinfachung nehmen wir an, daß der Wert ε_1 einfach ist.

$$f(\zeta) = \prod_{s=1}^{\infty} (1 - \zeta z_s)^{-1}$$

ist regulär mit Ausnahme der Pole z_s^{-1}. Für $|\zeta| < z_s^{-1}$ kann $f(\zeta)$ in Form einer Potenzreihe mit nur positiven Exponenten und Koeffizienten dargestellt werden. Wir untersuchen, inwieweit zur Berechnung der Zustandssumme (28) die Methode des vorhergehenden Abschnitts und der Hilfssatz benützt werden können.

---

[1] Man beachte, daß (29) $\bar{n}_m$ und nicht $\bar{n}_m/n$ liefert.

Wir betrachten die Funktion

$$\varphi_n(\zeta) = \frac{f(\zeta)}{\zeta^n}$$

für reelles ζ, $0 < \zeta < z_1^{-1}$. $\varphi_n'(\zeta)$ hat in diesem Intervall genau eine Nullstelle ζ_0, für die

$$n = \frac{\zeta_0 f'(\zeta_0)}{f(\zeta_0)}$$

gilt, wie durch Laurenttrennung wieder leicht gezeigt werden kann. Wählt man als Integrationsweg C in (28) den Kreis $|\zeta| = \zeta_0$, so ist

$$Z = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{f(\zeta_0 e^{i\vartheta})}{(\zeta_0 e^{i\vartheta})^n} \, d\vartheta .$$

Nun betrachten wir die für reelles ζ, $0 < \zeta < z_1^{-1}$, reelle Funktion

$$n(\zeta) = \frac{\zeta f'(\zeta)}{f(\zeta)} = \zeta \sum_{s=1}^{\infty} \frac{z_s}{1 - \zeta z_s} .$$

Wir finden im angegebenen Intervall

$$\frac{dn(\zeta)}{d\zeta} = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{z_s}{(1 - \zeta z_s)^2} > 0 ,$$

$$\frac{d^2 n(\zeta)}{d\zeta^2} = 2 \sum_{s=1}^{\infty} \frac{z_s^2}{(1 - \zeta z_s)^3} > 0 ,$$

also hat $n(\zeta)$ einen qualitativen Verlauf nach Fig. 1.

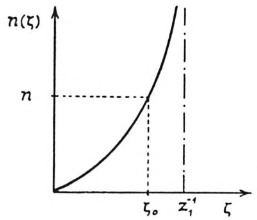

Fig. 1

Für $\zeta = \zeta_0$ ist

$$n = n(\zeta_0) = \frac{\zeta_0 z_1}{1 - \zeta_0 z_1} + r \tag{30}$$

mit beschränktem

$$r = \zeta_0 \sum_{s=2}^{\infty} \frac{z_s}{1 - \zeta_0 z_s}.$$

Daraus folgt

$$\zeta_0 = z_1^{-1} \frac{n - r}{n - r + 1}, \tag{31}$$

also

$$\lim_{n \to \infty} \zeta_0 = z_1^{-1}$$

und

$$\lim_{n \to \infty} r = \sum_{s=2}^{\infty} \frac{z_1^{-1} z_s}{1 - z_1^{-1} z_s}.$$

Weiter ist

$$\begin{aligned} \ln \varphi_n(\zeta_0) &= \ln f(\zeta_0) - n \ln \zeta_0 \\ &= - \sum_{s=1}^{\infty} \ln(1 - \zeta_0 z_s) - n \ln \left(z_1^{-1} \frac{n - r}{n - r + 1} \right) \\ &= n \ln z_1 + \ln(n - r + 1) + n \ln \left(\frac{n - r + 1}{n - r} \right) - \\ &\qquad - \sum_{s=2}^{\infty} \ln(1 - \zeta_0 z_s). \end{aligned}$$

