

Eine gemeinsame statistische Ab-
zählung gebundener und freier
Elektronenzustände

Otto Klüber und Heinrich Wulff

IPP III/13

Juni 1974

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK

GARCHING BEI MÜNCHEN

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK

GARCHING BEI MÜNCHEN

Eine gemeinsame statistische Ab-
zählung gebundener und freier
Elektronenzustände

Otto Klüber und Heinrich Wulff

IPP III/13

Juni 1974

Diese Arbeit wurde 1966 im Max-Planck-
Institut für Physik und Astrophysik an-
gefertigt.

*Die nachstehende Arbeit wurde im Rahmen des Vertrages zwischen dem
Max-Planck-Institut für Plasmaphysik und der Europäischen Atomgemeinschaft über die
Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Plasmaphysik durchgeführt.*

IPP III/13

O. Klüber
H. Wulff

Eine gemeinsame statistische
Abzählung gebundener und
freier Elektronenzustände

A Joint Statistical Count of
Free and Bound Electron States

Abstract:

As far as we can see, it is not common to make a joint count of all the electron states*, bound and free. Rather are the bound states considered first. Because the electron eigenfunctions do not overlap, it is possible to apply the Boltzmann statistics here. The population of an energy level (Boltzmann factor) can be obtained by normalizing the distribution function obtained to the number of all neutral particles (= number of all bound electrons for hydrogen). The number of all neutral particles is, however, by no means known in advance. It follows from the Saha equation. To derive this, one has to consider the process $H\text{-ion} + \text{electron} \rightleftharpoons H\text{-atom}$. The exact treatment of this process is possible by, for example, the Darwin-Fowler saddlepoint method. In the following we do not want to consider these various particle species that interact with each other but to give only the electrons and one uniform count of all electron states, i.e. bound and free. The search for the entropy maximum then furnishes, as usual, the equilibrium distribution. The latter is described by formulae from which one can derive the Boltzmann coefficient, Maxwell-Boltzmann velocity distribution function of free electrons and the Saha equation.

* Here and in the following we are not using the terms state or level as exact terminology. If this were the case, we should have to use the terms state, level, term etc. according to their degree of degeneracy.

Einleitung: Soweit wir sehen, ist es nicht üblich, eine gemeinsame Abzählung aller Elektronenzustände - gebundener und freier - vorzunehmen. Vielmehr faßt man zunächst nur gebundene Zustände ins Auge. Auf diese ist dann - wegen der Nichtüberlappung der Elektroneneigenfunktionen - die Boltzmann-Statistik anwendbar. Die Besetzung eines Energieniveaus^{+) (Boltzmann-Faktor) erhält man, nachdem die gefundene Verteilungsfunktion auf die Anzahl aller neutralen Teilchen (= Anzahl aller gebundenen Elektronen bei Wasserstoff) normiert worden ist. Die Anzahl aller neutralen Teilchen ist aber keineswegs von vornherein bekannt. Sie ergibt sich erst aus der Sahagleichung. Um diese abzuleiten, muß man die Reaktion H-Ion + Elektron \rightleftharpoons H-Atom ins Auge fassen. Die exakte Behandlung dieser Reaktion ist z. B. mit Hilfe der Darwin-Fowler'schen Sattelpunktmethode möglich. Wir wollen im folgenden nicht diese verschiedenen miteinander reagierenden Teilchensorten betrachten, sondern nur die Elektronen und eine einheitliche Abzählung aller, also gebundener und freier Elektronenzustände angeben. Das Aufsuchen des Entropiemaximums liefert dann wie üblich die Gleichgewichtsverteilung. Diese wird durch Formeln beschrieben, aus denen sich der Boltzmann-Faktor, die Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung freier Elektronen als auch die Sahagleichung herleiten lassen.}

^{+) Wir benutzen hier und im folgenden die Begriffe Zustand oder Niveau nicht im Sinne der exakten Terminologie. Danach hätte man bekanntlich je nach Entartungsgrad Zustand, Niveau, Term usw. zu benutzen.}

Wir betrachten die Elektronen eines Wasserstoffplasmas. Bei Beschränkung auf nur eine Ionisationsstufe läßt sich das Plasma eines beliebigen Elements ganz analog behandeln. Mit der Methode ist es darüber hinaus möglich, die Besetzung bei gleichzeitigem Vorhandensein zweier Ionisationsstufen zu bestimmen.

