

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 29 (1956)
Heft: I

Artikel: Über die statistischen Schwankungen in einem kondensierenden System
Autor: Fierz, M.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-112694>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 17.05.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Über die statistischen Schwankungen in einem kondensierenden System

von M. Fierz, Basel.

(16. XII. 1955).

Zusammenfassung: Es wird gezeigt, wie beim Einstein-Bose-Gas und beim „sphärischen“ Modell eines Ferromagneten die Schwankungen von N im Kondensationsgebiet behandelt werden können.

T. H. BERLIN und M. KAC¹⁾ haben das „sphärische“ Modell eines Ferromagneten mit Hilfe der kanonischen Gesamtheit diskutiert und dabei zur Auswertung der Zustandssumme die Sattelpunktmethode angewendet. H. W. LEWIS und G. H. WANNIER²⁾ haben daraufhin die Ansicht vertreten, dass die Ergebnisse von BERLIN und KAC einfacher und übersichtlicher mit Hilfe der grossen kanonischen Gesamtheit abgeleitet werden können, in der die Nebenbedingung $\sum \varepsilon_i^2 = N$ nur im Mittel erfüllt ist.

Sie glaubten aber später sich getäuscht zu haben³⁾, weil aus ihren Formeln für den Mittelwert

$$\sum \varepsilon_i^4 = 3 N$$

folgt, während diese Grösse, wie BERLIN und KAC gezeigt haben, für tiefe Temperaturen gegen N strebt. Diese Kontroverse bildet den Anlass zu der folgenden Mitteilung.

Wenn man die Schwankungen der Teilchenzahl im Kondensationsgebiet berechnen will, soll man nur die nicht-kondensierte Phase im Sinne der grossen kanonischen Gesamtheit behandeln. Das Kondensat hat als Teilchenreservoir zu gelten: seine Schwankungen sind durch diejenigen des „Dampfes“ bestimmt.

Geht man so vor, so ist auch im Kondensationsgebiet die grosse kanonische Gesamtheit brauchbar, die übrigens immer der Sattelpunktmethode völlig gleichwertig ist. Wir wollen hier die Schwankungen des idealen Einstein-Bose-Gases und des sphärischen Modells eines Ferromagneten in dieser Weise behandeln.

1. Das ideale Einstein-Bose-Gas.

Wir betrachten Massenpunkte m , die der Bose-Statistik genügen, und die in einem kubischen Volumen der Kantenlänge L eingeschlossen sind. Im Sinne der grossen kanonischen Gesamtheit ist die mittlere Teilchenzahl gleich

$$\bar{N} = \sum_{n_k} [\exp((n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)/n_0^2 + \lambda) - 1]^{-1}. \quad (1.1)$$

Dabei ist

$$n_0 = L/h \cdot \sqrt{2 m k T}; \quad (n_1, n_2, n_3) = 0, 1, 2, \dots$$

Das Schwankungsquadrat der Teilchenzahl ist sodann durch

$$\overline{\Delta N^2} = \sum_{n_k} \exp(\vec{n}^2/n_0^2 + \lambda) [\exp(\vec{n}^2/n_0^2 + \lambda) - 1]^{-2} \quad (1.2)$$

gegeben.

Falls man in (1.2) die Summe durch ein Integral ersetzt, so divergiert das Schwankungsquadrat an der Kondensationsstelle $\lambda = 0$. Das bedeutet, dass die Schwankungen anomal werden, was man erkennt, wenn man (1.1) und (1.2) wie folgt schreibt:

$$\bar{N} = (e^\lambda - 1)^{-1} + \sum' [\exp(\vec{n}^2/n_0^2 + \lambda) - 1]^{-1} = \bar{N}_0 + \bar{N}_1 \quad (1.1^1)$$

$$\overline{\Delta N^2} = e^\lambda (e^\lambda - 1)^{-2} + \sum' \exp(\vec{n}^2/n_0^2 + \lambda) [\exp(\vec{n}^2/n_0^2 + \lambda) - 1]^{-2}. \quad (1.2^1)$$

Die $\sum'$ bedeutet, dass der Term mit $\vec{n} = 0$ auszulassen ist.