Für großes n ist also

$$\ln \varphi_n(\zeta_0) \approx - n \mu \varepsilon_1 + \ln(n - r + 1) + 1 - \sum_{s=2}^{\infty} \ln(1 - z_1^{-1} z_s) \tag{32}$$

von der Ordnung n, da $\varepsilon_1 > 0$ vorausgesetzt ist. Bilden wir die zweite Ableitung von $\ln \varphi_n(\zeta_0 e^{i\vartheta})$ nach ϑ, so finden wir

$$[\ln \varphi_n(\zeta_0 e^{i\vartheta})]'' = - \sum_{s=0}^{\infty} \frac{\zeta_0 z_s e^{i\vartheta}}{(1 - \zeta_0 z_s e^{i\vartheta})^2}.$$

Demnach ist für $\vartheta = 0$

$$\frac{\varphi_n''(\zeta_0)}{\varphi_n(\zeta_0)} = -\sum_{s=1}^{\infty} \frac{\zeta_0 z_s}{(1-\zeta_0 z_s)^2} < 0$$

und infolge (30) von der Ordnung n^2. Entsprechend erkennt man, daß $[\ln \varphi_n(\zeta_0 e^{i\vartheta})]_{\vartheta=0}'''$ von der Ordnung n^3 ist. Somit ist die Voraussetzung (d) des Hilfssatzes nicht erfüllt.

Man kann einwenden, daß die angegebenen Voraussetzungen des Hilfssatzes nicht notwendig, sondern nur hinreichend sind und den Satz trotzdem anwenden. Dann erhält man das Ergebnis

$$\ln Z \approx \ln \varphi_n(\zeta_0) - \frac{1}{2} \ln \left[2\pi \frac{|\varphi_n''(\zeta_0)|}{\varphi_n(\zeta_0)} \right].$$

Die übliche Schlußweise ist nun, daß $\ln \left[2\pi \frac{|\varphi_n''(\zeta_0)|}{\varphi_n(\zeta_0)} \right]$ nur von der Ordnung $\ln n$ ist, deshalb gegenüber dem ersten Summanden vernachlässigt werden kann und

$$\ln Z \approx \ln \varphi_n(\zeta_0)$$

ist. Mit der gleichen Begründung müssen dann jedoch auch die letzten drei Summanden von $\ln \varphi_n(\zeta_0)$ nach (32) vernachlässigt werden, was nicht zum beabsichtigten Ergebnis für $\ln Z$ bzw. $\bar{n}_m$ führt.

Wir berechnen deshalb das Residuenintegral (28) in folgender Weise: Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß z_1^{-1} ein Pol des Integranden ist, wählen wir einen Integrationsweg C nach Fig. 2, wobei der Weg I auf dem Kreisbogen

$$\zeta = z_1^{-1} + \varrho e^{i\sigma}$$

$$\varrho = \text{const}, \quad \frac{\pi}{2} < \sigma < \frac{3\pi}{2}$$

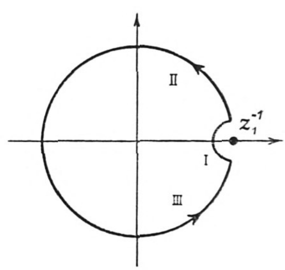

Fig. 2

verläuft, der Weg II bzw. III aus dem Kreisbogen

$$\zeta = z_1^{-1} e^{i\vartheta}, \qquad \varepsilon \leqq \vartheta \leqq \pi \text{ bzw. } -\pi \leqq \vartheta \leqq -\varepsilon$$

besteht. Für $\varrho \to 0$ hat man

$$2\pi i Z = i \int_{\frac{\pi}{2}}^{\frac{3\pi}{2}} z_1^n \prod_{s=2}^{\infty} (1 - z_1^{-1} z_s)^{-1} d\sigma$$

$$+ i \lim_{\varepsilon \to 0} \left\{ \int_{\varepsilon}^{\pi} (z_1 e^{-i\vartheta})^n \prod_{s=1}^{\infty} (1 - z_1^{-1} z_s e^{i\vartheta})^{-1} d\vartheta \right.$$

$$\left. + \int_{-\pi}^{-\varepsilon} (z_1 e^{-i\vartheta})^n \prod_{s=1}^{\infty} (1 - z_1^{-1} z_s e^{i\vartheta})^{-1} d\vartheta \right\}$$

