

Über die Anwendbarkeit der Sattelpunktmethode bei tiefen Temperaturen am Beispiel des idealen Bose-Gases

Von GÜNTHER LEIBFRIED

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. 2a, 305—310 [1947]; eingegangen am 25. Februar 1947)

F. London¹ und R. H. Fowler² haben das Verhalten des idealen Bose-Gases berechnet und dabei die seinerzeit durch A. Einstein³ vertretene Auffassung über das Verhalten eines solchen Gases bestätigt. Diese Rechnungen sind deswegen von Interesse, weil charakteristische Züge des flüssigen Heliums, wie etwa das Maximum der spezifischen Wärme, in diesem idealen Modell bereits enthalten sind⁴. Nun sind die bei diesen Rechnungen benutzten Methoden, z. B. die Sattelpunktmethode, Näherungsverfahren, und in einer kürzlich erschienenen Arbeit hat G. Schubert⁵ bewiesen, daß bei tiefen Temperaturen, das sind beim idealen Gas Temperaturen von der Größenordnung der Einsteinschen Kondensationstemperatur, die Sattelpunktmethode in der üblichen Form keine gute Näherung mehr sein kann. Weiterhin wurde in dieser Arbeit der Vermutung Ausdruck gegeben, daß damit bei diesen Temperaturen auch die normale Form der Bose-Verteilung nicht mehr richtig sein könne, sondern daß diese durch eine Reihe von zunächst ziemlich undurchsichtigen Zusatzgliedern zu ergänzen sei. Dieses Ergebnis stellt die Rechnungen von London und Fowler in Frage, da ersterer die übliche Form der Bose-Verteilung benutzt, letzterer die Sattelpunktmethode anwendet. Es ist das Ziel dieser Betrachtung, zu zeigen, daß trotz des Versagens der Sattelpunktmethode im üblichen Sinn die aus diesem Verfahren abgeleiteten Ergebnisse volle Gültigkeit behalten in dem Sinne, daß auch die übliche Bose-Formel bei allen Temperaturen ihre Geltung behält.

Formulierung des Problems⁶

Wir betrachten N Teilchen, die der Bose-Statistik genügen sollen. Eine Wechselwirkung zwischen den Teilchen sei nicht vorhanden, wohl aber sollen diese sich in einem äußeren Feld bewegen (man denke etwa an den einfachsten Fall, daß die N Partikel in einem Volumen V eingeschlossen sind, wobei dann das Potential innerhalb des Volumens Null und außerhalb unendlich ist). Die Energie-Eigenwerte der Einzelpartikel seien ϵ_i . Der durch den Index i gekennzeichnete Zustand soll einfach sein, jedem der Einzeltermine kommt also das gleiche statistische Gewicht zu. Entartung kann durch Gleichsetzen einzelner Energien berücksichtigt werden. Der Zustand unseres Systems von N Teilchen wird vollständig beschrieben durch Angabe der Zahlen n_i der Partikel, die die

Energie ϵ_i besitzen. Die Energie für einen solchen Zustand ist $\sum_i n_i \epsilon_i$, und die Wahrscheinlichkeit, einen solchen Zustand vorzufinden, ist bei Bose-Statistik $e^{-\frac{\sum_i n_i \epsilon_i}{kT}}$. Die Zustandssumme wird mit die-

sen Bezeichnungen $Z_N = \sum_{n_i} e^{-\frac{\sum_i n_i \epsilon_i}{kT}}$, wobei die Summation über alle möglichen Verteilungen n_i mit der Nebenbedingung $\sum_i n_i = N$ zu erstrecken ist. Die Kenntnis der Zustandssumme gibt die vollständige Beschreibung des Systems, da man aus ihr alle interessierenden Größen durch Differentiation erhalten kann, wie etwa die mittlere

Energie $\bar{E} = \frac{\partial \ln Z_N}{\partial \left(-\frac{1}{kT}\right)}$ oder die mittleren Be-

¹ F. London, Nature **141**, 643; Physic. Rev. **54**, 947.

