

Die Entdeckung der Bose-Einstein-Statistik

Ein halbes Jahrhundert der Forschung

„Die Bose-Einstein-Statistik ist benannt nach ihren Entdeckern Satyendranath Bose und Albert Einstein, die diese neuartige Form der Statistik im Sommer 1924 erstmals veröffentlichten.“

So oder ähnlich wird es fast durchgängig in der physikalischen Literatur dargestellt. Die genauere Untersuchung des historischen Sachverhalts ergibt ein wesentlich anderes Bild. Die Entdeckung der Bose-Einstein-Statistik war ein Vorgang, der sich über ein halbes Jahrhundert erstreckte.

Die erste schriftliche Publikation der Bose-Einstein-Verteilung kann man in einer Veröffentlichung [1] von Ludwig Boltzmann (1844-1906) aus dem Jahr 1877 nachlesen. Die wahre Bedeutung dieser Entdeckung erkannten damals weder Boltzmann selbst noch seine Leser.

Bewusst und unübersehbar angewandt [2] wurde die Bose-Einstein-Statistik im Jahr 1900 von Max Planck (1858-1947), der auch in den folgenden Jahren immer wieder an diesem Thema arbeitete.

In den Jahren 1905 bis 1925 steuerte Albert Einstein (1879-1955) eine ganze Reihe wichtiger Beiträge [3–9] zu Grundlagen, Anwendungen, und Interpretation der Boses-Einstein-Statistik bei. Die Arbeit [10] von Bose (1894-1974) aus dem Jahr 1924 werden wir in ihrer Bedeutung relativieren, da sie lediglich eine Zusammenstellung längst bekannter Ideen war.

Vollendet wurde die Bose-Einstein-Statistik erst im Jahr 1926 durch zwei sehr ähnliche, aber unabhängig voneinander verfasste

Arbeiten [11, 12] von Werner Heisenberg (1901 - 1976) und Paul Adrien Maurice Dirac (1902 - 1984).

Das Kügelchen-Gas

Boltzmann stolperte – ohne es wahrzunehmen – ber die Bose-Einstein-Statistik, als er 1877 die bedeutendste wissenschaftliche Entdeckung seines Lebens zu Papier brachte: Den Zusammenhang zwischen dem Wahrscheinlichkeitsbegriff der Statistik und dem thermodynamischen Begriff der Entropie [1]. Dazu betrachtete er, wie in der kinetischen Gastheorie üblich, ein aus einer sehr großen, aber endlichen Zahl N von submikroskopisch kleinen, unendlich elastischen Kügelchen bestehendes Gas. Das Gas befindet sich in einem Behälter mit unendlich elastischen Wänden. Durch Stöße tauschen die Kügelchen ständig Energie aus. Eine ebenso wichtige wie erstaunliche Annahme Boltzmanns bestand darin, dass die Kügelchen nur die diskreten Energiewerte $p \cdot \varepsilon$ annehmen können. $p = 0, 1, 2, 3, \dots$ ist eine positive ganze Zahl einschließlich Null, ε ist ein sehr kleines, aber endliches Energiequantum.

Die Maxwell-Boltzmann-Statistik, die im Rahmen der kinetischen Gastheorie entwickelt worden war, ist eine Statistik der Dinge. Fermi-Dirac-Statistik und Bose-Einstein-Statistik sind Statistiken von Quanten. Den Unterschied zwischen Dingen und Quanten werden wir diskutieren. Die Entwicklung der Fermi-Dirac-Statistik konnte erst beginnen, nachdem Pauli 1925 das Ausschlieungsprinzip entdeckt hatte. Bis dahin war jegliche Quantenstatistik Bose-Einstein-Statistik. Boltzmann gelangte schon 1877 zur Bose-Einstein-Statistik, weil er erstens die Energie seines Modellsystems quantisierte, und weil er zweitens, wie wir sehen werden, Energiequanten als Quanten und nicht als Dinge betrachtete.

Nach Boltzmanns Überzeugung entsprach die Quantisierung der Energie aber keineswegs der Realität, sondern diente lediglich zur

Erleichterung der mathematischen Behandlung. Als er den gleichen Kunstgriff fünf Jahre früher schon einmal anwandte [13], erläuterte er: „[Wir wollen] annehmen, daß unsere Moleküle nicht imstande sind, eine kontinuierliche Reihe lebendiger Kräfte anzunehmen, sondern bloß solche, welche vielfache einer gewissen Größe ε sind. [...] Ich brauche wohl nicht zu bemerken, daß wir es da für den Augenblick nicht mit einem reellen physikalischen Probleme zu tun haben. [...] Denn zum Schluss werden wir ja ε unendlich klein [...] setzen, wodurch sofort die [...] Reihe lebendiger Kräfte in eine kontinuierliche, unsere mathematische Fiktion also in das [...] physikalische Problem übergeht.“

Die Gesamtenergie E des Systems ist konstant. Demzufolge ist auch die Gesamtzahl $P = E/\varepsilon$ der im System vorhandenen Energiequanten konstant. In der Form

$$M = \{w_0, w_1, \dots, w_P\} \tag{1}$$

mit $\sum_{j=0}^P w_j = N$ und $\sum_{j=0}^P w_j \cdot j\varepsilon = P \cdot \varepsilon = E$

definierte Boltzmann einen möglichen Zustand M des Systems, in dem die Energie E so auf die Kügelchen verteilt ist, dass w_0 Kügelchen die Energie $0 \cdot \varepsilon$ haben, w_1 Kügelchen die Energie $1 \cdot \varepsilon$, allgemein w_j Kügelchen die Energie $j \cdot \varepsilon$. Als Nebenbedingungen sind die Erhaltung der Teilchenzahl und die Energieerhaltung zu beachten. w_P ist genau dann gleich 1, wenn die gesamte Energie auf ein Kügelchen konzentriert ist, und sämtliche anderen Kügelchen sich in Ruhe befinden. Das kommt sicherlich viel seltener vor als ein Zustand, bei dem die Energie – mehr oder weniger ungleichmäßig – auf sehr viele Kügelchen verteilt ist. Boltzmanns Idee bestand darin, die Anzahl der möglichen Permutationen der Energiequanten im System, die zum gleichen Zustand (1) führen, als Maß für die Wahrscheinlichkeit dieses Zustands anzusehen. Dazu betrachtete

er die möglichen Mikrozustände

$$m = \{n_1, n_2, \dots, n_N\} \quad \text{mit} \quad \sum_{j=1}^N n_j \cdot \varepsilon = E \quad (2)$$

des Systems, in denen das Kügelchen Nummer 1 die Energie $n_1 \cdot \varepsilon$ hat, das Kügelchen Nummer 2 die Energie $n_2 \cdot \varepsilon$, allgemein das Kügelchen Nummer j die Energie $n_j \cdot \varepsilon$. Als Nebenbedingungen sind auch bei den Mikrozuständen die Erhaltung von Energie und Kügelchen-Zahl zu beachten. Als einfaches Beispiel zählte Boltzmann in einer Tabelle die Anzahl der Möglichkeiten auf, 7 Energiequanten auf 7 Kügelchen zu verteilen. Wir beschränken uns hier darauf, in Tabelle 1, die Boltzmanns Tabelle entspricht, die 20 Mikrozustände m_j und die drei Zustände M_k eines aus 4 Kügelchen und 3 Energiequanten bestehenden Systems aufzuzählen. Durch waagerechte Striche abgetrennt sind in der Tabelle die Gruppen der Mikrozustände, die den gleichen Zustand bilden. Boltzmann bezeichnete die Anzahl der verschiedenen Mikrozustände, die zum gleichen Zustand gehören, als Permutativität \mathfrak{P} des Zustands. Die Vertauschungen der vier Zahlen in der zweiten Spalte der Tabelle nannte er Komplexionen, d.h. die Anzahl der Komplexionen ist identisch mit der Permutativität des Zustands. Im Beispiel gibt es die 3 verschiedenen Zustände M_1, M_2, M_3 . Zwei von ihnen haben die Permutativität 4, einer hat die Permutativität 12.

Anmerkung zur Nomenklatur: Boltzmann unterscheidet zwischen dem Zustand, der experimentell feststellbar ist, und dem hypothetischen Mikrozustand, der nach seinem Modell dem Zustand unterlegt ist und ihn erklären kann. In der Literatur wird der Zustand oft auch als Makrozustand bezeichnet. Wir folgen Boltzmann, und nennen den Makrozustand einfach Zustand.

Boltzmann nahm an, jeder Mikrozustand sei gleich wahrscheinlich. Deshalb ist die Wahrscheinlichkeit eines Zustands M_a propor-

| m | n_1 | n_2 | n_3 | n_4 | w_0 | w_1 | w_2 | w_3 | M | \mathfrak{p} |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------------|
| m_1 | 3 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | 1 | M_1 | $\mathfrak{p}_1 = 4$ |
| m_2 | 0 | 3 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | 1 | | |
| m_3 | 0 | 0 | 3 | 0 | 3 | 0 | 0 | 1 | | |
| m_4 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 0 | 0 | 1 | | |
| m_5 | 2 | 1 | 0 | 0 | 2 | 1 | 1 | 0 | M_2 | $\mathfrak{p}_2 = 12$ |
| m_6 | 2 | 0 | 1 | 0 | 2 | 1 | 1 | 0 | | |
| m_7 | 2 | 0 | 0 | 1 | 2 | 1 | 1 | 0 | | |
| m_8 | 1 | 2 | 0 | 0 | 2 | 1 | 1 | 0 | | |
| m_9 | 0 | 2 | 1 | 0 | 2 | 1 | 1 | 0 | | |
| m_{10} | 0 | 2 | 0 | 1 | 2 | 1 | 1 | 0 | | |
| m_{11} | 1 | 0 | 2 | 0 | 2 | 1 | 1 | 0 | | |
| m_{12} | 0 | 1 | 2 | 0 | 2 | 1 | 1 | 0 | | |
| m_{13} | 0 | 0 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 0 | | |
| m_{14} | 1 | 0 | 0 | 2 | 2 | 1 | 1 | 0 | | |
| m_{15} | 0 | 1 | 0 | 2 | 2 | 1 | 1 | 0 | | |
| m_{16} | 0 | 0 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 0 | | |
| m_{17} | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 3 | 0 | 0 | M_3 | $\mathfrak{p}_3 = 4$ |
| m_{18} | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 3 | 0 | 0 | | |
| m_{19} | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | 3 | 0 | 0 | | |
| m_{20} | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 3 | 0 | 0 | | |

Tabelle 1: Die möglichen Verteilungen von drei Energiequanten auf vier Kügelchen.

tional zur Anzahl der Komplexionen, die innerhalb dieses Zustands möglich sind. Da die Summe der Wahrscheinlichkeiten sämtlicher Zustände gleich Eins sein muss, ist die Wahrscheinlichkeit des Zustands M_a gleich

$$W_a = \frac{\mathfrak{p}_a}{\sum_b \mathfrak{p}_b} . \quad (3)$$

Man erwartet deshalb, bei Messungen am Beispielsystem die Zu-

stände M_1, M_2, M_3 mit folgender Wahrscheinlichkeit vorzufinden:

$$W_1 = 0.2 \quad , \quad W_2 = 0.6 \quad , \quad W_3 = 0.2 \quad (4)$$

Es ist in der Literatur weithin üblich, nicht nur W sondern auch \mathfrak{p} kurzerhand als Wahrscheinlichkeit zu bezeichnen. Boltzmann benutzte sogar den Buchstaben W für die Größe \mathfrak{p} . Weil dies ungenau und missverständlich ist, andererseits aber Boltzmanns Wortschöpfung „Permutativität“ allzu sperrig ist, werden wir für \mathfrak{p} meist die Begriffe „relative Wahrscheinlichkeit“ oder „Wahrscheinlichkeitsfunktion“ verwenden.