oder

$$Z z_1^{-n} = \frac{1}{2} \prod_{s=2}^{\infty} (1 - z_1^{-1} z_s)^{-1}$$

$$+ \frac{1}{2\pi} \lim_{\varepsilon \to 0} \left\{ \int_{\varepsilon}^{\pi} \prod_{s=1}^{\infty} (1 - z_1^{-1} z_s e^{i\vartheta})^{-1} e^{-in\vartheta} d\vartheta + \right.$$

$$\left. + \int_{-\pi}^{-\varepsilon} \prod_{s=1}^{\infty} (1 - z_1^{-1} z_s e^{i\vartheta})^{-1} e^{-in\vartheta} d\vartheta \right\}$$

$$= \frac{1}{2} \prod_{s=2}^{\infty} (1 - z_1^{-1} z_s)^{-1} + \frac{1}{2\pi} \left\{ \int_{0}^{\pi} \frac{\prod_{s=2}^{\infty} (1 - z_1^{-1} z_s e^{i\vartheta})^{-1}}{(1 + \vartheta R)} \frac{\sin n\vartheta}{\vartheta} d\vartheta + \right.$$

$$+ \int_{-\pi}^{0} \frac{\prod_{s=2}^{\infty} (1 - z_1^{-1} z_s e^{i\vartheta})^{-1}}{(1 + \vartheta R)} \frac{\sin n\vartheta}{\vartheta} d\vartheta +$$

$$+ i \lim_{\varepsilon \to 0} \left[\int_{\varepsilon}^{\pi} \prod_{s=2}^{\infty} (1 - z_1^{-1} z_s e^{i\vartheta})^{-1} \frac{\cos n\vartheta}{\vartheta (1 + \vartheta R)} d\vartheta + \right.$$

$$\left.\left. + \int_{-\pi}^{-\varepsilon} \prod_{s=2}^{\infty} (1 - z_1^{-1} z_s e^{i\vartheta})^{-1} \frac{\cos n\vartheta}{\vartheta (1 + \vartheta R)} d\vartheta \right] \right\}.$$

R bedeutet dabei ein beschränktes Restglied. Für $n \to \infty$ ergeben nur die Dirichletschen Integrale einen Beitrag, also ist

$$\lim_{n \to \infty} Z z_1^{-n} = \prod_{s=2}^{\infty} (1 - z_1^{-1} z_s)^{-1}. \tag{33}$$

Das gleiche Resultat kann auch durch Integration über einen Weg C nach Fig. 3 erhalten werden: Mit $|\zeta| = \zeta_1$, $z_1^{-1} < \zeta_1 < z_2^{-1}$ wird

$$2\pi i Z = i \int_{-\pi}^{\pi} (\zeta_1 e^{i\vartheta})^{-n} \prod_{s=1}^{\infty} (1 - \zeta_1 z_s e^{i\vartheta})^{-1} d\vartheta - 2\pi i \operatorname{Res.} \left[\frac{\varphi_n(\zeta)}{\zeta}\right]_{\zeta = z_1^{-1}}$$

$$= i \int_{-\pi}^{\pi} (\zeta_1 e^{i\vartheta})^{-n} \prod_{s=1}^{\infty} (1 - \zeta_1 z_s e^{i\vartheta})^{-1} d\vartheta + 2\pi i z_1^n \prod_{s=2}^{\infty} (1 - z_1^{-1} z_s)^{-1},$$

oder

$$Z z_1^{-n} = \prod_{s=2}^{\infty} (1 - z_1^{-1} z_s)^{-1} + \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \left(\frac{e^{-i\vartheta}}{\zeta_1 z_1}\right)^n \prod_{s=1}^{\infty} (1 - \zeta_1 z_s e^{i\vartheta})^{-1} d\vartheta.$$

Für $n \to \infty$ verschwindet das Integral, da $\zeta_1 z_1 > 1$ ist und man erhält das Ergebnis (33).