² R. H. Fowler, Jones, Proc. Cambridge philos. Soc. **34**, 573.

³ A. Einstein, S.-B. preuß. Akad. Wiss. Physik-math. Kl. [1925], II.

⁴ Vergl. Keesom, Helium. A. Sommerfeld, Ber. dtsch. chem. Ges. **75** [1938].

⁵ G. Schubert, Z. Naturforsch. **1**, 113 [1946].

⁶ S. a. E. Schrödinger, Physik. Z. **27**, 95, oder G. Schubert⁵.

$$\text{setzungszahlen } \bar{n}_i = \frac{\partial \ln Z_N}{\partial \left(-\frac{\varepsilon_i}{kT} \right)}.$$

Die Berechnung der Zustandssumme soll nun nach dem Sattelpunktsverfahren durchgeführt und diskutiert werden. Um sich von der lästigen Nebenbedingung zu befreien, definiert man eine Funktion $g(w)$ der komplexen Variablen w : $g(w) = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N w^N$. Diese läßt sich nun leicht in andere Form bringen.

$$\begin{aligned} g(w) &= \sum_{\{n_i=0\}}^{\infty} e^{-\frac{\sum n_i \varepsilon_i}{kT}} \cdot w^{\sum n_i} \\ &= \prod_i \sum_{m=0}^{\infty} \left(e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \cdot w \right)^m = \prod_i \left(1 - w e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right)^{-1} \\ &= \exp \left\{ - \sum_i \ln \left(1 - w e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right) \right\} \\ &= \exp \left\{ \sum_i \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i \mu}{kT}}}{\mu} \cdot w^{\mu} \right\} \\ &= \exp \left\{ \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{f_{\mu}}{\mu} w^{\mu} \right\}; \quad f_{\mu} = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i \mu}{kT}}. \end{aligned}$$

Und nun bestimmt man wieder rückwärts Z_N als den Koeffizienten von w^N in der Entwicklung von g nach Potenzen der w . Damit ist also:

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{d^N g}{dw^N} \right)_{w=0} = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{g(w)}{w^{N+1}} dw.$$

Wir treffen nun eine Festsetzung, die für das Verteilungsproblem ohne Bedeutung ist, aber die Diskussion sehr erleichtert. Wir verschieben die Energieskala so, daß dem tiefsten Term die Energie Null zukommt. Aus der obigen Produktdarstellung von g , bei der die Pole von g explizit ersichtlich sind, sieht man, unabhängig von der Temperatur oder von irgendwelchen Grenzübergängen, daß nun der Pol mit dem kleinsten Absolutbetrag bei $w=1$ liegt, während alle anderen Pole in größeren Abständen auf der reellen Achse liegen. Alles spielt sich von nun an im Einheitskreise der w -Ebene ab, speziell ist das Umlaufintegral zur

Berechnung von Z_N um $w=0$ im Einheitskreise auszuführen oder zumindest so, daß vom Integrationsweg keine weiteren Pole von g umschlossen werden. Insbesondere wird hier $f_{\mu}(T=0) = \lambda_0$, wenn λ_0 den Entartungsgrad des tiefsten Terms bezeichnet.

Im allgemeinen wird es nicht möglich sein, einen vernünftigen geschlossenen strengen Ausdruck für Z_N anzugeben. Man ist daher auf Näherungsverfahren angewiesen. Die Sattelpunktmethode geht hier auf folgende Weise vor.