Als Entropie eines Zustands M_a postulierte¹ Boltzmann

$$S_a = k \ln \mathfrak{p}_a \quad (5)$$

mit der Naturkonstante k . Die Erfahrungstatsache, dass ein sich selbst überlassenes abgeschlossenes System dem Zustand mit maximaler Entropie zustrebt findet so eine plausible Erklärung darin, dass dies der Zustand maximaler Permutativität und deshalb der wahrscheinlichste ist.

Offenbar erschien es Boltzmann selbstverständlich, dass Energiequanten – anders als Kügelchen – keine „Dinge“ sind. Wären Energiequanten Dinge, dann müsste man die Komplexionen der Zustände M_2 und M_3 nochmals unterteilen. Beispielhaft ist das in Tabelle 2 für die Komplexionen m_{16} und m_{17} gezeigt, in denen die Ding-artigen Energiepakete durch Nummern a, b, c, d, \dots gekennzeichnet sind. Die relative Wahrscheinlichkeit des Zustands M_2 wird in diesem Fall $\mathfrak{p}_2 = 36$, die relative Wahrscheinlichkeit des Zustands M_3 wird $\mathfrak{p}_3 = 24$. Also sind bei der Verteilung von

¹ Diese Formel kann man auch auf Boltzmanns Grabstein auf dem Wiener Zentralfriedhof bewundern: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Zentralfriedhof_Vienna_-_Boltzmann.JPG

| | n_1 | n_2 | n_3 | n_4 | w_0 | w_1 | w_2 | w_3 |
|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|-------|-------|
| (16a) | 0 | 0 | 1_a | $1_b 1_c$ | 2 | 1 | 1 | 0 |
| (16b) | 0 | 0 | 1_b | $1_c 1_a$ | 2 | 1 | 1 | 0 |
| (16c) | 0 | 0 | 1_c | $1_a 1_b$ | 2 | 1 | 1 | 0 |
| (17a) | 1_a | 1_b | 1_c | 0 | 1 | 3 | 0 | 0 |
| (17b) | 1_c | 1_a | 1_b | 0 | 1 | 3 | 0 | 0 |
| (17c) | 1_b | 1_c | 1_a | 0 | 1 | 3 | 0 | 0 |
| (17d) | 1_a | 1_c | 1_b | 0 | 1 | 3 | 0 | 0 |
| (17e) | 1_c | 1_b | 1_a | 0 | 1 | 3 | 0 | 0 |
| (17f) | 1_b | 1_a | 1_c | 0 | 1 | 3 | 0 | 0 |

Tabelle 2: Komplexionen von Dingen

drei als Dingen betrachteten Energiepaketen auf vier Kügelchen die Wahrscheinlichkeiten der drei Zustände

$$W_1 = 0.0625 \quad , \quad W_2 = 0.5625 \quad , \quad W_3 = 0.375 \quad , \quad (6)$$

was sich deutlich von der Wahrscheinlichkeitsverteilung (4) von Quanten unterscheidet.

Oft wird gesagt, der wesentliche Unterschied zwischen Dingen und Quanten bestehe darin, dass Dinge unterscheidbar und wiedererkennbar seien, Quanten aber nicht. Dabei wird jedoch der entscheidende Punkt verfehlt. Man stelle sich als Beispiel zwei Würfel vor, die wie üblich auf jeder ihrer sechs Seiten mit ein bis sechs Augen markiert sind. Wenn man beide Würfel gleichzeitig wirft, erhält man Ergebnisse zwischen 2 Augen und 12 Augen. Das Ergebnis 7 Augen kann durch die sechs Komplexionen $(1_a, 6_b)$, $(6_a, 1_b)$, $(2_a, 5_b)$, $(5_a, 2_b)$, $(3_a, 4_b)$, $(4_a, 3_b)$ zustande kommen, das Ergebnis 2 Augen aber nur durch die eine Komplexion $(1_a, 1_b)$. Also erwartet man, und findet es bei Nachprüfung auch bestätigt, dass das Ergebnis 7 Augen beim Spiel mit zwei Würfeln sechs mal so häufig vorkommt wie das Ergebnis 2 Augen. Bei der statistischen Analyse des Spiels mit zwei Würfeln ist also zwischen der

Augenzahl des Würfels_a und des Würfels_b zu unterscheiden, genau so wie in Tabelle (2).

Nun hat man inzwischen gelernt, mit dem Rastertunnelmikroskop einzelne Atome über Oberflächen zu schleifen und in beliebigen Formationen zu arrangieren. Also ist es prinzipiell auch möglich, zwei Würfel zu bauen, indem man sie Atom für Atom isotonenrein und ohne irgendeinen Baufehler, durch den sie sich unterscheiden könnten, zusammensetzt. Diese beiden Würfel wären absolut identisch und ununterscheidbar. Ergebnisse wären nicht mehr eine Zahl_a und eine Zahl_b, sondern einfach eine Zahl und eine Zahl auf zwei absolut ununterscheidbaren Würfeln. Käme beim Spiel mit diesen Würfeln das Ergebnis 7 Augen immer noch sechs mal so häufig vor wie das Ergebnis 2 Augen, oder nur noch drei mal so häufig, weil es nur noch die drei unterscheidbaren Komplexionen (1, 6), (2, 5), (3, 4) gäbe?

Würde dann, wenn man einem der beiden Würfel zwecks Markierung ein einziges Atom entnähme, die Wahrscheinlichkeit von 7 Augen zu 2 Augen schlagartig von drei auf sechs hochschnellen? Alle Untersuchungen an mesoskopischen Systemen deuten darauf hin, dass der Übergang zwischen Quanten und Dingen ein allmählicher, durch zunehmende Dekohärenz geprägter Vorgang ist, kein schlagartiger bei Entnahme eines einzigen von 10^{22} Atomen.

Der wesentliche Punkt ist, dass unterscheidbare und ununterscheidbare Würfel gleichermaßen Dinge sind. Der Unterschied zwischen Dingen und Quanten besteht nicht in der einen oder andern Eigenschaft, wie Unterscheidbarkeit oder Wiedererkennbarkeit, sondern er ist ein ontologischer. Quanten sind nicht Dinge mit ungewöhnlichen Eigenschaften, sondern sie sind überhaupt keine Dinge. Wenn man zwei Quanten gleicher Art in einem Würfelbecher schüttelt, dann verschmelzen sie zu einem 2-Quanten-System, das etwas vollkommen anderes ist und vollkommen andere Eigenschaften hat als die Summe von zwei 1-Quanten-Systemen. Wenn

man zwei absolut ununterscheidbare Würfel in einem Würfelbecher schüttelt, dann bleiben sie zu jeder Zeit zwei Würfel, und werden nicht zu einem integralen „Zwürfel“. Komplexionen von Dingen – auch ununterscheidbaren Dingen – sind entsprechend Tabelle 2 zu berechnen. Komplexionen von Quanten sind entsprechend Tabelle 1 zu berechnen. Die interessante Frage, wie mesoskopische Systeme an der Grenze zwischen Quantenbereich und Dingbereich statistisch zu behandeln sind, lassen wir offen.

Die Gesamtzahl aller Komplexionen in Tabelle 1 ist 20. Wir wollen die Zahl der Komplexionen für die Verteilung einer beliebigen Zahl von P Quanten auf eine beliebige Zahl von N Kügelchen berechnen. Diese Zahl nennen wir (P, N) . Es gilt

$$(P, N) = \sum_{j=0}^P (P - j, N - 1) . \quad (7)$$

Denn man kann zunächst dem Kügelchen Nummer N Null Quanten zuteilen, und alle P Quanten auf die anderen $N - 1$ Kügelchen verteilen, wofür es $(P, N - 1)$ Möglichkeiten gibt. Dann ordnet man ein Quant dem Kügelchen Nummer N zu, und verteilt die restlichen $P - 1$ Quanten auf die anderen $N - 1$ Kügelchen, wofür es $(P - 1, N - 1)$ Möglichkeiten gibt. usw. Zuletzt ordnet man dem Kügelchen Nummer N alle P Quanten zu, und verteilt die restlichen $P - P = 0$ Quanten auf die anderen $N - 1$ Kügelchen, wofür es $(0, N - 1) = 1$ Möglichkeit gibt. Eine Formel, die genau die Struktur von Gleichung (7) hat, ist aus der Theorie der Multinomialkoeffizienten bekannt:

$$\frac{(P + N)!}{P! N!} = \sum_{j=0}^P \frac{(P - j + N - 1)!}{(P - j)! (N - 1)!} \quad (8)$$

Nachdem wir eine passende Rekursionsformel gefunden haben, müssen wir sie noch bei $N = 1$ verankern. Die Anzahl der Möglichkeiten,

P Quanten auf 1 Kügelchen zu verteilen, ist offensichtlich

$$1 = \frac{(P + 0)!}{P!0!}, \quad (9)$$

so dass die Formel für die Gesamtzahl aller möglichen Verteilungen von P Quanten auf N Kügelchen

$$\mathfrak{p} = \frac{(P + N - 1)!}{P!(N - 1)!} \quad (10)$$

lauten muss. Beim Beispiel von Tabelle 1 findet man tatsächlich

$$\mathfrak{p} = \frac{(3 + 4 - 1)!}{3!(4 - 1)!} = \frac{6!}{3!3!} = \frac{120}{6} = 20 \quad (11)$$

als Anzahl sämtlicher Komplexionen. Die relative Wahrscheinlichkeit des Zustands

$$M = \{w_0, w_1, \dots, w_P\} \quad (12)$$

$$\text{mit } \sum_{j=0}^P w_j = N \text{ und } \sum_{j=0}^P w_j \cdot j\varepsilon = P \cdot \varepsilon = E$$

eines Systems mit N Kügelchen und P Energiequanten ist

$$\mathfrak{p} = \frac{N!}{w_0! \cdot w_1! \cdot \dots \cdot w_P!}. \quad (13)$$

Denn in den Mikrozuständen dieses Zustands (siehe die zweite Spalte in Tabelle 1) kommt w_0 mal eine 0 vor, w_1 mal eine 1, \dots , w_P mal eine P . Wenn alle Zahlen im Mikrozustand voneinander verschieden sind, dann ergibt jede der $N!$ möglichen Permutationen einen neuen Mikrozustand. Das begründet den Zähler in (13). Wenn aber im Mikrozustand ein oder mehrere Zahlen $w_j > 1$ -mal vorkommen, dann dürfen Permutationen dieser gleichen Zahlen

nicht als neuer Mikrozustand gezählt werden. Das ist der Grund für die Faktoren $w_j!$ im Nenner von (13). Beim Beispiel von Tabelle 1 sind

$$\mathbf{p}_1 = \frac{4!}{3! \cdot 0! \cdot 0! \cdot 1!} = 4 \quad (14a)$$

$$\mathbf{p}_2 = \frac{4!}{2! \cdot 1! \cdot 1! \cdot 0!} = 12 \quad (14b)$$

$$\mathbf{p}_3 = \frac{4!}{1! \cdot 3! \cdot 0! \cdot 0!} = 4 \quad (14c)$$

die relativen Wahrscheinlichkeiten der drei Zustände.