Das Kondensationsgebiet ist dadurch charakterisiert, dass N_0 mit N_1 vergleichbar wird. Nun ist bekanntlich

$$N_1 = n_0^3 (2\pi)^{3/2} \cdot 2,612 \dots$$

Also muss $\lambda \sim 1/n_0^3$ sein. Darum kann in den $\sum'$ die Grösse λ gegen $\vec{n}^2/n_0^2$ vernachlässigt werden, denn es ist $n_0 \gg 1$.

Also dominiert in (1.2¹) der Term $\overline{\Delta N_0^2} = \bar{N}_0^2$: Die Schwankungen von N sind mit N selber vergleichbar. Gerade im Kondensationsgebiet ist es aber leicht, zur kanonischen Gesamtheit überzugehen. Man setze

$$N = \bar{N}_0 + \sum_n' \left(\exp \frac{\vec{n}^2}{n_0^2} - 1 \right)^{-1} \quad (1.1^2)$$

wobei N als fest vorgegeben gilt. Dann sind die Schwankungen von N_0 durch diejenigen von N_1 bestimmt:

$$\overline{\Delta N_0^2} = \sum_n' \exp \frac{\vec{n}^2}{n_0^2} \left[\exp \frac{\vec{n}^2}{n_0^2} - 1 \right]^{-2}. \quad (1.3)$$

Wir nehmen hier an, dass N_1 der grossen kanonischen Gesamtheit entsprechend verteilt sei. Das ist dann zulässig, wenn $\bar{N}_0$ gross

gegen die Schwankungen von N_1 ist. In diesem Falle kann das Kondensat als Teilchenreservoir für die Gasphase gelten. (Dass $\bar{N}_0$ nicht gross gegen $\bar{N}_1$ zu sein braucht, was sonst bei einem Reservoir gewöhnlich gelten muss, hängt damit zusammen, dass die Entropie dieses Kondensates unabhängig von N_0 ist.) Wir haben uns daher davon zu überzeugen, dass

$$\overline{\Delta N_1^2} \ll \bar{N}_0^2. \quad (1.4)$$

Nun sind für $\overline{\Delta N_1^2}$ die kleinen Werte von $\vec{n}$ ausschlaggebend. Darum ist, bis auf Grössen höherer Ordnung in n_0^{-1} :

$$\overline{\Delta N_1^2} = n_0^4 \sum_n' (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^{-2} = n_0^4 \cdot 4,8 \dots \sim N_1^{4/3}. \quad (1.5)$$

Die Ungleichung (1.4) ist somit erfüllt, sobald

$$N_0 \gg N_1^{2/3}$$

wird, und das trifft im Grenzfall grosser N immer zu.

Die Schwankungen von N_1 sind freilich anomal und hängen von der geometrischen Gestalt des gewählten Volumens ab. Dem entsprechen starke Korrelationen zwischen den Dichteschwankungen verschiedener Volumenelemente, die davon herrühren, dass die Schwankungen von Materiewellen herrühren, deren Wellenlängen mit der linearen Ausdehnung des Volumens vergleichbar sind.

2. Das sphärische Modell der Ferromagneten.

Das von BERLIN und KAC studierte Modell kann man wie folgt charakterisieren:

In einem kubischen Gitter der Kantenlänge n_0 , das $n_0^3 = N$ Gitterpunkte (n_1, n_2, n_3) enthält, ist jedem Gitterpunkt eine Variable $\varepsilon_{n_1, n_2, n_3}$ zugeordnet, die der z -Komponente eines Dipols entsprechen soll. Die Energie des Gitters sei

$$E = \frac{a}{2} \sum_{n_n} \{ (\varepsilon_{n_1, n_2, n_3} - \varepsilon_{n_1+1, n_2, n_3})^2 + (\varepsilon_{n_1, n_2, n_3} + \varepsilon_{n_1, n_2+1, n_3})^2 + (\varepsilon_{n_1, n_2, n_3} - \varepsilon_{n_1, n_2, n_3+1})^2 \}. \quad (2.1)$$

Die $\varepsilon_{\vec{n}}$ sollen der Nebenbedingung

$$\sum_n \varepsilon_{\vec{n}}^2 = N \quad (2.2)$$

genügen.