Das Umlaufintegral wird auf einem festen Radius r ausgeführt, dann wird mit $w = r \cdot e^{i\varphi}$: $dw = w \cdot i \cdot d\varphi$,

$$\begin{aligned} Z_N &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{g(r e^{i\varphi})}{r^N e^{iN\varphi}} d\varphi \\ &= \frac{1}{2\pi r^N} \int_{-\pi}^{+\pi} \exp \left\{ \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{f_{\mu} \cdot r^{\mu} e^{i\mu\varphi}}{\mu} - iN\varphi \right\} d\varphi \\ &= \frac{1}{2\pi r^N} \int_{-\pi}^{+\pi} \exp \left\{ \sum_{\lambda=0}^{\infty} a_{\lambda}(i\varphi)^{\lambda} \right\} d\varphi, \\ a_{\lambda} &= \frac{1}{\lambda!} \sum_{\mu=1}^{\infty} f_{\mu} \cdot \mu^{\lambda-1} r^{\mu} - N \delta_{\lambda 1}; \\ &\quad \delta_{\lambda 1} = \begin{cases} 1 & \text{für } \lambda = 1 \\ 0 & \text{für } \lambda \neq 1 \end{cases} \end{aligned}$$

Die Wahl von r erfolgt nun so, daß das in φ lineare Glied im Exponenten des Integranden verschwindet; das entspricht gleichzeitig der Integration durch den Sattelpunkt r der Funktion $\frac{g(w)}{w^N}$ auf der reellen Achse. Dies ergibt als Definitionsgleichung für $r = e^{-\alpha}$ (es ist aus manchen Gründen oft zweckmäßig, anstatt mit r mit α zu operieren)

$$\sum_{\mu=1}^{\infty} f_{\mu} \cdot r^{\mu} = \sum_{\mu=1}^{\infty} f_{\mu} e^{-\alpha \mu} = N.$$

r , α sind monoton steigende bzw. fallende Funktionen der Temperatur, was man durch implizierendes Differenzieren einsieht.

Macht man nun noch die Substitution $x = \sqrt{a_2} \cdot \varphi$ (es ist immer $\sqrt{a_2} \gg 1$, wenn $N \gg 1$), um das Integral auf eine einfachere Form zu bringen, so ist:

$$Z_N = \frac{e^{a_0}}{2 \pi r^N \sqrt{a_2}} J,$$

$$J = \int_{-\pi \sqrt{a_2}}^{\pi \sqrt{a_2}} e^{-x^2 + \sum_{v=3}^{\infty} \frac{a_v}{a_2^{v/2}} \cdot (ix)^v} dx.$$

Nehmen wir als Beispiel einmal sehr hohe Temperatur an, hohe Temperatur soll heißen $f_1 \gg N$. Dann wird r schon sehr klein, und unter Vernachlässigung höherer Potenzen von r erhält man:

$$r f_1 = N, \quad a_v = \frac{N}{v!}, \quad \frac{a_v}{a_2^{v/2}} = \frac{2^{v/2}}{v! (\sqrt{N})^{v-2}}.$$

Die Zahl N ist in den hier betrachteten Fällen immer sehr groß, so daß man hier schreiben kann:

$$Z_N = \frac{e^{a_0}}{2 \pi r^N \sqrt{a_2}} J = \frac{e^{a_0}}{2 \pi r^N \sqrt{a_2}} \cdot \left\{ \sqrt{\pi} + \text{as. verschwindende Glieder} \right\},$$

da ja offenbar beim Grenzübergang $N \rightarrow \infty$ das Integral J gegen den Grenzwert $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$ konvergiert. In dieser Form hat auch Schubert⁵ die Sattelpunktmethode diskutiert und hat gleichzeitig darauf hingewiesen, daß bei sehr tiefen Temperaturen diese Darstellung unrichtig werden muß, nämlich dann, wenn der Sattelpunkt sehr nahe an die singuläre Stelle heranrückt. Man sieht auch sofort, daß die oben abgeleitete übliche Näherung der Zustandssumme