Nun untersuchen wir zum Vergleich die Statistik eines Systems mit P nummerierten Energiepaketen und N nummerierten Kügelchen. Die Energiepakete werden als Dinge betrachtet, nicht als Quanten. Die Anzahl der insgesamt möglichen Verteilungen der nummerierten Energiepakete auf die Kügelchen ist

$$\mathbf{p} = N^P . \quad (15)$$

Denn es gibt N Möglichkeiten, das Energiepaket Nummer 1 einem der Kügelchen zuzuordnen, N Möglichkeiten, das Energiepaket Nummer 2 einem der Kügelchen zuzuordnen, \dots , N Möglichkeiten, das Energiepaket Nummer P einem der Kügelchen zuzuordnen. Beim Beispiel von Tabelle 2 findet man

$$\mathbf{p} = 4^3 = 64 . \quad (16)$$

Der Zustand $M = \{w_0, w_1, \dots, w_P\}$ hat im System mit P nummerierten Energiepaketen und N nummerierten Kügelchen

$$\mathbf{p} = \frac{N!}{w_0! \cdot w_1! \cdot \dots \cdot w_P!} \cdot \frac{P!}{(0!)^{w_0} \cdot (1!)^{w_1} \cdot \dots \cdot (P!)^{w_P}} \quad (17)$$

Komplexionen. Der erste Quotient ist identisch mit der relativen Wahrscheinlichkeit (13) des Quantensystems. Das wird multipliziert

mit der Zahl der möglichen Permutationen der nummerierten Energiepakete, also $P!$, und geteilt durch die Zahlen der Permutationen derjenigen Energiepakete, die dem gleichen Kügelchen zugeordnet sind. Denn Permutationen der Energiepakete des gleichen Kügelchens zählen nicht als neue Mikrozustände. Beim Beispiel von Tabelle 2 sind

$$\mathfrak{p}_1 = \frac{4!}{3! \cdot 0! \cdot 0! \cdot 1!} \cdot \frac{3!}{(0!)^3 \cdot (1!)^0 \cdot (2!)^0 \cdot (3!)^1} = 4 \cdot 1 \quad (18a)$$

$$\mathfrak{p}_2 = \frac{4!}{2! \cdot 1! \cdot 1! \cdot 0!} \cdot \frac{3!}{(0!)^2 \cdot (1!)^1 \cdot (2!)^1 \cdot (3!)^0} = 12 \cdot 3 \quad (18b)$$

$$\mathfrak{p}_3 = \frac{4!}{1! \cdot 3! \cdot 0! \cdot 0!} \cdot \frac{3!}{(0!)^1 \cdot (1!)^3 \cdot (2!)^0 \cdot (3!)^0} = 4 \cdot 6 \quad (18c)$$

die relativen Wahrscheinlichkeiten der drei Zustände.

Boltzmann rechnet in seiner Abhandlung von 1877 gemäß Tabelle 1 und gemäß Gleichungen (10) bis (14), d.h. er behandelt Energiequanten als Quanten und nicht als Dinge.

Den Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts, sprich den Zustand mit maximaler Wahrscheinlichkeit und demzufolge maximaler Entropie, erkennt man daran, dass kleine Variationen der w_j die Entropie nicht verändern, so dass mit der Stirling'schen Näherung für den Logarithmus der Fakultät großer Zahlen gilt:

$$\begin{aligned} 0 = \delta S &= k \cdot \delta \ln \left(\frac{N!}{w_0! \cdot w_1! \cdot \dots \cdot w_P!} \right) = \\ &\stackrel{(13)}{=} k \underbrace{\delta(N \ln N - N)}_0 - k \sum_{j=0}^P \delta(w_j \ln w_j - w_j) \end{aligned} \quad (19a)$$

Bei der Variation der w_j sind die beiden Randbedingungen

$$0 = \delta N = \sum_{j=0}^P \delta w_j \quad (19b)$$

$$0 = \delta E = \delta P \cdot \varepsilon = \sum_{j=0}^P \delta w_j \cdot j\varepsilon \quad (19c)$$

zu beachten. Multiplikation von (19a) mit $-k^{-1}$, Multiplikation von (19b) mit dem unbestimmten Multiplikator α , Multiplikation von (19c) mit dem unbestimmten Multiplikator β , und Addition der drei Gleichungen ergibt

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_{j=0}^P \left(\delta(w_j \ln w_j - w_j) + \alpha \delta w_j + \beta \delta w_j \cdot j\varepsilon \right) \\ &= \sum_{j=0}^P \delta w_j \left(\ln w_j + w_j \frac{1}{w_j} - 1 + \alpha + \beta j\varepsilon \right) \end{aligned} \quad (20)$$

Für beliebige δw_j kann diese Gleichung nur erfüllt werden durch

$$\begin{aligned} \ln w_j &= -\alpha - \beta j\varepsilon \\ w_j &= \exp\{-\alpha - \beta j\varepsilon\} . \end{aligned} \quad (21)$$

Wir beweisen hier nicht sondern teilen nur mit, dass $\beta = 1/kT$ mit der Temperatur T gesetzt werden muss, um mit der Thermodynamik konsistent zu sein. Der Parameter α kann aufgrund der Erhaltung der Kügelchen-Zahl eliminiert werden:

$$\begin{aligned} N &= \sum_{j=0}^P w_j = \exp\{-\alpha\} \underbrace{\sum_{j=0}^P \exp\{-\beta j\varepsilon\}}_Z \\ \exp\{-\alpha\} &= \frac{N}{Z} \end{aligned} \quad (22)$$

Hier wurde die Zustandssumme

$$Z \equiv \sum_{j=0}^P \exp\{-\beta j\varepsilon\} \quad (23)$$

definiert, mit der die Verteilung die Form

$$w_j = \frac{N}{Z} \exp\left\{-\frac{j\varepsilon}{kT}\right\} \quad (24)$$

erhält. Bei flüchtiger Betrachtung sieht sie aus wie eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Dass es sich tatsächlich aber um eine Bose-Einstein-Verteilung handelt, wurde erst 1907 von Einstein erkannt [5]. Wir werden auf diese Gleichung und Einsteins Analyse zurückkommen, zuvor jedoch die wichtigen Arbeiten von Max Planck untersuchen.

Der Schwarze Strahler

Planck benutzte die Bose-Einstein-Statistik in einem auch schriftlich publizierten Vortrag [2] am 14. Dezember 1900 vor der Physikalischen Gesellschaft in Berlin. Dieser Vortrag stand in folgendem Zusammenhang:

Bereits acht Wochen früher, am 19. Oktober 1900, hatte Planck an gleicher Stelle eine neue Formel für das Spektrum des Schwarzen Strahlers vorgestellt [14]. Ein Schwarzer Strahler ist ein Ofen, dessen Wände mit dem elektromagnetischen Strahlungsfeld, das den Ofen erfüllt, im thermodynamischen Gleichgewicht stehen. Die spektrale Verteilung der Strahlungsenergie ließ sich mit den Mitteln der klassischen Physik nicht erklären. Bei Plancks neuer Formel handelte es sich, wie er stets unumwunden zugab [15], um eine „glücklich erratene Interpolationsformel“ zwischen der – später als Rayleigh-Jeans-Gesetz bezeichneten – Formel, die sich zwingend

aus der Kombination von klassischer Elektrodynamik und klassischer Thermodynamik ergibt, und der rein empirischen Wien'schen Strahlungsformel. Das Rayleigh-Jeans-Gesetz beschreibt das Spektrum des Schwarzen Strahlers bei niedrigen Frequenzen korrekt, divergiert aber bei hohen Frequenzen („Ultraviolett-Katastrophe“). Wiens empirische Formel deckt sich bei hohen Frequenzen sehr gut mit den Messwerten, versagt aber eklatant bei niedrigen Frequenzen. Plancks Formel

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3/c^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (25)$$

stimmte bei beliebigen Frequenzen mit allen Messungen überein. Sie beschreibt die Energie pro Volumen und pro Frequenzintervall $(\nu, \nu + d\nu)$ eines elektromagnetischen Feldes, das bei der Temperatur T mit Materie im thermodynamischen Gleichgewicht steht. c ist die Lichtgeschwindigkeit, k die Boltzmann-Konstante, und h ist das hier erstmals in die Physik eingeführte Planck'sche Wirkungsquantum. Auch in den folgenden Jahren und Jahrzehnten hielt dieses Strahlungsgesetz allen Überprüfungen stand.

Natürlich gab Planck sich nicht mit dem Erraten einer Interpolationsformel zufrieden, sondern suchte nach einer plausiblen Begründung. Am 14. Dezember des gleichen Jahres konnte er eine physikalische Erklärung seiner Strahlungsformel vortragen, die auf der Annahme von zwei neuartigen Naturgesetzen beruht. Bemerkenswerterweise betrachtete Planck selbst nur das erste als neu:

1. Der Austausch von Energie zwischen dem elektromagnetischen Feld und den Wänden des Ofens erfolgt nicht kontinuierlich, sondern in diskreten Energie-Quanten. Die Energie $h\nu$ der Quanten ist gleich dem Produkt der Frequenz ν der Strahlung und einer Naturkonstanten h .

2. Das thermodynamische Gleichgewicht zwischen dem Strahlungsfeld und den Wänden des Ofens ist mithilfe der Bose-Einstein-Statistik zu berechnen.

Selbstverständlich kannte niemand im Jahr 1900 den Begriff „Bose-Einstein-Statistik“. Planck selbst war anscheinend überhaupt nicht der Ansicht, dass seine statistischen Überlegungen in irgend einer Weise revolutionär neu seien. Nur die Quantenhypothese betrachtete er als neues Naturgesetz. Dagegen schien ihm sein statistisches Vorgehen nichts anderes zu sein als eine konsequente Anwendung der Ideen von Boltzmann, auf dessen Arbeit von 1877 er im Vortrag ausdrücklich verwies.

Planck stellte sich vor, dass die Wände des Schwarzen Strahlers eine große Menge voneinander unabhängiger linearer Oszillatoren (die er manchmal auch Resonatoren nennt) enthalten. N Oszillatoren mit Schwingungszahl ν haben zusammen die Energie E , N' Oszillatoren mit Schwingungszahl ν' haben zusammen die Energie E' , N'' Oszillatoren mit Schwingungszahl ν'' haben zusammen die Energie E'' , usw., wobei alle N große Zahlen sind. Der Ofen enthält insgesamt die Energie

$$E_{\text{ges}} = E_{\text{Str}} + \underbrace{E + E' + E'' + \dots}_{E_{\text{Res}}} \quad , \quad (26)$$

die aus der Energie E_{Str} der Strahlung und der Energie E_{Res} der Resonatoren zusammengesetzt ist. Die Wahrscheinlichkeitsfunktion dieses Systems zu finden ist viel einfacher, als man auf den ersten Blick erwarten könnte.

Denn erstens führen die verschiedenen Frequenzen ein Eigenleben. Ein Oszillator mit Eigenfrequenz ν kann nur Strahlung dieser Frequenz absorbieren, und nur Strahlung dieser Frequenz emittieren. Strahlung mit anderer Frequenz, die es natürlich auch im Ofen gibt, ist für diesen Oszillator schlichtweg nicht existent.

Und das Strahlungsfeld ist streng linear. Strahlung verschiedener Frequenz durchdringt und überlagert sich, ohne sich gegenseitig in irgendeiner Weise zu stören oder zu verändern. Deswegen kann man sich bei der Untersuchung des Systems auf die Oszillatoren und die Strahlung einer einzigen Frequenz konzentrieren und den Rest ignorieren.

Zweitens suchen wir nach dem Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts. In diesem Zustand hat jeder Freiheitsgrad im Mittel die gleiche Energie, egal ob es sich um einen Freiheitsgrad eines Oszillators oder um einen Freiheitsgrad des Strahlungsfeldes handelt. Das Ziel ist erreicht, sobald wir wissen, wie groß im Gleichgewichtszustand die durchschnittliche Energie eines Oszillators ist.

Um herauszufinden, wie die Energie E verteilt wird auf die N Oszillatoren, deren Eigenfrequenz ν ist, nahm Planck an dass die Energieverteilung nicht kontinuierlich sondern in Quanten der Größe $\varepsilon = h\nu$ erfolgt. Schon Boltzmann hatte sich vorgestellt, dass die Energie den Kügelchen seines Gasmodells in Quanten der endlichen Größe ε zugeteilt würde. Planck geht über Boltzmanns Idee hinaus: Erstens postuliert er, dass die Energie der Quanten proportional zur Eigenfrequenz der Oszillatoren ist, die sie absorbieren und emittieren können. Deshalb haben die Teilsysteme, die auf den Frequenzen ν, ν', ν'', \dots arbeiten jeweils Quanten der Größe $h\nu, h\nu', h\nu'', \dots$, so dass im Schwarzen Strahler Quanten in abzählbar unendlich vielen unterschiedlichen Größen vorkommen, während Boltzmanns Modell nur Quanten einheitlicher Größe ε kannte. Zweitens macht Planck ziemlich präzise Angaben über die Größe der Proportionalitätskonstanten h und damit über den Energieinhalt der Quanten. Vor allem aber nimmt Planck an, dass der Austausch von Energie zwischen den Oszillatoren und dem Strahlungsfeld wirklich in Quanten erfolgt, während Boltzmann seine Quanten als lediglich „mathematische Fiktion“ ansah.