Wir beginnen - zunächst ohne Berücksichtigung der Entartung - mit der Abzählung der Realisierungsmöglichkeiten der gebundenen Zustände. Es mögen sich im Volumen V N_1 Teilchen im tiefsten Zustand befinden. Diese müssen auf N (N , N_1 , $N_2 \dots$ soll immer die Zahl der Teilchen im betrachteten abgeschlossenen Volumen V bezeichnen) H-Kerne so verteilt werden, daß an einen Kern entweder 1 oder 0 Elektronen gebunden sind. Da die Elektronen nicht unterscheidbar sind, ist das auf

$$\frac{N!}{N_1! (N - N_1)!}$$

Arten möglich. N_2 Elektronen mögen sich im ersten angeregten Zustand befinden. Wiederum dürfen sich nur 1 oder 0 Elektronen an einem Kern befinden. Da nur noch $N - N_1$ Kerne zur Verfügung stehen, ist das dann auf

$$\frac{(N - N_1)!}{N_2! (N - N_1 - N_2)!}$$

Arten möglich. Auf diese Weise erhält man schließlich für die Gesamtzahl der Realisierungsmöglichkeiten der gebundenen Zustände:

$$\begin{aligned}
 W_g &= \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} \times \frac{(N - N_1)!}{N_2! (N - N_1 - N_2)!} \dots \dots \dots \\
 &\dots \times \frac{(N - \sum_{j=1}^{m-1} N_j)!}{N_m! (N - \sum_{j=1}^m N_j)!} \quad (1) \\
 &= \frac{N!}{(N - \sum_{j=1}^m N_j)! \prod_{j=1}^m N_j!}
 \end{aligned}$$

Jetzt soll die Entartung der Zustände berücksichtigt werden.
Es sei

$$\begin{aligned}
 E_1 &= E_2 \dots\dots\dots = E_{g_1} && \text{und somit}^+) \\
 N_1 &= N_2 \dots\dots\dots = N_{g_1} = N_1' \\
 E_{g_1+1} &= \dots\dots\dots = E_{g_1+g_2} \\
 N_{g_1+1} &= \dots\dots\dots = N_{g_1+g_2} = N_2' \\
 &&& \text{usw.}
 \end{aligned}$$

Ersetzen wir nun in Gl. (1) die N_j durch $N_j = N_i' = \frac{N_i}{g_i}$, so ergibt sich

$$\begin{aligned}
 W_g &= \frac{N!}{\left(\frac{\tilde{N}_1!}{g_1}\right)^{g_1} (N - N_1)!} \times \frac{(N - N_1)!}{\left(\frac{\tilde{N}_2!}{g_2}\right)^{g_2} (N - N_1 - N_2)!} \dots\dots \\
 &\dots\dots \times \frac{(N - \sum_{i=1}^k N_i)!}{\left(\frac{\tilde{N}_k!}{g_k}\right)^{g_k} (N - \sum_{i=1}^k N_i)!} \quad (2) \\
 &= \frac{N!}{(N - \sum_{i=1}^k \tilde{N}_i)! \prod_{i=1}^k \left(\frac{\tilde{N}_i!}{g_i}\right)^{g_i}} \cdot
 \end{aligned}$$

⁺) Wir benutzen für diesen Schluß die Lösung unseres Problems bei nicht vorhandener Entartung. Diese besagt, daß $N_i = N_i (E_i)$ und daher $N_i = N_k$, sobald $E_i = E_k$ ist.

Da eine Verwechslung nicht möglich ist, schreiben wir im folgenden wieder N_i statt \tilde{N}_i . Die Festlegung des Zustandes k , des "Grenzzustandes" zwischen gebundenen und freien Elektronen, soll in einer weiteren Arbeit auf der Grundlage der hier vorliegenden versucht werden.

Bei der Abzählung gebundener Zustände mußten wir in Rechnung stellen, daß an den Kern nur 1 oder 0 Elektronen gebunden sein konnten, obschon in jeder Bahn $g_i = 2i^2$ Quantenzellen zur Verfügung stehen. Für die gebundenen Elektronen ist also die Ausschließung infolge der Absättigung der Coulombkraft dominant gegenüber der Pauliausschließung. Für die freien Elektronen entfällt - per definitionem - die Coulombwechselwirkung. Es bleibt das Pauliverbot zu beachten, d. h. wir müssen die Abzählung nach der Fermi-Statistik vornehmen. Dann ergibt sich für die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten eines Zustandes N_i freier Elektronen mit einer Energie zwischen E_i und $E_i + \Delta E$ ($i = k + 1, \dots$) (die Größe des Energieintervalls ΔE ist natürlich - in Grenzen - willkürlich wählbar):