$$Z_N = \frac{e^{a_0}}{2 \sqrt{\pi} r^N \sqrt{a_2}}$$

bei extrem tiefen Temperaturen versagen muß, wenn man den speziellen Fall $T=0$ betrachtet. Hier kennen wir ja den exakten Wert unserer Zustandssumme und können so besonders gut vergleichen. Ist der Grundterm einfach, so ist offenbar für $T=0$ $Z=1$, wovon man sich am besten an der direkten Darstellung von Z_N überzeugt; weiterhin sind dann alle $f_\mu = 1$, und die oben besprochene Näherung der Zustandssumme ergibt:

$$Z_N \cong \frac{e^{a_0}}{2 \sqrt{\pi} r^N \sqrt{a_2}} \left(1 + \frac{1}{N}\right)^N$$

$$\cong \frac{e}{\sqrt{2 \pi}} \cong 1,08,$$

da

$$a_0 = \sum_1^{\infty} \frac{r^\mu}{\mu} = -\ln(1-r);$$

$$\sum_1^{\infty} r^\mu = \frac{r}{1-r} = N; \quad r = \frac{1}{1 + \frac{1}{N}};$$

$$a_2 = \frac{1}{2} \sum_1^{\infty} \mu r^\mu = \frac{r}{(1-r)^2}.$$

Man erhält also wohl noch eine Näherung, aber eine sehr schlechte Näherung mit einer Abweichung von 10% und keineswegs etwa einen Fehler

von der Größenordnung $\frac{1}{\sqrt{N}}$. Ein solcher Fehler

würde die Zustandssumme völlig unbrauchbar machen, vor allem, wenn man bedenkt, daß zur Ableitung der interessierenden Größen noch Differentiationen vorgenommen werden müssen. Es wird sich im folgenden herausstellen, daß man unter Benutzung des Modells eines idealen Gases zwei Temperaturgebiete zu unterscheiden hat. Ist T_0 die später noch zu definierende Temperatur der Einstein-Kondensation, so konvergiert J für Temperaturen $> T_0$ gegen $\sqrt{\pi}$, dagegen ist der

Grenzwert von J für Temperaturen $< T_0$ $\frac{\sqrt{2 \pi}}{e}$ (Grenzwert im Sinne von $N \rightarrow \infty$).

Um diese Behauptung zu verifizieren, müssen wir uns zunächst mit der Bestimmung des Parameters α befassen. Der Betrachtung legen wir zugrunde die Energie-Eigenwerte eines würfelförmigen Kastens vom Volumen V : $\varepsilon_i = k \Theta (n^2 + m^2 + l^2 - 3)$; $n, m, l \geq 1$, wobei $\Theta = \frac{h^2}{8 M k V^{2/3}}$, M Masse der betrachteten Moleküle. Es gilt dann für die f_μ ⁷

$$f_\mu = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i \mu}{k T}} = \sum_{l, m, n=1}^{\infty} e^{-\frac{\mu \Theta}{T} (l^2 + m^2 + n^2 - 3)}$$

$$= e^{\frac{3 \mu \Theta}{T}} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{\mu \Theta}{T} \cdot n^2} \right\}^3$$

$$= e^{\frac{3 \mu \Theta}{T}} \left\{ \sqrt{\frac{\pi T}{4 \mu \Theta}} - \frac{1}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{\pi^2 T}{\mu \Theta} n^2} \right\}^3,$$

⁷ S. a. Fowler².

wegen der $\mathfrak{J}$ -Transformationsformel

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-x n^2} \equiv \sqrt{\frac{\pi}{4x}} - \frac{1}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{\pi^2 n^2}{x}}.$$

Die Summe in der Bestimmungsgleichung für α teilt man nun in 2 Summen auf:

$$\begin{aligned} N &= \sum_{n=1}^{\infty} f_{\mu} \cdot e^{-\alpha \mu} \\ &= \sum_1^{\mu'} e^{-\mu \left(\alpha - \frac{3\Theta}{T} \right)} \left\{ \sqrt{\frac{\pi T}{4\mu\Theta}} - \frac{1}{2} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{\pi^2 T}{\mu\Theta} \cdot n^2} \right\}^3 \\ &\quad + \sum_{\mu'+1}^{\infty} e^{-\alpha \mu} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{\mu\Theta}{T} \cdot n^2} \right\}^3 \cdot e^{\frac{3\mu\Theta}{T}}; \\ \mu' &= \frac{\pi T}{\Theta}, \text{ bzw. nächste ganze Zahl.} \end{aligned}$$