Die auf die N Oszillatoren mit Eigenfrequenz ν zu verteilende

Energie $E = P \cdot h\nu$ besteht in der endlichen Zahl von P Quanten. Deshalb kann sie auch nur auf endlich viele Weisen, die Planck – Boltzmann folgend – als Komplexionen bezeichnet, auf die Oszillatoren verteilt werden. Die Anzahl aller möglichen Komplexionen gibt er mit

$$\begin{aligned} \mathfrak{p} &= \frac{N}{1} \cdot \frac{N+1}{2} \cdot \frac{N+2}{3} \cdot \dots \cdot \frac{N+P-1}{P} = \\ &= \frac{(N+P-1)!}{(N-1)! P!} \approx \frac{(N+P)!}{N! P!} \approx \frac{(N+P)^{N+P}}{N^N P^P} \end{aligned} \quad (27)$$

an². Diese Wahrscheinlichkeitsfunktion kennen wir aus (10). Es handelt sich um die Gesamtzahl der Möglichkeiten, P Energiequanten (Quanten, nicht Dinge) auf N nummerierte Oszillatoren zu verteilen. Dann definiert Planck $U \equiv P \cdot h\nu / N$ als durchschnittliche Energie eines einzelnen Oszillators, S als die Entropie pro Oszillator, und verknüpft diese Größen mit der Temperatur T durch den thermodynamischen Zusammenhang

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dU} . \quad (28)$$

Die Entropie berechnet er mithilfe der von Boltzmann postulierten Relation

$$S = \frac{1}{N} \cdot S_\nu = \frac{1}{N} \cdot k \ln \mathfrak{p} = \frac{1}{N} \cdot k \ln \frac{(N+P)!}{N! P!} , \quad (29)$$

² Die letzte Näherung, die Planck häufig verwendet, ist eine allzu grobe. Nach der Stirling'schen Formel gilt beispielsweise für $N = \exp\{20\}$

$$\ln(N!) = N \ln N - N = e^{20} \cdot 20 - e^{20} = e^{20} \cdot 20(1 - 5\%) .$$

Der Fehler von mehreren Prozent, den man akzeptieren muss wenn man den zweiten Summanden unter den Tisch fallen lässt, wird selten durch die erzielte Vereinfachung gerechtfertigt.

in der S die Entropie pro Oszillator, und S_ν die Gesamtentropie des Untersystems ist, das aus N Oszillatoren mit Eigenfrequenz ν und P Energiequanten der Größe $h\nu$ besteht. Demnach gilt mit der Stirling'schen Näherung für den Logarithmus der Fakultät großer Zahlen

$$\begin{aligned} \frac{1}{kT} &= \frac{1}{k} \frac{dS}{dU} = \frac{1}{N} \frac{d}{dU} \left((N+P) \ln(N+P) - (N+P) \right. \\ &\quad \left. - N \ln N + N - P \ln P + P \right) = \\ &= \frac{d}{dU} \left(\frac{N}{N} \ln \frac{N+P}{N} + \frac{P}{N} \ln \frac{N+P}{P} \right). \end{aligned} \quad (30)$$

Einsetzen der durchschnittlichen Energie $U = P \cdot h\nu/N$ eines einzelnen Oszillators ergibt

$$\begin{aligned} \frac{1}{kT} &= \frac{d}{dU} \left(\ln \left(1 + \frac{U}{h\nu} \right) + \frac{U}{h\nu} \ln \left(\frac{h\nu}{U} + 1 \right) \right) \\ &= \frac{1}{\left(1 + \frac{U}{h\nu} \right) h\nu} + \frac{1}{h\nu} \ln \left(\frac{h\nu}{U} + 1 \right) - \frac{U}{h\nu} \frac{h\nu}{\left(\frac{h\nu}{U} + 1 \right) U^2} \\ \frac{h\nu}{kT} &= \ln \left(\frac{h\nu}{U} + 1 \right). \end{aligned} \quad (31)$$

Bei der Ableitung der Entropie nach U ändert Planck für einen Augenblick in subtiler Weise die Definition seines Modells. Die Parameter P und N betrachtet er an allen anderen Stellen der Rechnung als Konstanten, hier aber nicht. Wären sie auch hier konstant, dann wäre die Ableitung nach U Null. dS/dU ist verschieden von Null, weil Planck an dieser Stelle N und/oder P ausnahmsweise zu Variablen macht. Darauf werden wir zurückkommen.

Exponenzieren der letzten Gleichung ergibt

$$U = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (32)$$

als mittlere Energie eines Oszillators im thermodynamischen Gleichgewicht bei der Temperatur T . Plancks lineare Oszillatoren haben zwei Freiheitsgrade, nämlich kinetische und potentielle Energie. Also ist im Gleichgewicht die

$$\frac{\text{Energie}}{\text{Freiheitsgrad}} = \frac{(32)}{2} = \frac{h\nu/2}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (33)$$

Die Energie pro Freiheitsgrad ist also nicht nur – wie in der kinetischen Gastheorie des 19. Jahrhunderts angenommen wurde – von der Temperatur abhängig, sondern auch von der Frequenz. Freiheitsgrade mit hoher Frequenz erhalten – weil die Exponentialfunktion im Nenner wesentlich schneller ansteigt als der lineare Faktor im Zähler – weniger Energie als Freiheitsgrade mit niedriger Frequenz. Nur im Grenzfall $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$ ist die Energie pro Freiheitsgrad

$$\frac{h\nu/2}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{h\nu/2}{1 + \frac{h\nu}{kT} + \frac{1}{2}\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 + \dots - 1} \approx \frac{1}{2}kT \quad \text{falls } \frac{h\nu}{kT} \ll 1.$$

Dies ist gerade der Grenzfall, in dem die Bose-Einstein-Statistik, deren Wahrscheinlichkeitsfunktion Planck hier anwendet, in die Maxwell-Boltzmann-Statistik übergeht.

Die Anzahl der Freiheitsgrade pro Volumen und pro Frequenzintervall $(\nu, \nu + d\nu)$ des elektromagnetischen Feldes im Schwarzen Strahler kann mithilfe der Klassischen Elektrodynamik berechnet³ werden:

$$\frac{\text{Freiheitsgrade des em-Feldes}}{\text{Volumen} \cdot \text{Frequenzintervall}} = \frac{16\pi\nu^2}{c^3}. \quad (34)$$

Durch Multiplikation dieser Gleichung mit (33) findet man die

$$\frac{\text{Energie}}{\text{Volumen} \cdot \text{Frequenzintervall}} = (33) \cdot (34) = \frac{8\pi h\nu^3/c^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \quad (35)$$

³ Eine Herleitung findet man zum Beispiel in [16], Gleichung (11).

des Elektromagnetischen Feldes im thermodynamischen Gleichgewicht, was mit Plancks Strahlungsformel (25) identisch ist.

Beim Vortrag am 14. Dezember mag es einige ratlose Fragen der Zuhörer zur Formel (27) für die relative Wahrscheinlichkeit des Zustands gegeben haben, denn in dem Artikel [17], den Planck drei Wochen später bei den Annalen zur Publikation einreicht, ist er geringfügig ausführlicher. Dort erklärt er zusätzlich, dass

$$m = \{n_1, n_2, \dots, n_N\} \quad (36)$$

eine Komplexion ist, bei der der Oszillator Nummer j die Energie $n_j \cdot h\nu$ hat, und dass zwei Komplexionen als unterschiedlich zu betrachten sind, wenn sie sich in mindestens einer Zahl n_j unterscheiden.

Damit ist klar, dass es bei der Definition und Abzählung der Mikrozustände keinen Unterschied zwischen Planck und Boltzmann gibt. Dagegen ist Plancks Definition des Makrozustands nicht sinnvoll. Boltzmann hatte Zustände der Art

$$M \stackrel{(1)}{=} \{w_0, w_1, \dots, w_P\} \quad (37)$$

betrachtet, deren relative Wahrscheinlichkeit

$$\mathbf{p} \stackrel{(13)}{=} \frac{N!}{w_0! \cdot w_1! \cdot \dots \cdot w_P!} \quad (38)$$

ist. Wenn nun Planck die relative Wahrscheinlichkeit des Gleichgewichtszustands in seinem Modell mit

$$\mathbf{p} \stackrel{(27)}{=} \frac{(N + P - 1)!}{(N - 1)! P!} \quad (39)$$

angibt, dann bedeutet das implizit, dass sämtliche Mikrozustände ausnahmslos einem einzigen Makrozustand zugeordnet werden.

Denn in seiner Wahrscheinlichkeitsfunktion tauchen nur noch die Summen

$$N = \sum_j w_j \qquad P = \sum_j w_j \cdot j \qquad (40)$$

der Variablen w_j auf, aber nicht mehr die w_j selbst. Damit läuft Boltzmanns Konzept der Entropie ins Leere. Wie soll man unter den Makrozuständen den mit der größten Entropie als den wahrscheinlichsten auswählen, wenn es überhaupt nur einen einzigen Makrozustand gibt? Hier kommt die Unstimmigkeit von Plancks Modell wieder zum Vorschein, die wir bereits im Anschluss an Gleichung (31) bemängelt haben. Dort war die Ableitung der Entropie S nach der mittleren Oszillatorenergie U nur deshalb verschieden von Null, weil Planck sein Modell verbog und die Konstanten N und/oder P kurzerhand zu Variablen machte. Wie es möglich war, dass er von seinem allzu vergrößerten Makrozustand dennoch zur richtigen Strahlungsformel gelangte, wollen wir jetzt analysieren.

Dazu behalten wir Plancks Modell des Schwarzen Strahlers einschließlich der Mikrozustände (36) unverändert bei, definieren aber Zustände in der gleichen Weise wie Boltzmann: Im System der N Oszillatoren, deren Eigenfrequenz ν ist, sind w_j Oszillatoren mit j Quanten der Energie $h\nu$ angeregt. Die Gesamtenergie aller

$$N = \sum_j w_j \qquad (41)$$

Oszillatoren ist

$$E = P \cdot h\nu = \sum_j w_j \cdot j h\nu . \qquad (42)$$

Als Wahrscheinlichkeitsfunktion dieses Systems postulieren wir

$$\mathbf{p} = \prod_{j=0}^P \frac{(w_j + g_j - 1)!}{w_j! (g_j - 1)!} . \qquad (43)$$

Dies ist die Wahrscheinlichkeitsfunktion der Bose-Einstein-Statistik in der Form, die sie durch die Quantenmechanik seit 1926 erhalten hat. w_j ist die Anzahl der Oszillatoren, die mit der Energie $jh\nu$ schwingen. g_j ist die Anzahl der Zustände mit unterschiedlichen Quantenzahlen, die die gleiche Energie $jh\nu$ haben. g_j wird als Entartung des Zustands mit der Energie $jh\nu$ bezeichnet. Von Quantenzahlen konnte Planck im Jahr 1900 selbstverständlich nichts ahnen, wir wollen (43) aber seinen Formeln gegenüberstellen um zu erkennen, wieso er trotz seiner verunglückten Zustandsdefinition zur richtigen Strahlungsformel gelangen konnte.