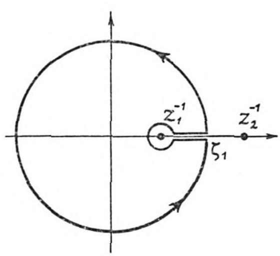

Fig. 3

Für genügend großes n kann deshalb geschrieben werden

$$Z \approx z_1^n \prod_{s=2}^{\infty} (1 - z_1^{-1} z_s)^{-1},$$

$$\ln Z \approx n \ln z_1 - \sum_{s=2}^{\infty} \ln (1 - z_1^{-1} z_s).$$

Damit erhält man nach (29)

$$\bar{n}_m \approx \frac{1}{z_1 z_m^{-1} - 1} = \frac{1}{e^{\mu(\varepsilon_m - \varepsilon_1)} - 1}, \quad m = 2, 3, \ldots$$

$$\bar{n}_1 \approx n - \sum_{s=2}^{\infty} \frac{1}{z_1 z_s^{-1} - 1} = n - \sum_{s=2}^{\infty} \frac{1}{e^{\mu(\varepsilon_s - \varepsilon_1)} - 1}.$$

Bei Berücksichtigung von (30) und (31) kann man statt dessen auch schreiben

$$\begin{aligned} \bar{n}_m &\approx \frac{1}{\frac{1}{\zeta_0} e^{\mu \varepsilon_m} - 1}, \qquad m = 2, 3, \ldots \\ \bar{n}_1 &\approx n - \sum_{s=2}^{\infty} \frac{1}{\frac{1}{\zeta_0} e^{\mu \varepsilon_s} - 1} = \frac{1}{\frac{1}{\zeta_0} e^{\mu \varepsilon_1} - 1}. \end{aligned} \tag{34}$$

(34) ist die übliche Darstellung des Ergebnisses. Wir erhalten sie nur asymptotisch für den Fall $\zeta_0 \to z_1^{-1}$ und $n \to \infty$, also bei starker Entartung, während sie in der Literatur für beliebiges ζ_0, $0 < \zeta_0 < z_1^{-1}$ in Anspruch genommen wird.

Um die Abweichung quantitativ zu übersehen, gehen wir nochmals von

$$Z = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \prod_{s=1}^{\infty} \left(1 - z_s \zeta_0 e^{i\vartheta}\right)^{-1} \left(\zeta_0 e^{i\vartheta}\right)^{-n} d\vartheta$$

$$= \frac{1}{2\pi} \prod_{s=1}^{\infty} \left(1 - z_s \zeta_0\right)^{-1} \zeta_0^{-n} \cdot \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\prod_{s=1}^{\infty} \left(1 - z_s \zeta_0 e^{i\vartheta}\right)^{-1}}{\prod_{s=1}^{\infty} \left(1 - z_s \zeta_0\right)^{-1}} e^{-in\vartheta} d\vartheta$$

aus und berechnen für $0 < \zeta_0 < z_1^{-1}$ und mit $z_s = e^{-\mu \varepsilon_s}$

$$\bar{n}_m = -\frac{1}{\mu} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_m} \ln Z.$$

Das Integral ist positiv und es darf unter dem Integralzeichen nach ε_m differenziert werden. Man findet

$$\bar{n}_m = \frac{1}{\frac{1}{\zeta_0} e^{\mu \varepsilon_m} - 1} \{1 + Q\} \tag{35}$$

mit

$$Q = \frac{\int\limits_{-\pi}^{\pi} \prod\limits_{s=1}^{\infty} (1 - z_s \zeta_0 e^{i\vartheta})^{-1} (1 - z_m \zeta_0 e^{i\vartheta})^{-1} (e^{i\vartheta} - 1)\, e^{-in\vartheta}\, d\vartheta}{\int\limits_{-\pi}^{\pi} \prod\limits_{s=1}^{\infty} (1 - z_s \zeta_0 e^{i\vartheta})^{-1} e^{-in\vartheta}\, d\vartheta}.$$