Die Grenze ist gerade so eingerichtet, daß jeweils schon die ersten Terme der f_{μ} eine gute Näherung bilden. Wir werden es im folgenden immer mit dem Grenzübergang $N \rightarrow \infty$ zu tun haben; dieser ist so zu verstehen, daß N/V oder auch $N\Theta^{3/2}$ konstant bleibt. In diesem Sinne bedeutet das Zeichen $\approx$: gleich bis auf Glieder, die bei diesem Grenzübergang verschwinden. Dann gilt:

$$N \approx \sum_1^{\mu'} e^{-\mu \left(\alpha - \frac{3\Theta}{T} \right)} \left\{ \frac{\pi T}{4\mu\Theta} \right\}^{3/2} + \sum_{\mu'+1}^{\infty} e^{-\alpha \mu}.$$

Denn nach Division durch N sieht man leicht, daß außer den ersten Gliedern alle anderen im $\lim$ verschwinden, somit also von jeder Partialsumme in der Darstellung der f_{μ} nur jeweils das erste Glied stehen bleibt, wegen $\Theta \approx N^{-2/3}$ und $\alpha \geq 0$.

Spezielle Werte für den Parameter α

a) $T=0 \quad \alpha \approx \frac{1}{N}.$

b) Sehr hohe Temperaturen, d. h.

$$f_1(T) \approx \left(\frac{\pi T}{4\Theta} \right)^{3/2} \gg N; \quad \alpha \approx \ln \left(\frac{f_1(T)}{N} \right).$$

c) $\alpha = \frac{3\Theta}{T}$, d. h. man sucht den Schnittpunkt der Kurven $\alpha(T), \frac{3\Theta}{T}$

$$\begin{aligned} N &\approx f_1(T) \sum_1^{\mu'} \frac{1}{\mu^{3/2}} + \frac{e^{-3\pi}}{e^{\frac{3\Theta}{T}} - 1} \\ &\approx f_1(T) \sum_1^{\infty} \frac{1}{\mu^{3/2}} = f_1(T) \cdot \gamma; \quad \gamma = 2,6 \dots \end{aligned}$$

Diese Gleichung definiert eine Temperatur, die wir T_0 nennen wollen. Es ist dies die Temperatur der Einstein-Kondensation. Also:

$$\begin{aligned} N &= f_1(T_0) \gamma, \quad \frac{f_1(T_0) \gamma}{N} \approx \frac{\gamma (\pi T_0)^{3/2}}{8 \cdot N \cdot \Theta^{3/2}} \\ &= \left(\frac{8 \pi M k T_0}{2 h} \right)^{3/2} \cdot \frac{\gamma}{N/V} = 1. \end{aligned}$$

An diesem Ergebnis sieht man schon, daß α für $T < T_0$ nach 0 streben wird, da

$$\alpha(T_0) \approx \frac{3\Theta}{T_0} = \frac{3\pi \gamma^{2/3}}{4} \cdot N^{-2/3} \rightarrow 0.$$

d) Tiefe Temperaturen, d. h. $\alpha \ll N^{-2/3}$; $\alpha(T) \ll \frac{3\Theta}{T}$ bzw. $T < T_0$.