$$W_f = \prod_{i=k+1}^z \frac{g_i^f!}{N_i! (g_i^f - N_i)!} \quad (3)$$

worin die g_i^f durch

$$g_i^f = 2 \frac{\Delta^3 p \cdot V}{h^3}$$

definiert sind oder, wenn wir im Impulsraum zu Kugelkoordinaten übergehen und über die Winkel integrieren, durch

$$g_i^f = 2 \frac{4 \pi p_i^2 \Delta p V}{h^3} \quad (4)$$

oder schließlich mit $E_i = p_i^2/2m$, $\Delta E_i = (p_i/m) \Delta p$ durch

$$g_i^f = 4 \pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \sqrt{E_i} \Delta E_i \cdot V.$$

Wir haben damit die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten aller Elektronen bei beliebiger Verteilung

$$W = W_g \cdot W_f$$

$$= \prod_{i=1}^k \frac{N!}{\left(\frac{N_i}{g_i}!\right)^{g_i} \left(N - \sum_{l=1}^k N_l\right)!} \prod_{i=k+1}^f \frac{g_i!}{N_i! (g_i - N_i)!}$$

gewonnen. Um zur (thermodynamischen) Gleichgewichtsverteilung zu gelangen, müssen wir - wie üblich - $\ln W$ bilden und das Maximum dieser Funktion unter Beachtung der Nebenbedingungen

$$\sum_{l=1}^z N_l = N \quad \text{und} \quad \sum_{l=1}^z N_l E_l = E \quad \text{aufsuchen.}$$

Bei Benutzung der Lagrange'schen Multiplikatormethode stellt sich die Aufgabe so, das Maximum der Funktion

$$R = \ln W - b \cdot \sum_{l=1}^z N_l E_l - a \cdot \sum_{l=1}^z N_l \quad (5)$$

(-a, -b Lagrange'sche Multiplikatoren) zu bestimmen. Diese Aufgabe läßt sich separiert für gebundene und freie Zustände lösen (siehe Anhang!). Für die Besetzungszahl N_1, \dots, N_k der gebundenen Zustände führt sie auf das Gleichungssystem

$$N_1 \left(1 + \frac{e^{a+bE_1}}{g_1}\right) + N_2 + \dots + N_k = N$$

$$N_1 + N_2 \left(1 + \frac{e^{a+bE_2}}{g_2}\right) + \dots + N_k = N \quad (6)$$

.

.

$$N_1 + N_2 + \dots + N_k \left(1 + \frac{e^{a+bE_k}}{g_k}\right) = N$$

Die Lösung erhält man nach bekannten Regeln (siehe Anhang!). Für b ergibt sich wie gewöhnlich über die Entropie $b = 1/kT$ (siehe ebenfalls Anhang!). Setzt man noch $e^a = B$, so lauten die Lösungen für $i \leq k$:

$$N_i = N \frac{g_i e^{-\frac{\chi_i}{kT}}}{Z_g + B e^{-\frac{E_J}{kT}}} \quad (7)$$

wo χ_i die positive Anregungsenergie, E_J die (positive) Ionisationsenergie ist, und $E_J = \chi_i - E_i$ gilt.

$$Z_g = \sum_{i=1}^k g_i e^{-\frac{\chi_i}{kT}}$$

ist die Zustandssumme für die gebundenen Elektronen.

Die Besetzungszahlen der freien Zustände bestimmen sich nicht - wie die der gebundenen Zustände - aus einem Gleichungssystem, sondern aus den unabhängigen Gleichungen

$$\frac{N_i}{g_i^f - N_i} - e^{-bE_i - a} = 0 \quad i > k \quad (\text{siehe Anhang!}).$$

Diese Gleichung führt mit Gl. (4) auf

$$N_i = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \frac{\sqrt{E_i} \Delta E}{1 + B e^{\frac{E_i}{kT}}} \quad i > k \quad (8)$$

Bei vernachlässigbarer Gasentartung $- 1 \ll B e^{E_i/kT} -$ gibt dieser Ausdruck die Maxwell-Boltzmann'sche Geschwindigkeitsverteilung freier Elektronen wieder.