Wenn man dieses Modell, bezüglich der Nebenbedingung (2.2), im Sinne der grossen kanonischen Gesamtheit behandelt, kann die Zustandssumme ausgeführt werden. Man hat hiezu die in den ε_n quadratische Form

$$E/kT + \lambda N$$

diagonal zu machen. Dies geschieht, indem man die zur Form (2.1) gehörigen linearen Gleichungen löst. (Vgl. z. B. M. BORN und M. GÖPPERT-MAYER, Dynam. Theorie der Kristallgitter, Hdb. d. Phys. 24/2, S. 638ff.) Sei

$$\varepsilon_{n_1, n_2, n_3} = (n_1, n_2, n_3),$$

so gilt

$$\begin{aligned} 6(n_1, n_2, n_3) - (n_1 + 1, n_2, n_3) - (n_1 - 1, n_2, n_3) - (n_1, n_2 + 1, n_3) - \dots \\ \dots - (n_1, n_2, n_3 - 1) = \mathcal{E}/a \cdot (n_1, n_2, n_3). \end{aligned} \quad (2.3)$$

Durch den Ansatz

$$(n_1, n_2, n_3) = e^{i(\omega_1 n_1 + \omega_2 n_2 + \omega_3 n_3)} \quad (2.4)$$

wird (2.3) gelöst, und man erhält die Eigenwerte

$$\mathcal{E}/a = 4 \left(\sin^2 \frac{\omega_1}{2} + \sin^2 \frac{\omega_2}{2} + \sin^2 \frac{\omega_3}{2} \right).$$

Dabei ist

$$\omega_k = \frac{2\pi m_k}{n_0}; \quad m_k = 0, 1, \dots, n_0 - 1.$$

Die Zustandssumme kann berechnet werden, und es folgt

$$\bar{N} = \frac{1}{2} \sum_m \left[\lambda + 4K \left(\sin^2 \frac{\omega_1}{2} + \sin^2 \frac{\omega_2}{2} + \sin^2 \frac{\omega_3}{2} \right) \right]^{-1} \quad (2.5)$$

$$\overline{\Delta N^2} = \frac{1}{2} \sum_m \left[\lambda + 4K \left(\sin^2 \frac{\omega_1}{2} + \sin^2 \frac{\omega_2}{2} + \sin^2 \frac{\omega_3}{2} \right) \right]^{-2}. \quad (2.6)$$

Hier wurde $K = a/kT$ gesetzt.

Falls man die Summen durch Integrale ersetzt, tritt wieder bei $\lambda = 0$ Kondensation auf und $\overline{\Delta N^2}$ divergiert.

Im Kondensationsgebiet setze man darum

$$N = \bar{N}_0 + \bar{N}_1$$

und berechne die Schwankungen von N_0 aus denjenigen von N_1 :

$$\overline{\Delta N_1^2} = \frac{1}{2} \sum' \left[4K \left(\sin^2 \frac{\omega_1}{2} + \sin^2 \frac{\omega_2}{2} + \sin^2 \frac{\omega_3}{2} \right) \right]^{-2} = \overline{\Delta N_0^2}.$$

Zu dieser Summe tragen nur diejenigen Terme etwas bei, in denen alle ω_n entweder in der Nähe von 0 oder von 2π liegen. Daher ist

$$\overline{\Delta N_1^2} = \frac{1}{(4K)^2} \frac{n_0^4}{\pi^4} \sum' \frac{1}{(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2)^2} \sim (T/T_c)^{2/3} N_1^{4/3}. \quad (2.7)$$

Dabei ist T_c die kritische Temperatur (siehe BERLIN und KAC l. c. S. 834). Man sieht, dass diese Ergebnisse ganz ähnlich denjenigen sind, die sich bei der Einstein-Bose-Kondensation ergeben haben.

Da gemäss (2.7) die Schwankungen von N_0 , im Falle grosser N , relativ sehr klein sind, so hat N_0 den beinahe scharfen Wert

$$N_0 = N(1 - T/T_c) = N \cdot p^2. \quad (2.8)$$

N_0 entspricht gemäss (2.4) demjenigen Zustand, in welchem alle $\varepsilon_{\vec{n}}$ denselben Wert besitzen, weshalb die Kondensation eine spontane Polarisation p bedeutet. Die Korrelationen der $\varepsilon_{\vec{n}}$ ergeben sich, falls $T \geq T_c$, zu

$$\overline{\varepsilon_{\vec{n}} \varepsilon_{\vec{n}'}} = \frac{1}{2N} \sum_{m_n} \frac{\cos(\vec{\omega}, \vec{n} - \vec{n}')}{\lambda + 4K \left(\sin^2 \frac{\omega_1}{2} + \sin^2 \frac{\omega_2}{2} + \sin^2 \frac{\omega_3}{2} \right)} \quad (2.9)$$

in Übereinstimmung mit BERLIN und KAC l. c. (36).