Eine genauere Untersuchung des Quotienten Q hinsichtlich seiner Abhängigkeit von ζ_0 und n ist schwierig, jedenfalls ist sein Nenner $2\pi \zeta_0^n Z$ positiv. Ferner ist Z und damit $\bar{n}_m$ von ζ_0 unabhängig. Ebenso hängt n von ζ_0 nicht ab. Damit führt aber die Annahme

$$Q \equiv 0$$

bereits auf einen Widerspruch sowohl hinsichtlich der Unabhängigkeit der $\bar{n}_m$ als auch des n von ζ_0, da für die $\bar{n}_m$ die Identität

$$n = \sum_{m=1}^{\infty} \bar{n}_m$$

gilt, die aus (29) folgt.

(b) Fermi-Dirac-Fall

Nach Gl. (27) ist hierfür

$$f(\zeta) = \prod_{s=1}^{\infty} (1 + \zeta z_s).$$

Das unendliche Produkt ist konvergent für $|\zeta| < \infty$, $f(\zeta)$ ist eine ganze Funktion mit den Nullstellen $\zeta = -z_s^{-1}$. Wir untersuchen, ob zur Berechnung der Zustandssumme Z nach (28) der Hilfssatz benützt werden kann:

Wir betrachten die Funktion

$$\varphi_n(\zeta) = \frac{f(\zeta)}{\zeta^n}$$

für reelles ζ, $0 < \zeta < \infty$. $\varphi_n'(\zeta)$ hat in diesem Intervall genau eine Nullstelle ζ_0, für die

$$n = \frac{\zeta_0 f'(\zeta_0)}{f(\zeta_0)}$$

gilt. Als Integrationsweg C nach (28) wählen wir wieder den Kreis $|\zeta| = \zeta_0$. Dann ist

$$Z = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{f(\zeta_0 e^{i\vartheta})}{(\zeta_0 e^{i\vartheta})^n} \, d\vartheta.$$

Nun betrachten wir die für reelles ζ, $0 < \zeta < \infty$, reelle Funktion

$$n(\zeta) = \frac{\zeta f'(\zeta)}{f(\zeta)} = \zeta \sum_{s=1}^{\infty} \frac{z_s}{1 + \zeta z_s}.$$

Im angegebenen Intervall ist

$$\frac{dn(\zeta)}{d\zeta} = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{z_s}{(1 + \zeta z_s)^2} > 0,$$

$$\frac{d^2 n(\zeta)}{d\zeta^2} = -2 \sum_{s=1}^{\infty} \frac{z_s^2}{(1 + \zeta z_s)^3} < 0.$$

$n(\zeta)$ hat also einen qualitativen Verlauf nach Fig. 4. Für $\zeta = \zeta_0$ ist

$$\begin{aligned} n &= n(\zeta_0) \\ &= \zeta_0 \sum_{s=1}^{\infty} \frac{z_s}{1 + \zeta_0 z_s}. \end{aligned} \tag{36}$$

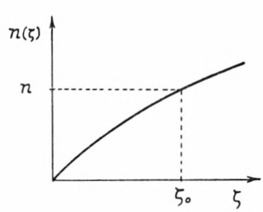

Fig. 4

Für $n \to \infty$ ist demnach

$$\lim_{n \to \infty} \zeta_0 = \infty.$$

Wir setzen

$$F_n(\vartheta) = \varphi_n(\zeta_0 e^{i\vartheta})$$

und bilden die zweite Ableitung von

$$\ln F_n(\vartheta) = \sum_{s=1}^{\infty} \ln(1 + \zeta_0 e^{i\vartheta} z_s) - n \ln(\zeta_0 e^{i\vartheta})$$

nach ϑ.

$$[\ln F_n(\vartheta)]'' = -\zeta_0 \sum_{s=1}^{\infty} \frac{z_s e^{i\vartheta}}{(1+\zeta_0 z_s e^{i\vartheta})^2}, \tag{37}$$

für $\vartheta = 0$ ist also wegen (36)

$$\frac{F_n''(0)}{F_n(0)} = -\zeta_0 \sum_{s=1}^{\infty} \frac{z_s}{(1+\zeta_0 z_s)^2}.$$