Im Gleichgewichtszustand, in dem \mathfrak{P} maximal ist, muss bei kleinen Variationen von w_j

$$0 = \delta \ln \mathfrak{P} \quad (44a)$$

gelten. Als Nebenbedingungen sind die Erhaltung der Zahl der Oszillatoren und die Erhaltung der Energie zu beachten:

$$0 = \delta N = \delta \sum_j w_j \quad (44b)$$

$$0 = \delta P \cdot h\nu = \delta \sum_j w_j \cdot jh\nu \quad (44c)$$

Multiplikation von (44a) mit -1 , Multiplikation von (44b) mit α , Multiplikation von (44c) mit β , und Addition der drei Gleichungen ergibt mithilfe der Stirling'schen Näherung (der winzige Summand -1 wurde gestrichen)

$$0 = \sum_j \delta \left(- (w_j + g_j) \ln(w_j + g_j) + (w_j + g_j) \right. \\ \left. + w_j \ln w_j - w_j + g_j \ln g_j - g_j + \alpha w_j + \beta w_j \cdot jh\nu \right)$$

$$\begin{aligned}
0 &= \sum_j \delta w_j \left(-\ln(w_j + g_j) - (w_j + g_j) \frac{1}{w_j + g_j} + 1 \right. \\
&\quad \left. + \ln w_j + w_j \frac{1}{w_j} - 1 + \alpha + \beta j h \nu \right) \\
&= \sum_j \delta w_j \left(-\ln \left(\frac{w_j + g_j}{w_j} \right) + \alpha + \beta j h \nu \right). \tag{45}
\end{aligned}$$

Weil dies für beliebige δw_j gelten muss, ist

$$\frac{w_j + g_j}{w_j} = \exp\{\alpha + \beta j h \nu\}. \tag{46}$$

Wieder definiert man zwecks Konsistenz mit der Thermodynamik $kT = 1/\beta$, und erhält die Bose-Einstein-Verteilung

$$w_j = \frac{g_j}{\exp\{\alpha + \frac{j h \nu}{kT}\} - 1}. \tag{47}$$

Wir multiplizieren diese Verteilung mit dem Faktor $h\nu/g_j$

$$\frac{w_j}{g_j} h \nu = \frac{h \nu}{\exp\{+\alpha + \frac{j h \nu}{kT}\} - 1}, \tag{48}$$

und vergleichen sie mit Plancks Formel

$$\frac{P}{N} h \nu = U \stackrel{(32)}{=} \frac{h \nu}{\exp\{\frac{h \nu}{kT}\} - 1} \tag{49}$$

für die mittlere Energie eines Oszillators im thermodynamischen Gleichgewicht.

Zunächst fällt auf, dass (48) im Exponenten den Faktor α enthält, der aufgrund der Erhaltung der Zahl der Oszillatoren dort auftaucht. In Plancks experimentell überprüfter und bestätigter Formel ist $\alpha = 0$. Also tut Planck de facto etwas anderes, als er glaubt. Er

arbeitet mit einem Modell, in dem tatsächlich kein Erhaltungssatz für die Zahl der Oszillatoren gilt. Man muss also in Formel (47) $\alpha = 0$ setzen. Plancks erratene Formel hat die glückliche Eigenschaft, dass sie implizit das gleiche bewirkt. Es gibt keinen Erhaltungssatz für die Anzahl der Photonen. Und nur das Photonenfeld wird gemessen. Bei keinem der Experimente, auf die Plancks Theorie sich stützt, wurde kontrolliert wie viele Oszillatoren sich in den Ofenwänden befinden, und ob ihre Anzahl konstant ist.

Zweitens fällt auf, dass im Exponenten von (49) die Energie $h\nu$ ist. Die Wände des Ofens emittieren oder absorbieren also Energiepakete der Größe $1 \cdot h\nu$. Mehr-Photonen-Anregungen spielen keine Rolle. Die Wahrscheinlichkeitsfunktion, die Planck vermutlich durch Rückwärtsrechnen aus der Strahlungsgleichung gewonnen hat, ist demnach mit

$$p \stackrel{(43)}{=} \frac{(w_1 + g_1 - 1)!}{w_1!(g_1 - 1)!} \quad \text{mit } N = g_1, P = w_1 \quad (50)$$

zu identifizieren. Zu genau der gleichen Einschätzung kam auch Einstein, der 1906 Plancks Oszillator-Modell analysierte [4]. Dabei stellte er fest, dass in Plancks Modell die durchschnittliche Energie eines Resonators viel kleiner ist als das Energiequantum $h\nu$. Einsteins Schlussfolgerung: „Es kommt also überhaupt nur wenigen Resonatoren ein von Null verschiedener Wert der Energie zu.“

Fortschritte 1905-1925

Man übertreibt wohl nicht mit der Feststellung, dass in den Jahren von 1905 bis 1925 von Einstein mehr Beiträge zur Weiterentwicklung der Bose-Einstein-Statistik geleistet wurden, als von allen anderen Forschern zusammengenommen. Aus den verschiedensten Blickwinkeln analysierte er die Theorie, lotete ihre Anwendbarkeit auf die unterschiedlichsten Phänomene aus, und entdeckte

immer wieder neue Zusammenhänge. Schon Einsteins Arbeit [3] zur Lichtquantenhypothese aus dem Jahr 1905 muss in diesem Zusammenhang erwähnt werden. Zwar enthält sie keinerlei statistische Überlegungen, gewann aber grundlegende Bedeutung für die Untersuchungen des Planckschen Strahlungsgesetzes.

Die Antwort auf die Frage, wieso wir die Verteilung

$$w_j \stackrel{(24)}{=} \frac{N}{Z} \exp \left\{ - \frac{j\varepsilon}{kT} \right\} \quad (51)$$

mit $Z = \sum_{j=0}^P \exp \left\{ - \frac{j\varepsilon}{kT} \right\} = \text{Zustandssumme}$,

die sich für Boltzmanns Kügelchen-Gas von 1877 ergab, als Bose-Einstein-Verteilung klassifiziert haben, obwohl sie vordergründig wie eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung aussieht, findet sich in einer Arbeit Einsteins, die 1907 veröffentlicht wurde [5]. In dieser Arbeit versuchte Einstein zunächst, die durchschnittliche Energie U eines Planckschen Oszillators mit einer Kontinuumstheorie zu berechnen. Sein Ergebnis war

$$U = \frac{\int_0^{\infty} E \exp \left\{ - \frac{E}{kT} \right\} dE}{\int_0^{\infty} \exp \left\{ - \frac{E}{kT} \right\} dE} . \quad (52)$$

Er stellte fest, dass dies Integral unweigerlich zur Rayleigh'schen, aber nicht zur Planck'schen Strahlungsformel führt. Daraufhin probierte er die Annahme aus, dass der Energieparameter E überall Null ist, mit Ausnahme der infinitesimalen Umgebungen der Werte $j \cdot \varepsilon$ mit $j = 0, 1, 2, 3, \dots$. Dadurch entstehen aus den Integralen

die Summen

$$U = \frac{\sum_{j=0}^{\infty} j\varepsilon \exp\left\{-\frac{j\varepsilon}{kT}\right\}}{\sum_{r=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{r\varepsilon}{kT}\right\}}. \quad (53)$$

Man beachte, dass hier der Mittelwert der Energie mit der gleichen Verteilung berechnet wird, wie sie sich auch aus Boltzmanns Kugeln-Modell ergibt, siehe (51). Denn bei großem P ist es egal, ob man bis P oder bis ∞ summiert. Und Boltzmanns Faktor N wird gekürzt, weil hier die mittlere Energie pro Oszillator berechnet wird, nicht der mittlere Energieinhalt aller N Oszillatoren. Einstein erkannte, dass sich die Zustandssumme im Nenner mithilfe der Formel

$$\sum_{j=0}^{\infty} A^j = \frac{1}{1-A} \quad \text{falls } |A| < 1 \quad (54)$$

für die unendliche geometrische Reihe umformen lässt:

$$\sum_{r=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{r\varepsilon}{kT}\right\} = \frac{1}{1 - \exp\left\{-\frac{\varepsilon}{kT}\right\}} \quad (55)$$

Wegen $\varepsilon/kT > 0$ ist die Voraussetzung $|\exp\{-\frac{\varepsilon}{kT}\}| < 1$ immer erfüllt. Die Summe im Zähler von (53) wird mit $kT = 1/\beta$ folgendermaßen berechnet:

$$\begin{aligned} \sum_{j=0}^{\infty} j\varepsilon \exp\{-j\varepsilon\beta\} &= -\frac{d}{d\beta} \left(\sum_{j=0}^{\infty} \exp\{-\varepsilon j\beta\} \right) \\ \stackrel{(55)}{=} -\frac{d}{d\beta} \left(\frac{1}{1 - \exp\{-\varepsilon\beta\}} \right) &= \frac{\varepsilon \exp\{-\varepsilon\beta\}}{(1 - \exp\{-\varepsilon\beta\})^2} \end{aligned} \quad (56)$$

Damit ist

$$\begin{aligned}
 U &\stackrel{(53)}{=} \left(1 - \exp\left\{-\frac{\varepsilon}{kT}\right\}\right) \cdot \frac{\varepsilon \exp\left\{-\frac{\varepsilon}{kT}\right\}}{\left(1 - \exp\left\{-\frac{\varepsilon}{kT}\right\}\right)^2} \\
 &= \frac{\varepsilon}{\exp\left\{\frac{\varepsilon}{kT}\right\} - 1}, \tag{57}
 \end{aligned}$$

was im Fall $\varepsilon = h\nu$ mit Plancks Formel (32) identisch ist.

Einstein hat hier einen einigermaßen verblüffenden Weg zur Bose-Einstein-Verteilung gefunden, der in manchen Fällen, aber nicht immer gangbar ist. Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung entartet in die Bose-Einstein-Verteilung, wenn

- * erstens die Energie des Systems quantisiert ist,
- * zweitens alle Energiequanten gleich groß sind, denn nur dann kann die geometrische Reihe berechnet werden wie von Einstein durchgeführt,
- * drittens die Energiequanten tatsächlich als Quanten und nicht als Dinge betrachtet werden, so dass die Komplexionen eines Zustands gemäß Tabelle 1, aber nicht gemäß Tabelle 2 abgezählt werden.

Boltzmann betrachtete die Quantisierung seines Kugelchen-Gases als lediglich „mathematische Fiktion“. Weil 1877 keine Phänomene bekannt waren, zu deren Beschreibung eine andere als die Maxwell-Boltzmann-Statistik erforderlich war, hatte er keinen Anlass seine Berechnungen über (51) hinaus zu treiben. Anders war es bei Planck. Er hätte Einsteins Berechnung vorwegnehmen können, wenn ihm nicht vorzeitig der Hammer aus der Hand gefallen wäre. Weil er zu schnell auf den Trick mit dem Super-Makrozustand auswich, verfehlte er Einsteins eleganteren und korrekteren Weg um Haaresbreite.

Einsteins Berechnungsverfahren blieb trotz der aufgezählten Einschränkungen fast zwei Jahrzehnte lang die einzig bekannte

Methode zur Herleitung der Bose-Einstein-Verteilung. Planck demonstrierte diese Art der Herleitung seiner Strahlungsformel 1911 auf der Solvay-Konferenz in Brüssel [18], und noch 1924 wurde sie von Bose und von Einstein selbst verwendet. Erst in einer Abhandlung [9] Einsteins aus dem Jahr 1925 findet sich zum ersten Mal die allgemeinere, von den aufgezählten Beschränkungen freie Formulierung (43) der Wahrscheinlichkeitsfunktion bosonischer Systeme.