Man kann dann α gegen $\frac{3\Theta}{T}$ in der ersten Summe streichen und erhält:

$$\begin{aligned} N &\approx \left\{ \frac{\pi T}{4\Theta} \right\}^{3/2} \cdot \sum_1^{\mu'} e^{\frac{3\mu\Theta}{T}} + \frac{e^{-\alpha \mu'}}{e^{\alpha} - 1} \\ &\approx \left\{ \frac{\pi T}{4\Theta} \right\}^{3/2} \cdot \gamma + \frac{1}{\alpha}; \quad \alpha N = \frac{1}{\left(1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right)}; \end{aligned}$$

also wirklich $\alpha(T) \ll \alpha(T_0)$ für $T < T_0$.

e) Hohe Temperaturen, d. h. $\alpha \gg N^{-2/3}$;

$$\alpha(T) \gg \frac{3\Theta}{T} \text{ bzw. } T > T_0.$$

$$\begin{aligned} N &\approx \left\{ \frac{\pi T}{4\Theta} \right\}^{3/2} \sum_1^{\mu'} \frac{e^{-\alpha \mu}}{\mu^{3/2}} + \frac{e^{-\alpha \mu'}}{e^{\alpha} - 1} \\ &\approx \left\{ \frac{\pi T}{4\Theta} \right\}^{3/2} \sum_1^{\infty} \frac{e^{-\alpha \mu}}{\mu^{3/2}}. \end{aligned}$$

Man erhält also insgesamt folgendes Ergebnis:

Nun ist aber der erste Term

$$T < T_0 \quad a = 0 \quad a N \approx \frac{1}{1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}}$$

$$T = T_0 \quad a = 0 \quad a N^{2/3} \approx \text{const.}$$

$$T > T_0 \quad \sum_1^\infty \frac{e^{-a\mu}}{\mu^{3/2}} \approx \gamma \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^{3/2}$$

d. h. der Sattelpunkt liegt für $T < T_0$ im *singulären* Punkt des Integranden, was sehr verdächtig ist und eine Überprüfung der Sattelpunktmethode notwendig erscheinen läßt.

Für die letzte Gleichung noch eine Näherung für $\alpha \ll 1$ oder $T \lesssim T_0$:

$$\gamma \left(\frac{T_0}{T}\right)^{3/2} \cong \int_\beta^\infty e^{-a\mu} \frac{d\mu}{\mu^{3/2}} = \frac{2}{\sqrt{\beta}} e^{-a\beta} + 4a\sqrt{\beta} e^{-a\beta} - 4\sqrt{a} \int_{a\beta}^\infty \sqrt{y} e^{-y} dy$$

$$\text{mit } \beta: \gamma = \int_\beta^\infty \frac{d\mu}{\mu^{3/2}} = \frac{2}{\sqrt{\beta}}$$

$$\gamma \left(1 - \left(\frac{T_0}{T}\right)^{3/2}\right) \cong 2\sqrt{\pi} \sqrt{a}.$$

Als nächsten Schritt haben wir die Bestimmung der a_v vorzunehmen; wir beschränken uns dabei auf zwei Fälle, einmal auf Temperaturen $< T_0$, zum anderen auf Temperaturen, die nur so viel höher liegen als T_0 , daß immer noch $\alpha \ll 1$, wobei wir dann also die oben abgeleitete Näherung für α benutzen können. Es handelt sich also nun wesentlich um Bestimmung von Summen der folgenden Form:

$$\sum_1^\infty \mu^{v-1} f_\mu e^{-a\mu} = \frac{\partial^{(v-1)}}{\partial (-a)^{(v-1)}} \sum_1^\infty f_\mu \cdot e^{-a\mu}.$$

$T < T_0$. Nehmen wir zunächst als einfachsten Fall $r = 2$.