Falls

$$1 \ll |\vec{n} - \vec{n}'| \ll n_0$$

liefern nur diejenigen Terme in (2.9) einen Beitrag, bei denen alle ω_n entweder in der Nähe von 0 oder von 2π sind. Überdies darf man die Summe durch ein Integral ersetzen. Dann ergibt sich

$$\overline{\varepsilon_{\vec{n}} \varepsilon_{\vec{n}'}} = \frac{1}{4\pi K} \frac{\exp(-\lambda/K |\vec{n} - \vec{n}'|)}{|\vec{n} - \vec{n}'|}. \quad (2.10)$$

An der Stelle $T = T_c$ verschwindet λ und die Schwankungen werden „kritisch“⁽⁴⁾.

Für $T < T_c$ gilt nämlich:

$$\overline{\varepsilon_{\vec{n}} \varepsilon_{\vec{n}'}} - \varepsilon_{\vec{n}}^2 = \frac{1}{4\pi K} \frac{1}{|\vec{n} - \vec{n}'|}. \quad (2.11)$$

Das Modell zeigt also nicht nur am kritischen Punkt $T = T_c$, sondern auch für alle tieferen Temperaturen kritische Schwankungserscheinungen.

Schliesslich findet man, in Übereinstimmung mit BERLIN und KAC

$$\sum_{\vec{n}} \varepsilon_{\vec{n}}^4 = N(1 + 2T/T_c). \quad (2.12)$$

Der Vollständigkeit halber möge noch die magnetische Zustandsgleichung, welche dieses Modell liefert, diskutiert werden.

Wenn man zur Energie (2.1) die magnetische Energie in einem äusseren Felde H hinzufügt:

$$- \mu H \sum \varepsilon_{\vec{n}}$$

so erhält man an Stelle der Gleichung (2.5)

$$\left(\frac{\mu H}{2 k T \lambda} \right)^2 + \frac{1}{2 (2 \pi)^3} \int_0^{2 \pi} d^3 \omega \left[\lambda + 4 K \left(\sin^2 \frac{\omega_1}{2} + \sin^2 \frac{\omega_2}{2} + \sin^2 \frac{\omega_3}{2} \right) \right]^{-1} = 1. \quad (2.13)$$

(Wir haben hier die Summe über m durch ein Integral ersetzt und durch N dividiert.)

Indem man die Integraldarstellung der Besselfunktion J_0 benützt, kann (2.13) auf folgende Form gebracht werden:

$$\left(\frac{\mu H}{2 k T \lambda} \right)^2 + \frac{1}{4 K} \int_0^\infty dx e^{-\left(3 + \frac{\lambda}{2 K}\right)x} [J_0(ix)]^3 = 1. \quad (2.14)$$

Die mittlere Polarisation pro Atom ist

$$p = \frac{1}{N} \sum_n \varepsilon_{\vec{n}} = \frac{\mu H}{2 k T \lambda}. \quad (2.15)$$

Man eliminiert λ und erhält mit $K = a/kT$,

$$1 - p^2 = \frac{kT}{4a} \int_0^\infty dx e^{-\left(3 + \frac{\mu H}{4a p}\right)x} [J_0(ix)]^3 = \frac{kT}{4a} \cdot f(y) \quad (2.16)$$

wobei

$$y = \frac{\mu H}{4 a p}.$$

Für nicht zu kleine y kann $f(y)$ dadurch berechnet werden, dass man $J_0^3(ix)$ unter dem Integral in eine Potenzreihe entwickelt und gliedweise integriert. Das liefert:

$$f(y) = \frac{1}{3+y} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2 n!}{(6+2 y)^{2 n}} \sum_{l, m} \frac{1}{(n-l)!^2 (l-m)!^2 m!^2}. \quad (2.17)$$

In der Nähe von $y = 0$ ist diese Reihe aber unzweckmässig. Hier

kann man, für grosse x , unter dem Integral die asymptotische Darstellung von $J_0(ix)$ benützen und erkennt so, dass

$$\lim_{y \rightarrow 0} \sqrt{y} \frac{df}{dy} = -\frac{1}{2^{3/2} \cdot \pi}. \quad (2.18)$$

Daraus folgt, dass sich $f(y)$ wie

$$f(y) \sim f(0) - \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \sqrt{y}$$

verhält.