Neben dem Verfahren für die Herleitung der Bose-Einstein-Verteilung enthält Einsteins Aufsatz [5] die Anwendung von (57) zur Berechnung der spezifischen Wärme von Festkörpern. Die Atomtheorie des 19. Jahrhunderts nahm an, dass die Wärme von Festkörpern der makroskopische Ausdruck der Schwingungsenergie atomarer Gebilde sei, deren Freiheitsgrade im thermodynamischen Gleichgewicht mit jeweils der Energie $\frac{1}{2}kT$ angeregt seien. Da die atomaren Oszillatoren in drei Raumrichtungen schwingen können, und kinetische und potentielle Energie als je ein Freiheitsgrad zu zählen sind, haben die atomaren Oszillatoren 6 Freiheitsgrade. Die Wärmekapazität eines Festkörpers sollte demnach mit der Avogadro-Konstante N_A

$$c_v = \frac{N_A}{\text{mol}} \cdot \frac{d}{dT} \left(\frac{6}{2} kT \right) = \frac{3kN_A}{\text{mol}} \quad (58)$$

betragen und von der Temperatur unabhängig sein. Dieses 1819 von Dulong und Petit aufgestellte Gesetz trifft für viele Materialien bei Raumtemperatur in guter Näherung zu, versagt aber bei tiefen Temperaturen. Denn experimentell gilt

$$c_v \rightarrow 0 \text{ für } T \rightarrow 0 . \quad (59)$$

Einstein argumentierte: Wenn man die Träger der Wärme in festen Körpern als periodisch schwingende Gebilde ansieht, deren Frequenz von ihrer Schwingungsenergie unabhängig ist, dann muss

man nach der Planckschen Theorie der Strahlung die Energie dieser Oszillatoren als

$$U \stackrel{(57)}{=} \frac{3N_A}{\text{mol}} \frac{h\nu}{\exp\left\{\frac{h\nu}{kT}\right\} - 1} \quad (60)$$

annehmen, woraus als spezifische Wärme pro Mol folgt:

$$c_v = \frac{dU}{dT} = \frac{3kN_A}{\text{mol}} \frac{\exp\left\{\frac{h\nu}{kT}\right\} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2}{\left(\exp\left\{\frac{h\nu}{kT}\right\} - 1\right)^2} \quad (61)$$

Einstein verbesserte dies Ergebnis noch durch detaillierte Annahmen über die atomare Zusammensetzung verschiedener Festkörper und konnte durch Vergleich mit tabellierten Werten der spezifischen Wärme verschiedener Materialien demonstrieren, dass die neuen Formeln auch bei tiefen Temperaturen recht gut mit den Messdaten übereinstimmen. Dies war nach Plancks Strahlungsgesetz die zweite bedeutende Anwendung der Bose-Einstein-Statistik.

Einsteins Versuch, in einer gemeinsam mit Otto Stern veröffentlichten Arbeit [6] die spezifische Wärme von gasförmigem Wasserstoff in gleicher Weise zu berechnen verlief weniger erfolgreich. Das dürfte hauptsächlich daran gelegen haben, dass die Autoren versuchten, die Rotationsenergie der Wasserstoffmoleküle mit der Formel für harmonische Oszillatoren zu beschreiben. Bekanntlich haben Rotationspektren eine wesentlich andere Struktur als die Schwingungsspektren harmonischer Oszillatoren.

Einen nochmals ganz neuartigen Zugang zum Planckschen Strahlungsgesetz entwickelte Einstein in einer Abhandlung [7] aus dem Jahr 1916. Aus der Analyse des Gleichgewichts von Absorption und Emission im Schwarzen Strahler zog er die Schlussfolgerung, dass es neben spontaner Emission auch stimulierte Emission geben muss, und dass der Koeffizient für stimulierte Emission gleich groß

sein muss wie der Koeffizient für Absorption. In den MITTEILUNGEN [16] kann man eine detailliertere Diskussion dieser wichtigen Arbeit finden.

Im Anschluss an Gleichung (31) haben wir bereits darauf hingewiesen, dass Planck sich von den Voraussetzungen seines Modells, nämlich konstanten Werten von N und P , lösen musste, damit er aus seiner Wahrscheinlichkeitsfunktion (27) die Strahlungsgleichung ableiten konnte. Es entging seiner Aufmerksamkeit anscheinend nicht, dass es hier eine Inkonsistenz gab, denn er suchte schon Anfang 1901 nach Möglichkeiten, sein Modell in geeigneter Weise abzuändern. Eine seiner Ideen bestand darin, die Quanten nicht auf Oszillatoren, sondern auf Zellen des Phasenraums zu verteilen.

Der Mikrozustand eines Boltzmann'schen Kügelchen-Gases kann durch die Angabe der drei Ortskoordinaten und der drei Impulskoordinaten jedes einzelnen Kügelchens eindeutig bestimmt werden. Die Kombination von Ortsraum und Impulsraum bildet den sechsdimensionalen Phasenraum, der die Dimension $\text{Ort} \cdot \text{Impuls} = \text{Wirkung}$ hat. Weil auch Plancks neu entdeckte Naturkonstante die Dimension Wirkung hat überrascht es nicht, dass Planck die Quantisierung des Phasenraums vorschlug. Er tat das in einer Arbeit [19], die im unmittelbaren Anschluss an seine Publikation über das Modell des Schwarzen Strahlers in den Annalen abgedruckt wurde. Darin schreibt er:

„Man denke sich [den Phasenraum] in lauter gleiche kleine Teile zerlegt [die Planck als Elementargebiete bezeichnet]; dann ist der Zustand des Gases charakterisiert durch die Angabe der Zahl der Atome, welche auf jedes der vorhandenen Elementargebiete entfallen. Nennt man eine specielle Verteilung, bei welcher jedem einzelnen Atome ein ganz bestimmtes Elementargebiet zugeordnet ist, eine „Complexion“, so umfasst der [...] Zustand des Gases im allgemeinen eine sehr grosse, aber bestimmt angebbare Anzahl \mathfrak{P} von verschiedenen Complexionen.“ In den folgenden Jahren

wiederholte Planck den Vorschlag der Quantisierung des Phasenraums mehrfach, beispielsweise auf der Solvay-Konferenz 1911 in Brüssel [18].

Ob Bose diesen Vorschlag Plancks kannte, als er 1924 genau nach Plancks Rezept den Phasenraum quantisierte, ist ungewiss. Bis in die Mitte des 20. Jahrhunderts publizierten die meisten Physiker ihre Forschungsergebnisse in der eigenen Landessprache, was zu einer enormen Menge sinnloser Mehrfacharbeit führte. Immerhin spricht Bose in seinem Artikel [10] von der „statistischen Mechanik (wie sie durch Planck den Bedürfnissen der Quantentheorie angepaßt worden ist)“, was darauf hindeutet, dass er Plancks Vorschlag gekannt haben könnte.

Bose nahm Einsteins Lichtquantenhypothese ernst. Deshalb wollte er die Freiheitsgrade des elektromagnetischen Feldes nicht klassisch berechnen, wie Planck es getan hatte. Stattdessen ging er von der Vorstellung eines vollständig quantisierten Strahlungsfeldes aus, und berechnete den jedem Quant zur Verfügung stehenden Phasenraum. Diesen Phasenraum unterteilte er in Zellen der Größe h^3 , und fand als Anzahl der

$$\frac{\text{Phasenraum-Zellen}}{\text{Volumen} \cdot \text{Frequenzintervall}} = N = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} = \frac{1}{2} \cdot (34) . \quad (62)$$

Das unterscheidet sich von der klassisch berechneten Anzahl der Freiheitsgrade (34) durch den Faktor 1/2. Kompensiert wird dieser Faktor dadurch, dass bei der klassischen Rechnung elektrisches und magnetisches Feld als je ein Freiheitsgrad gezählt werden, während Boses Lichtquanten nicht in elektrischen und magnetischen Anteil zerlegt werden. Insofern besteht zwischen Plancks und Boses Ergebnissen völlige Übereinstimmung. Bose betont, dass $N = (62)$ „als die Zahl der möglichen Anordnungen eines Quants in dem gegebenen Volumen angesehen werden muss.“ Nachdem Bose (62) hergeleitet hat, fährt er fort:

„Nun ist es einfach, die thermodynamische Wahrscheinlichkeit eines (makroskopisch definierten) Zustandes zu berechnen. Es sei P die Zahl der zum Frequenzbereich $d\nu$ gehörigen Quanten. Auf wie viele Arten können diese auf die zu $d\nu$ gehörigen Zellen verteilt werden? Sei w_0 die Zahl der vakanten Zellen, w_1 die Zahl derer, die ein Quant enthalten, w_2 die Zahl der Zellen, die zwei Quanten enthalten und so fort. Die Zahl der möglichen Verteilungen ist dann

$$\frac{N!}{w_0! w_1! w_2! \dots}, \quad \text{wobei } N = (62), \quad (63)$$

und wobei

$$P = 0 \cdot w_0 + 1 \cdot w_1 + 2 \cdot w_2 + \dots \quad (64)$$

die Zahl der zu $d\nu$ gehörigen Quanten ist.

[...] Mit Rücksicht darauf, daß wir die w_j als große Zahlen betrachten können, haben wir

$$\ln \mathfrak{P} = N \ln N - \sum_j w_j \ln w_j, \quad (65)$$

wobei

$$N = \sum_j w_j. \quad (66)$$

Dieser Ausdruck soll ein Maximum sein unter der Nebenbedingung

$$[\dots] \quad ; \quad P = \sum_j j w_j. \quad \text{“} \quad (67)$$

Die Auslassungszeichen [...] im Zitat resultieren daraus, dass Bose die Untersuchung gleichzeitig für alle im Schwarzen Strahler vorhandenen abzählbar unendlich vielen Frequenzen ν durchführt.

Das ist aber nur überflüssige Schreiarbeit. Die Untersysteme mit verschiedenen Frequenzen sind und bleiben bei allen Berechnungen strikt getrennt, so dass es genügt wenn man das System bei nur einer Frequenz untersucht. Das ist bei Bose nicht anders als bei Planck.

Man beachte, dass Bose zur Verteilung der als Quanten betrachteten Lichtquanten auf die nummerierten Zellen des Phasenraums die gleiche Wahrscheinlichkeitsfunktion (63) benutzt wie Boltzmann in (13) zur Verteilung der als Quanten betrachteten Energiequanten auf die nummerierten Kügelchen seines Gasmodells, und wie Planck 1911 in Brüssel [18] bei der Verteilung der als Quanten betrachteten Energiequanten auf die nummerierten Oszillatoren seines Modells des Schwarzen Strahlers.

Durch Variation der Parameter w_j ermittelt Bose in gewohnter Weise die Gleichgewichtsverteilung des Systems, die natürlich die Form (24) hat. Daraus leitet er die mittlere Energie pro Phasenraumzelle, und Plancks Strahlungsformel, in genau der gleichen Weise ab, wie es von Einstein 1907 [5] vorgemacht und von uns in den Gleichungen (53)ff beschrieben wurde.

„Boses Ableitung der Planckschen Formel bedeutet nach meiner Meinung einen wichtigen Fortschritt. Die hier benutzte Methode liefert auch die Quantentheorie des idealen Gases, wie ich an anderer Stelle ausführen will.“ Diese Worte setzte Einstein, der Boses Arbeit übersetzt und für ihre Veröffentlichung gesorgt hatte, unter Boses Artikel. Man muss Einsteins Freundlichkeit respektieren, denn Boses Arbeit enthält nichts, was nicht schon Jahre zuvor von anderen Forschern (einschließlich Einstein selbst) gesagt und geschrieben wurde. Immerhin hatte Boses Auftauchen die positive Wirkung, dass Einstein sich jetzt endlich dazu aufraffte, die Theorie des idealen Gases zu Papier zu bringen und zu veröffentlichen.

In der Sitzung der Preußischen Akademie der Wissenschaften am 10. Juli 1924, genau 8 Tage nachdem er Boses Artikel bei der

Zeitschrift für Physik zur Veröffentlichung eingereicht hatte, trug Einstein den ersten Teil seiner Theorie des einatomigen idealen Gases vor [8]. Der Vortrag des zweiten Teils fand am 8. Januar 1925 statt [9].

Der erste Teil der Abhandlung enthält keine Überraschungen. Quantisierung des Phasenraums wie von Bose ausgeführt, Definition von Zuständen, Mikrozuständen, und Entropie genau wie es Boltzmann beim Kugelchen-Gas gemacht hat, Berechnung der Gleichgewichtsverteilung nach Einsteins eigener Methode von 1907, siehe Gleichung (53)ff.