$$\sum_1^\infty f_\mu \cdot \mu e^{-a\mu} \approx \left\{ \frac{\pi T}{4\Theta} \right\}^{3/2} \sum_1^{\mu'} e^{\frac{3\mu}{T}} \frac{\Theta}{\sqrt{\mu}} + \frac{\partial}{\partial(a)} \cdot \frac{1}{a} \approx \left(\frac{\pi T}{4\Theta} \right)^{3/2} \sum_1^{\mu'} e^{\frac{3\mu}{T}} \frac{\Theta}{\sqrt{\mu}} + \frac{1}{a^2}.$$

$$\left\{ \frac{\pi T}{4\Theta} \right\}^{3/2} \sum_1^{\mu'} \mu^{-1/2} \cdot e^{\frac{3\mu}{T}}$$

von der Größenordnung

$$\left\{ \frac{\pi T}{4\Theta} \right\}^{3/2} \sqrt{\mu'} \approx N^{4/3} \cdot \text{const.},$$

während der zweite von Größenordnung N^2 ist, wie man auf Grund der unter d) abgeleiteten Ergebnisse sieht. Asymptotisch bleibt also lediglich der zweite Term übrig. Bei Summen mit noch höheren Potenzen von μ wird der Unterschied in der Größenordnung noch verstärkt. Wir erhalten also:

$$\sum_1^\infty \mu^{v-1} f_\mu \cdot e^{-a\mu} \approx \frac{\partial^{(v-1)}}{\partial(a)^{(v-1)}} \cdot \frac{1}{a} \quad v \geq 1.$$

Das bedeutet aber, daß die Koeffizienten $a_v/a_2^{v/2}$ für $T < T_0$ einem Grenzwert zustreben, den wir bereits oben bei der Berechnung der Zustandssumme für $T = 0$ kennengelernt haben, denn wir haben ja für $T = 0$ dieselbe Vorschrift zur Berechnung der a_v . Mithin strebt das Integral J

gegen den uns bereits bekannten Grenzwert $\frac{\pi \sqrt{2}}{e}$; für $T = 0$ gilt ja:

$$\sum f_\mu e^{-a\mu} = \sum e^{-a\mu} = \frac{1}{e^a - 1} \approx \frac{1}{a}.$$

Für $T > T_0$ zeigt man, daß auf Grund von

$$\sum_1^\infty f_\mu e^{-a\mu} \cong \int_\beta^\infty f_\mu \cdot e^{-a\mu} d\mu$$

folgt:

$$\sum_1^\infty \mu^{v-1} \cdot f_\mu \cdot e^{-a\mu} \cong \frac{f_1 \cdot \sqrt{\pi}}{a^{v-3/2}} \cdot \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2v-5)}{2 \cdot 2 \dots 2}, \quad v \geq 3;$$

$$\sum_1^\infty \mu f_\mu e^{-a\mu} = \frac{f_1 \cdot \sqrt{\pi}}{\sqrt{a}}$$

Die Formeln für $v = 2, 3$ sind in der Arbeit von Fowler auf einem anderen Wege abgeleitet. Die Darstellung für die $a_v/a_2^{v/2}$ lautet:

$$\frac{a_\nu}{a_2^{\nu/2}} \cong \frac{2^{\nu/2} \cdot \sqrt{\pi}}{\nu! \pi^{1/4}} \frac{1 \cdot 3 \dots (2\nu-5)}{2 \cdot 2 \dots 2} \frac{f_1 a^{3/2-\nu}}{f_1^{\nu/2} a^{\nu/4}}$$

von der Größenordnung $\frac{f_1}{f_1^{\nu/2}} \approx \frac{N}{N^{\nu/2}} \cdot \text{const.}$

Dies zeigt, daß die $a_\nu/a_2^{\nu/2}$ gegen Null konvergieren, und zwar in einer Weise, wie man sie bei der normalen Sattelpunktmethode kennt und wie es auch völlig dem Schubertschen Ergebnis entspricht, welches ja für Temperaturen $> T_0$ dasselbe ist.