$f(y)$ kann nach Potenzen von $\sqrt{y}$ entwickelt werden. Wenn wir

$$F(x) = e^{-3x} [J_0(ix)]^3$$

setzen, so gelte die asymptotische Entwicklung

$$F(x) \sim \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^{-n-3/2}.$$

$$f(y) = \int_0^{\infty} e^{-xy} F(x) dx$$

kann nun wie folgt geschrieben werden:

$$\begin{aligned} f(y) &= f(0) + \sum_{n=1}^N \frac{1}{n!} (-y)^n \int_0^{\infty} x^n \left(F(x) - \sum_{l=0}^{n-1} a_l x^{-l-3/2} \right) dx \\ &\quad + \sum_{n=0}^N (-1)^{n+1} a_n \sqrt{\pi} \cdot \frac{2}{1} \cdot \frac{2}{3} \cdot \dots \cdot \frac{2}{2n+1} \cdot y^{n+1/2} \\ &\quad + R_N \\ R_N &= \int_0^{\infty} \left[e^{-xy} - \sum_{n=0}^N \frac{(-yx)^n}{n!} \right] \left[F(x) - \sum_{l=0}^N a_l x^{-l-3/2} \right] dx. \end{aligned}$$

(Ich verdanke diese Formel einer brieflichen Mitteilung von Herrn R. Jost, Zürich.)

Man beweist nun leicht, dass die unendliche Reihe ($N \rightarrow \infty$) für genügend kleine y konvergiert.

Also ist, für kleine Felder H und $T < T_c + \delta$:

$$1 - p^2 = \frac{T}{T_c} - \frac{kT}{8\sqrt{2} \cdot \pi \cdot a} \sqrt{\frac{\mu H}{ap}} = \frac{T}{T_c} \left(1 - 0,255 \sqrt{\frac{\mu H}{ap}} \right). \quad (2.19)$$

Daraus erkennt man, dass für alle Isothermen $T \leq T_c$, $(\partial H / \partial p)_T$ an der Stelle $p = \sqrt{1 - T/T_c}$, $H = 0$ verschwindet. Dem gleichzeitigen Verschwinden von H und $(\partial H / \partial p)_T$ entsprechen kritische Schwankungen gemäss (2.11). In dieser Hinsicht unterscheidet sich das Verhalten unseres Modells wesentlich von demjenigen eines Gases in der Nähe des Kondensationspunktes.

Die auch unterhalb der kritischen Temperatur T_c auftretenden kritischen Schwankungserscheinungen sind wohl ein unphysikalischer Zug des Modells. Man könnte nun geltend machen, dass jede Polarisation $\mathbf{p}$ selber ein inneres Magnetfeld $H_1 = h\mathbf{p}$ erzeuge, wobei man annehmen kann, es sei $h\mu \ll a$. Wenn man in der magnetischen Zustandsgleichung H durch $H + H_1$ ersetzt, so erhält man erstens eine kleine Erhöhung der kritischen Temperatur; zweitens verschwindet unterhalb des Curie-Punktes $(\partial H / \partial \mathbf{p})_T$ nicht mehr. Gerade weil aber eine solche, halb phänomenologische Ergänzung des Modells seine analytischen Eigenschaften wesentlich ändert, scheint mir dieses Vorgehen unbefriedigend zu sein.

Literatur.

- ¹⁾ T. H. BERLIN und M. KAC, Phys. Rev. **86**, 821 (1952).
 - ²⁾ H. W. LEWIS und G. H. WANNIER, Phys. Rev. **88**, 682 (1952).
 - ³⁾ H. W. LEWIS und G. H. WANNIER, Phys. Rev. **90**, 1131 (1953).
 - ⁴⁾ Vgl. z. B. M. J. KLEIN und L. TISZA, Phys. Rev. **76**, 1861 (1949).
-