Viel interessanter und aufschlussreicher ist der zweite Teil, der zugleich der letzte in der langen Reihe der bedeutenden Beiträge ist, die Einstein zur Theorie und Anwendung der Bose-Einstein-Statistik beigesteuert hat. In diesem Teil der Abhandlung kommt seine Motivation deutlicher zum Ausdruck als im ersten Teil. Einstein war zu jener Zeit tief beeindruckt von de Broglies Vision eines Dualismus von Welle und Teilchen, bei dem durch die Relation

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (68)$$

jedem Teilchen mit Impuls p eine Welle mit Wellenlänge λ zugeordnet wird, und umgekehrt. Bose hatte die seit mehr als einem Jahrhundert als Wellenfeld betrachtete elektromagnetische Strahlung als ein aus Quanten (nicht Dingen) bestehendes Gas beschrieben. Einstein war fasziniert davon, dass man Boses Formeln fast unverändert auch zur Beschreibung des idealen Gases verwenden konnte, wenn seine Konstituenten als Quanten (nicht Dinge) betrachtet wurden. Dazu bemerkte er:

„Das Interesse dieser Theorie liegt darin, daß sie auf die Hypothese einer weitgehenden formalen Verwandtschaft zwischen Strahlung und Gas gegründet ist. Nach dieser Theorie weicht das entartete Gas von dem Gas der mechanischen Statistik in analoger Weise ab

wie die Strahlung gemäß dem Planckschen Gesetze von der Strahlung gemäß dem Wienschen Gesetze. Wenn die Bosesche Ableitung der Planckschen Strahlungsformel ernst genommen wird, so wird man auch an dieser Theorie des idealen Gases nicht vorbeigehen dürfen; denn wenn es gerechtfertigt ist, die Strahlung als Quantengas aufzufassen, so muss die Analogie zwischen Quantengas und Molekülgas eine vollständige sein.“

Unter den Anwendungen der Theorie, die in diesem Teil der Abhandlung beschrieben werden, ist besonders die Vorhersage der Bose-Einstein-Kondensation hervorzuheben. Dies Phänomen findet in jüngerer Zeit große Aufmerksamkeit, seit es 1995 gelang, die Bose-Einstein-Kondensation unter Laborbedingungen herbeizuführen und zu untersuchen. Einstein schreibt dazu: „Was geschieht nun aber, wenn ich bei dieser Temperatur [...] die Dichte der Substanz noch mehr wachsen lasse? Ich behaupte, daß in diesem Falle eine mit der Gesamtdichte stets wachsende Zahl von Molekülen in den 1. Quantenzustand (Zustand ohne kinetische Energie) übergeht, während die übrigen Moleküle sich gemäß dem Parameterwert $\lambda = 1$ verteilen. Die Behauptung geht also dahin, daß etwas Ähnliches eintritt wie beim isothermen Komprimieren eines Dampfes über das Sättigungsvolumen. Es tritt eine Scheidung ein; ein Teil »kondensiert«, der Rest bleibt ein »gesättigtes ideales Gas« “. .

Auch für das Thema dieses Aufsatzes, die Entdeckung der Bose-Einstein-Statistik, ist der zweite Teil von Einsteins Abhandlung von besonderem Interesse. Denn Einstein widmet einen Absatz ganz der Diskussion der verwendeten statistischen Methodik. Er betrachtet einen Zustands, in dem es z_ν Phasenraum-Zellen gibt, denen n_ν Teilchen mit Energie im Intervall $(h\nu, h(\nu + d\nu))$ zugeordnet sind. Die Anzahl der Komplexionen dieses Zustands gibt er mit

$$\mathfrak{p} = \frac{(n_\nu + z_\nu - 1)!}{n_\nu! (z_\nu - 1)!} \quad (69)$$

an, worin wir die Anzahl (10) der Möglichkeiten, n_ν Quanten auf z_ν nummerierte Objekte zu verteilen, wiedererkennen. Einstein bezeichnet dies als Berechnung „nach Bose“, aber in Boses Arbeit findet sich nicht der geringste Hinweis auf diese Formel. Bose hat, genau wie Einstein selbst, ausschließlich mit Einsteins Methode (53)ff aus dem Jahr 1907 gerechnet. Immerhin ist es bemerkenswert, dass diese zentrale Formel der Bose-Einstein-Statistik hier zum ersten Mal auftaucht. Zwar hatte Planck schon im Dezember 1900 die gleiche Formel (27) für die Anzahl der Komplexionen eines aus N Oszillatoren und P Quanten bestehenden Systems angegeben; sie war in jener Form aber streng genommen unbrauchbar, weil N und P Konstanten waren, so dass der wirkliche Sinn der Formel verdeckt blieb.

Quantenmechanik

Aus dem Blickwinkel der 1925 entdeckten Quantenmechanik konnte die Bose-Einstein-Statistik in der Form, wie sie alle Beteiligten – von Boltzmann 1877 über Planck 1900 bis Einstein 1925 – verstanden und angewendet hatten, keinen Bestand haben. Denn bis dahin beruhte die Statistik auf der Hypothese, dass beispielsweise jedes einzelne nummerierte Kügelchen in Boltzmanns Gas zu jeder Zeit mit einer wohldefinierten Anzahl von Energiequanten angeregt ist, oder dass jeder einzelnen nummerierten Phasenraum-Zelle in Boses Modell zu jeder Zeit eine wohldefinierte Anzahl von Photonen zugeordnet ist.

Die ideale und vollkommene Beschreibung eines Systems bestände nach dieser Auffassung darin, zu jedem Zeitpunkt die Energie jedes einzelnen Kügelchens, oder die Photonenzahl jeder einzelnen Phasenraumzelle genau zu dokumentieren. Man beschränkt sich nur deshalb auf die Feststellung eines als Zustand bezeichneten größeren Bildes, weil erstens der Experimentator nicht über hin-

reichend feine Messinstrumente verfügt, um den exakten Zustand einzelner Kügelchen festzustellen, weil zweitens das Laborbuch des Experimentators nicht genügend Seiten hat, auf denen die Daten von beispielsweise 10^{20} Kügelchen notiert werden könnten, und weil drittens die meisten Details den Experimentator auch gar nicht interessieren.

Der in seinen Details unbekannte Mikrozustand wird als der wahre Zustand des Systems betrachtet, und man nimmt an, dass zu einem bestimmten Zeitpunkt einer und nur einer von allen Mikrozuständen, die dem System zugänglich sind, tatsächlich realisiert ist. Jeder Mikrozustand kommt mit gleicher Wahrscheinlichkeit vor. Der Experimentator wirft aufgrund seiner vergrößerten Betrachtungsweise viele unterschiedliche Mikrozustände in einen Topf und betrachtet sie als immer gleichen Zustand. Je größer die Anzahl der in Wahrheit unterschiedlichen Mikrozustände ist, die der Experimentator aufgrund mangelnder Detailkenntnis als gleichen Zustand M betrachtet, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass er bei einer Messung gerade diesen Zustand M beobachtet.

Beim Doppelspaltexperiment mit Photonen besteht der Zustand aus einer Photonenquelle, einem Photonendetektor, und zwischen beiden einem Schirm mit zwei Spalten. Diesem Zustand unterlegen die klassischen Modelle Mikrozustände, die das hypothetische, unbeobachtete Mikrogesehen beschreiben. Wenn sich nur ein einziges Photon in der Apparatur befindet, so ist es in Boses Modell zu jeder Zeit eindeutig einer Phasenraumzelle der Größe h^3 zugeordnet. Der Experimentator weiß zwar nicht welcher, aber er zweifelt nicht daran dass es genau einer, aber nicht gleichzeitig zwei weit voneinander entfernten Zellen zugeordnet ist. Folglich kann sich das einzelne Photon nicht gleichzeitig durch beide Spalte bewegen. Die Interferenz, die im Experiment beobachtet wird, ist nach Boses Modell unmöglich.

Die Vorstellung von Systemparametern, die zwar nicht beob-

achtet werden und auch gar nicht beobachtet werden können, die aber trotzdem wohldefinierte Werte haben sollen, führt bei der Beschreibung von Quantenphänomenen mit trauriger Regelmäßigkeit zu Inkonsistenzen und Widersprüchen. Deshalb wurden hypothetische Mikrozustände aus der Quantentheorie verbannt, und das Konzept der Bose-Einstein-Statistik musste grundlegend neu formuliert werden. In zwei frühen Arbeiten von Heisenberg [11] und Dirac [12] aus dem Jahr 1926 wurden die Grundlagen gelegt für eine neue Art der theoretischen Behandlung von Systemen, die aus mehreren (möglicherweise sogar sehr vielen) gleichartigen Subsystemen zusammengefügt wurden.

Wir betrachten P gleichartige Teilchen, beispielsweise P gleichartige Moleküle oder P Photonen, die durch die Zustandsfunktionen $\psi_1(a)$, $\psi_2(b)$, \dots , $\psi_P(r)$ beschrieben werden. Die a, b, c, \dots repräsentieren sämtliche dynamischen Variablen und Quantenzahlen der Teilchen Nummer $1, 2, \dots, P$. Die Nummerierung ist nur sinnvoll, solange die Teilchen voneinander getrennt sind und anhand ihres Aufenthaltsorts identifiziert werden können. Fügt man die Teilchen zu einem System zusammen, so kann man $\psi(a_1, b_2, \dots, r_P)$ als ersten Ansatz für die Zustandsfunktion des Systems schreiben. Weil die Schrödingergleichung symmetrisch unter Vertauschungen der einzelnen Teilchen ist, sind die Zustandsfunktionen $\psi(a_{\alpha(1)}, b_{\alpha(2)}, \dots, r_{\alpha(P)})$ mit beliebigen Permutationen α der Teilchen ebenfalls Lösungen der Schrödingergleichung. Weil die Schrödingergleichung außerdem auch linear ist, sind sämtliche möglichen Linearkombinationen

$$\psi = \sum_{\alpha} A_{\alpha} \psi(a_{\alpha(1)}, b_{\alpha(2)}, \dots, r_{\alpha(P)}) \quad (70)$$

mit beliebigen Amplituden A_{α} ebenfalls Lösungen der Schrödingergleichung. Erst damit ist eine angemessene Zustandsfunktion des Quantensystems erreicht. Man kann nicht mehr sagen, dass sich das

Teilchen Nummer 1 die Parameter a hat und das Teilchen Nummer 2 die Parameter b usw., sondern (70) beschreibt den Zustand eines Systems von P Teilchen, deren Parameter a, b, c, \dots sind.

Während die Klassische Physik die Komplexionen eines Zustands zwar abzählte und ihnen statistische Bedeutung beimaß, war sie doch überzeugt davon, dass im konkreten Einzelfall immer nur ein einziger Mikrozustand realisiert sei. Dagegen erkennt man in (70), dass in der Zustandsfunktion der Quantenmechanik alle nur denkbaren Permutationen im Zustand selbst gleichzeitig enthalten sind. Dadurch kann sie Paradoxa wie das Doppelspaltexperiment zumindest formal auflösen. Ob ein Mensch sich mit dieser formalen, jedoch ganz unanschaulichen Lösung zufrieden geben kann, hängt von seiner „Bereitschaft zur Abstraktion“ ab, wie Heisenberg zu formulieren pflegte.

Es ist eine Tatsache, die sich nicht aus der Theorie sondern nur aus der Erfahrung ergibt, dass Systeme gleichartiger Teilchen nicht sämtliche formal möglichen Zustände (70) annehmen, sondern nur solche, bei denen die Permutation zweier Teilchen lediglich das Auftreten eines Faktors ± 1 bewirkt:

$$\psi \xrightarrow{\text{Permutation zweier Teilchen}} \pm \psi \quad (71)$$

Wenn bei der Permutation zweier Teilchen der Faktor $+1$ auftritt, wird die Zustandsfunktion als symmetrisch bezeichnet. Wenn der Faktor -1 auftritt, handelt es sich um eine antisymmetrische Zustandsfunktion. Weil die Schrödingergleichung linear und invariant unter Permutationen der Teilchen ist, bleibt ein einmal (anti)symmetrischer Zustand dauerhaft (anti)symmetrisch. Teilchen mit ganzzahligem Spin (einschließlich Spin 0) werden Bosonen genannt. Erfahrungsgemäß haben Systeme gleichartiger Bosonen ausschließlich symmetrische Zustandsfunktionen. Teilchen mit halbzahligem Spin werden Fermionen genannt. Erfahrungsgemäß haben

Systeme gleichartiger Fermionen ausschließlich antisymmetrische Zustandsfunktionen.