Bezüglich des Schubertschen Zusatzgliedes, das aus dem Term $\sqrt{a_2}$ fließt, ist folgendes zu sagen: Für $T > T_0$ hat Schubert selbst im wesentlichen nachgewiesen, daß es gegen den Hauptterm von der Größenordnung $1/N$ ist und daher weggelassen werden kann, da es asymptotisch verschwindet. Dasselbe kann man auch hier nachweisen. Aber auch für $T < T_0$ verschwindet das Glied gegen den Hauptterm; denn $\ln a_2$ ist von kleinerer Größenordnung als a_0 , wovon man sich leicht überzeugen kann.

Wir haben also das bereits angedeutete Ergebnis erhalten. Das Restintegral J strebt in jedem Falle gegen einen konstanten, von der Temperatur unabhängigen Grenzwert. Nun hat aber nur $\ln Z_N$ überhaupt eine physikalische Bedeutung, wenn man etwa die freie Energie $F = -kT \ln Z_N$ als zu berechnende Größe auffaßt; somit verschwindet $\ln J$ (genau wie $\ln \sqrt{a_2}$) asymptotisch gegen das Hauptglied $a_0 - N \ln r = a_0 + N\alpha$. Die aus der Zustandssumme

$$\frac{e^{a_0}}{2\sqrt{\pi} \cdot r^N \cdot \sqrt{a_2}}$$

abgeleiteten Ergebnisse haben also im $\lim N \rightarrow \infty$ strenge Gültigkeit. Da man aus den oben angegebenen Gründen das Glied mit $\sqrt{a_2}$ vernachlässigen kann, so bemerkt man, daß in diesem Falle die

Fowlersche Definition der Zustandssumme $\ln Z_N = a_0 + N\alpha$ ebenfalls vollständig in Ordnung ist. Da aus dieser aber die Bose-Formel durch Differentiation abgeleitet werden kann:

$$\bar{n}_i = \frac{\partial \ln Z_N}{\partial \left(-\frac{\epsilon_i}{kT} \right)} \approx \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_i}{kT} + \alpha} - 1},$$

so ist zumindest in diesem Fall eine Korrektur der Bose-Verteilungsformel nicht begründet.

Man kann also hier auf einem strengen Wege die Einsteinschen Vorstellungen und die London-Fowlerschen Rechnungen bestätigen, insbesondere das auf den ersten Blick so merkwürdige Resultat, daß die Besetzungszahl des tiefsten Zustandes $n_0 = N \left(1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right)$ ist. Das Erstaunliche an diesem Ergebnis ist eben das, daß bei einer Temperatur, die schon um Größenordnungen höher ist, als es der Differenz zwischen Grundterm und 1. angeregten Zustand entspricht, trotzdem der tiefste Zustand um Größenordnungen höher besetzt ist als der erste Term. Man kann dafür leicht eine grobe Begründung finden. Nehmen wir einmal an, das betrachtete System habe einfache Terme mit gleichen Abständen ϵ , und betrachten wir die Gewichte, d. i. die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten, der untersten Terme E des aus N Teilchen bestehenden makroskopischen Systems, so sind diese Gewichte, zunächst von N gänzlich unabhängig, von der Größenordnung 1. ($E=0$, Gew. = 1, alle Teilchen in $0 \cdot \epsilon$; $E=\epsilon$, Gew. = 1, 1 Teilchen in $1 \cdot \epsilon$, alle anderen in $0 \cdot \epsilon$; $E=2\epsilon$, Gew. = 2, 1 Teilchen in $2 \cdot \epsilon$ oder 2 Teilchen in $1 \cdot \epsilon$, alle anderen in $0 \cdot \epsilon$.) Grob gesagt benimmt sich also das Bose-System aus N Teilchen zunächst so wie ein einzelnes Boltzmann-Teilchen. Dann gilt aber sicher:

$(N - N_0) \epsilon \leq E \approx kT; \frac{n_0}{N} \geq 1 - \frac{kT}{N\epsilon}$, d. h. für Temperaturen, die schon hoch gegen die erste Term-differenz sind, ist immer noch n_0 groß gegen alle anderen Besetzungszahlen, wenn nur $kT \ll N\epsilon$ ist.