Nun kann zwar nach (36) abgeschätzt werden, daß

$$-n < \frac{F_n''(0)}{F_n(0)} < 0$$

ist, es läßt sich aber nicht unmittelbar erkennen, ob

$$\frac{|F_N''(0)|}{F_N(0)} \to \infty \quad \text{für } n \to \infty$$

und ob der Hilfssatz anwendbar ist, wie in der Literatur angenommen wird. Wir gehen deshalb wieder von der allgemeinen Darstellung

$$Z = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \prod_{s=1}^{\infty} (1 + z_s \zeta_0 e^{i\vartheta}) (\zeta_0 e^{i\vartheta})^{-n} \, d\vartheta$$

$$= \frac{1}{2\pi} \prod_{s=1}^{\infty} (1 + z_s \zeta_0) \zeta_0^{-n} \cdot \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\prod_{s=1}^{\infty} (1 + z_s \zeta_0 e^{i\vartheta})}{\prod_{s=1}^{\infty} (1 + z_s \zeta_0)} e^{-in\vartheta} \, d\vartheta$$

aus und berechnen für $0 < \zeta_0 < \infty$ $\bar{n}_m$ wie in (35). Man findet

$$\bar{n}_m = \frac{1}{\frac{1}{\zeta_0} e^{\mu \varepsilon_m} + 1} \{1 + Q\} \tag{38}$$

mit

$$Q = \frac{\int\limits_{-\pi}^{\pi} \prod\limits_{s=1}^{\infty} (1 + z_s \zeta_0 e^{i\vartheta})(1 + z_m \zeta_0 e^{i\vartheta})^{-1}(e^{i\vartheta} - 1)\, e^{-in\vartheta}\, d\vartheta}{\int\limits_{-\pi}^{\pi} \prod\limits_{s=1}^{\infty} (1 + z_s \zeta_0 e^{i\vartheta})\, e^{-in\vartheta}\, d\vartheta}.$$

Der Nenner in Q ist wieder positiv. Auch hier führt die Annahme

$$Q \equiv 0$$

zu einem Widerspruch mit der Unabhängigkeit von Z, $\bar{n}_m$ und n von ζ_0. Allenfalls ist es mit der Identität

$$n = \sum_{m=1}^{\infty} \bar{n}_m$$

vereinbar, daß $Q \to 0$ für $\zeta_0 \to \infty$ und $n \to \infty$ gilt.

Unsere Untersuchung zeigt also, daß bei beliebigem ζ_0 die Mittelwerte $\bar{n}_m$ durch (35) bzw. (38) mit $Q \neq 0$ gegeben sind und nur für $n \to \infty$ und $\zeta_0 \to z_1^{-1}$ bzw. ∞ (starke Entartung) Q gegen null gehen kann.

Literatur

[1] C. G. Darwin, R. H. Fowler, Phil. Mag. *44* (1922) S. 450 u. 823.

[2] R. H. Fowler, „Statistical Mechanics", Cambridge Press 1929.

[3] P. Jordan, „Statistische Mechanik auf quantentheoretischer Grundlage", Bd. 87 der Sammlung Wissenschaft, Vieweg 1933, S. 33, Fußnote.

[4] A. Sommerfeld, „Thermodynamik und Statistik", Dieterichsche Verlagsbuchhandlung, 1952, S. 246.

[5] E. Schrödinger, „Statistische Thermodynamik", deutsche Übersetzung, A. Barth-Verlag, Leipzig 1952, Kap. VI und VII.

[6] P. S. Laplace, „Théorie analytique des Probabilités", Paris 1814.

[7] M. Born, „Natural Philosophy of Cause and Chance", Oxford 1949.

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der Bayerischen Akademie der Wissenschaften München

Jahr/Year: 1956

Band/Volume: 1956

Autor(en)/Author(s): Albrecht Rudolf

Artikel/Article: Zur Darwin-Fowlerschen Methode der statistischen Thermodynamik 205-232