Die Bose-Einstein-Statistik gilt nur für Bosonen. Deshalb werden wir uns im folgenden nur mit bosonischen Systemen befassen. Als einfachstes Beispiel betrachten wir ein System, das aus zwei gleichartigen Bosonen 1 und 2 zusammengesetzt ist, die nur die beiden Zustandsparameter a und b haben können. Gäbe es die Symmetrieregeln nicht, dann könnte das System die vier Zustände

$$\psi(a_1 a_2) \quad , \quad \psi(a_1 b_2) \quad , \quad \psi(b_1 a_2) \quad , \quad \psi(b_1 b_2)$$

annehmen, die jeweils mit Wahrscheinlichkeit $1/4$ auftreten würden. Mit Wahrscheinlichkeit $1/2$ wären die Parameter beider Teilchen gleich, mit Wahrscheinlichkeit $1/2$ wären die Parameter unterschiedlich. Mit der Symmetrieregeln kann das System nur die drei Zustände

$$\psi(a_1 a_2) \quad , \quad \frac{1}{2} \left(\psi(a_1 b_2) + \psi(b_1 a_2) \right) \quad , \quad \psi(b_1 b_2)$$

annehmen, die jeweils mit Wahrscheinlichkeit $1/3$ auftreten. Mit Wahrscheinlichkeit $2/3$ sind die Parameter beider Teilchen gleich, mit Wahrscheinlichkeit $1/3$ sind sie verschieden. Die Konstituenten bosonischer Systeme haben häufiger gleiche Zustandsparameter, als nach der klassischen Physik zu erwarten wäre.

Weil man demnach in einem Bosonensystem bestimmte Teilchen nicht bestimmten Zuständen zuordnen kann, sondern nur feststellen kann dass sich w_a der P Teilchen im Zustand a , w_b der P Teilchen im Zustand b befinden, usw., ist statt (70) folgende Notation für den Zustand des Systems naheliegend:

$$\psi = \psi(w_a, w_b, w_c, \dots) \tag{72}$$

Um zu ermitteln, welches die Zustandsfunktion des Systems im thermodynamischen Gleichgewicht ist, müssen wir die Zustandsparameter der Teilchen etwas differenzierter betrachten. Wir legen fest,

dass der Parameter a bedeutet, dass das Teilchen die Energie E_a hat. Ein Teilchen im Zustand b hat die Energie E_b , usw. Außerdem müssen wir aber auch die Entartung g_a, g_b, g_c, \dots dieser Zustände beachten. Beispielsweise ist in einem kugelsymmetrischen Potential die Energie eines Teilchens unabhängig von der Orientierung seines Bahndrehimpulses, was zu einer $(2l + 1)$ -fachen Entartung führt. Darüber hinaus kann die Energie auch für verschiedene Werte von l (näherungsweise) entartet sein, und/oder sie kann unabhängig von der Orientierung des Spins des Teilchens sein. Der Faktor g_j gibt die Entartung des Energieniveaus E_j an.

Wie wir in (10) ermittelt haben, gibt es

$$\frac{(w_j + g_j - 1)!}{w_j! (g_j - 1)!}$$

Möglichkeiten, w_j Quanten auf die g_j nummerierten Unterzustände des Energieniveaus E_j zu verteilen. Demnach ist die relative Wahrscheinlichkeit des Zustands (72)

$$\mathbf{p} = \prod_j \frac{(w_j + g_j - 1)!}{w_j! (g_j - 1)!}, \quad (73)$$

und das System hat nach Boltzmann in diesem Zustand die Entropie

$$S = k \ln \mathbf{p} = k \sum_j \left((w_j + g_j - 1) \ln(w_j + g_j - 1) - w_j \ln w_j - (g_j - 1) \ln(g_j - 1) \right). \quad (74)$$

In dieser Summe läuft j über die Indizes sämtlicher Energiewerte E_j , die ein einzelnes Teilchen annehmen kann. Da die Gesamtenergie E des Systems endlich und deshalb auch die Energie $E_j \leq E$ jedes einzelnen Teilchens endlich ist, hat auch j einen endlichen Maximalwert. Das System befindet sich im thermodynamischen

Gleichgewicht, wenn seine Entropie maximal ist. In diesem Zustand ist

$$0 = \delta \sum_j \left((w_j + g_j) \ln(w_j + g_j) - w_j \ln w_j - (g_j) \ln(g_j) \right), \quad (75a)$$

wobei die Nebenbedingungen

$$0 = \delta P = \delta \sum_j w_j \quad (75b)$$

$$0 = \delta E = \delta \sum_j w_j E_j \quad (75c)$$

der Erhaltung der Teilchenzahl und der Energieerhaltung zu beachten sind. Hier wurde der winzige Summand -1 unterdrückt, denn Begriffe wie thermodynamisches Gleichgewicht oder Temperatur können nur sinnvoll angewendet werden, wenn $w_j \gg 1$ und $g_j \gg 1$ gilt. Multiplikation der ersten Gleichung mit -1 , Multiplikation der zweiten Gleichung mit dem unbestimmten Multiplikator α , Multiplikation der dritten Gleichung mit dem unbestimmten Multiplikator β , und Addition der drei Gleichungen ergibt

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_j \delta \left(- (w_j + g_j) \ln(w_j + g_j) + w_j \ln w_j \right. \\ &\quad \left. + g_j \ln g_j + \alpha w_j + \beta w_j E_j \right) \\ &= \sum_j (\delta w_j) \left(- \ln(w_j + g_j) - (w_j + g_j) \frac{1}{w_j + g_j} \right. \\ &\quad \left. + \ln w_j + w_j \frac{1}{w_j} + \alpha + \beta E_j \right). \end{aligned} \quad (76)$$

Für beliebige δw_j ist diese Gleichung nur erfüllbar durch

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{w_j + g_j}{w_j}\right) &= \alpha + \beta E_j \\ \frac{w_j + g_j}{w_j} &= \exp\{\alpha + \beta E_j\} \\ w_j &= \frac{g_j}{\exp\{\alpha + \frac{E_j}{kT}\} - 1}. \end{aligned} \quad (77)$$

Im letzten Schritt wurde $kT = 1/\beta$ gesetzt, um konsistent mit der Thermodynamik zu werden. (77) ist die Gleichgewichtsverteilung der Bose-Einstein-Statistik, oft auch kurz Bose-Einstein-Verteilung genannt.

Resümee

Die durch die Quantenmechanik eingeführten Modifikationen waren die letzten wesentlichen Änderungen der Bose-Einstein-Statistik. Einerseits ist die Theorie während ihrer Entwicklung ständig abstrakter geworden: Zuerst wurden Quanten auf nummerierte Kügelchen verteilt, dann wurden Quanten auf hypothetische nummerierte Oszillatoren verteilt, dann wurden Quanten auf nummerierte Phasenraumzellen verteilt, seit 1926 werden Quanten auf die nummerierten Unterniveaus von Energieniveaus verteilt. Andererseits lässt sich ein roter Faden erkennen. Erstens wurden von Anfang an Quanten, und nicht etwa Dinge, auf nummerierte Objekte verteilt. Zweitens galt von Anfang an die Anzahl der Möglichkeiten, mit denen diese Verteilung möglich ist, als Maß für die Wahrscheinlichkeit eines Zustands. Da diese beiden Punkte der wesentliche Inhalt von Boltzmanns Abhandlung im Jahr 1877 waren kann man sagen, dass die Entwicklung der Bose-Einstein-Statistik trotz ihrer langen Dauer von fast fünf Jahrzehnten eine erstaunliche Gradlinigkeit erkennen lässt.

Literatur

- [1] Ludwig Boltzmann: *Über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung respektive den Sätzen über das Wärmegleichgewicht*. Wien. Ber. **76**, 373-435 (1877)
- [2] Max Planck: *Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspektrum*,
Verh.d.Deutsch.Phys.Ges. **2**, 237-245 (1900),
vorgetragen am 14. Dez. 1900
- [3] A. Einstein: *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*,
Annalen der Physik **17**, 132-148 (1905)
http://www.physik.uni-augsburg.de/annalen/history/einstein-papers/1905_17_132-148.pdf
- [4] A. Einstein: *Zur Theorie der Lichterzeugung und Lichtabsorption*, Annalen der Physik **20**, 199-206 (1906)
http://www.physik.uni-augsburg.de/annalen/history/einstein-papers/1906_20_199-206.pdf
- [5] A. Einstein: *Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme*,
Annalen der Physik **22**, 180-190 (1907)
http://www.physik.uni-augsburg.de/annalen/history/einstein-papers/1907_22_180-190.pdf
- [6] A. Einstein und O. Stern: *Molekulare Agitation beim absoluten Nullpunkt*, Annalen der Physik **40**, 551-60 (1913)
http://www.physik.uni-augsburg.de/annalen/history/einstein-papers/1913_40_551-560.pdf

- [7] A. Einstein : *Strahlungs-Emission und -Absorption nach der Quantentheorie*,
Verh.d.Deutsch.Phys.Ges. **18**, 318-323 (1916)
- [8] A. Einstein : *Quantentheorie des einatomigen idealen Gases*,
Erste Abhandlung: Preuß.Akad.Wiss. XXII, 26 (1924)
vorgetragen am 10. Juli 1924
<http://jptp.uni-bayreuth.de/vorlesungen/bec/einstein24.pdf>
- [9] A. Einstein : *Quantentheorie des einatomigen idealen Gases*,
Zweite Abhandlung: Preuß.Akad.Wiss. I, 3-14 (1925)
vorgetragen am 8. Januar 1925 http://www.lorentz.leidenuniv.nl/history/Einstein_archive/Einstein_1925_publication/index.html#paper_1925_00.html
<http://jptp.uni-bayreuth.de/vorlesungen/bec/einstein25.pdf>
- [10] S. Bose : *Plancks Gesetz und die Lichtquantenhypothese*,
Zeitschrift f. Physik **26**, 178-181 (1924) http://www.uni-ulm.de/fileadmin/website_uni_ulm/nawi.inst.235/Lehre/Ultrakalte_Quantengase/Bose_1924.pdf
- [11] W. Heisenberg : *Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik*,
Zeits.f.Phys. **38**, 411-426 (1926)
- [12] P. A. M. Dirac : *On the theory of quantum mechanics*,
Proc.Roy.Soc.A **112**, 661-677 (1926) <http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/112/762/661.full.pdf>
- [13] Ludwig Boltzmann : *Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter den Gasmolekülen*.
Wien. Ber. **66**, 275-370 (1872)

- [14] Max Planck: *Ueber eine Verbesserung der Wien'schen Spectralgleichung*,
Verh.d.Deutsch.Phys.Ges. **2**, 202-204 (1900),
vorgetragen am 19. Okt. 1900
- [15] Max Planck: *Die Entstehung und bisherige Entwicklung der Quantentheorie*, Nobelvortrag, 2. Juni 1920, Verlag J.A.Barth, Leipzig (1920). English translation: http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1918/planck-lecture.html
- [16] *Quantensprünge*, APIN Mitteilung sd67113 (2010)
<http://www.astrophys-neunhof.de/mtlg/sd67113.pdf>
- [17] Max Planck: *Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum*, Ann.d.Phys.(4) **9**, 619-628 (1901)
- [18] Max Planck: *Die Gesetze der Wärmestrahlung und die Hypothese der elementaren Wirkungsquanten*, Solvay-Konferenz, Brüssel (1911), Abh.d.Bunsenges. **3**, 77-94 (1913)
- [19] Max Planck: *Über die Verteilung der Energie zwischen Aether und Materie*, Ann.d.Phys.(4) **9**, 629-641 (1901)