Der Parameter a oder die Größe $B = e^a$ wird durch die Normierung der Verteilung auf die gesamte Teilchenzahl N bestimmt. Es gilt also:

$$\sum_{i=1}^k \frac{N g_i e^{-\frac{\chi_i}{kT}}}{Z_g + B e^{-\frac{E_J}{kT}}} + \sum_{i=k+1}^{\infty} \frac{4 \pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \sqrt{E_i} \Delta E}{1 + B e^{\frac{E_i}{kT}}} = N \quad (9).$$

Im zweiten Glied können wir wegen des kontinuierlichen Energiespektrums die Summe durch ein Integral ersetzen. Führt man noch die Integrationsvariable $x = \sqrt{E_i/kT}$ ein, so wird aus Gl. (9):

$$\frac{Z_g}{Z_g + B e^{-\frac{E_J}{kT}}} + 8 \pi \frac{V}{N} \left(\frac{2mkT}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{1 + B e^{x^2}} = 1.$$

Für $B > 1$ läßt sich der Integrand durch die Reihe

$$\sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^{s-1}}{B^s} e^{-sx^2} x^2$$

darstellen. Setzt man noch $N/V = n =$ Zahl aller, also gebundener und freier Elektronen pro Volumeneinheit und

$$2 \left(\frac{2 \pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} = n_0 = 4,84 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2} \text{ cm}^{-3},$$

so ergibt sich nach gliedweiser Integration

$$\frac{Z_g}{Z_g + B e^{-\frac{E_J}{kT}}} + \frac{n_0}{n} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^{s-1}}{s^{3/2} B^s} = 1 \quad (10).$$

Hieraus folgt sofort die Ungleichung

$$\frac{n_6}{n} \frac{1}{B} = 1 - \frac{z_g}{z_g + B e^{-\frac{E_J}{kT}}} - \frac{n_6}{n} \cdot \sum_{s=2}^{\infty} \frac{(-1)^{s-1}}{s^{3/2} B^s} < 1$$

oder

$$B > \frac{n_6}{n} = 4,84 \cdot 10^{+15} \frac{T^{3/2}}{n} .$$

Für $T = 1000 \text{ } ^\circ\text{K}$ und $n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ z. B. gilt demnach $B > 160$. Ein Widerspruch gegen unsere Voraussetzung $B > 1$ wird sich also für Werte von Temperatur und Dichte, wie sie in der Plasmaphysik vorkommen, nicht ergeben. Vielmehr gilt in den meisten Fällen $B \gg 1$, d. h. daß die Entartung der freien Elektronen keine Rolle spielt. Dann dürfen wir die Summe in Gl. (10) durch ihr erstes Glied ersetzen und erhalten daraus

$$B = \frac{1}{2} \frac{n_6}{n} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4 n z_g}{n} e^{\frac{E_J}{kT}}} \right) \quad (11).$$

Um aus den abgeleiteten Formeln den Boltzmann-Faktor und die Sahagleichung zu gewinnen, ist es aber nicht nötig, B explizit zu kennen. Den Boltzmann-Faktor erhält man aus Gl. (7); das Verhältnis der Teilchenzahl N_m im Zustand m zur Gesamtzahl aller Neutralteilchen ist danach gegeben durch

$$\frac{N_m}{\sum_{i=1}^k N_i} = \frac{N \frac{g_m e^{-\frac{m}{kT}}}{Z_g + B e^{-\frac{E_J}{kT}}}}{N \sum_{i=1}^k \frac{g_i e^{-\frac{i}{kT}}}{Z_g + B e^{-\frac{E_J}{kT}}}} = \frac{g_m}{Z_g} e^{-\frac{m}{kT}} \quad (12),$$

also durch denselben Ausdruck, den die Boltzmann-Statistik, angewandt auf gebundene Elektronen, liefert.

Um die Saha-Gleichung zu gewinnen, gehen wir von der Gl. (10) aus. Von der Gasentartung haben wir dann abzusehen. Wir dürfen also von der Summe in Gl. (10) nur den 1. Summanden berücksichtigen. In Gl. (10) gibt das erste Glied die Wahrscheinlichkeit w_g an, ein Elektron in irgend einem gebundenen Zustand zu finden, das zweite (der restliche Summand) die Wahrscheinlichkeit w_f , es frei zu finden. Wir können für Gl. (10) also auch schreiben $w_g + w_f = 1$. Teilen wir w_f durch w_g , so ergibt sich

$$\frac{w_f}{w_g} = \frac{n_f}{n_g} = \frac{2}{Z_g} \left(\frac{2 \pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_J}{kT}} \frac{Z_g + B e^{-\frac{E_J}{kT}}}{n B e^{-\frac{E_J}{kT}}} \quad (13)$$

Um nachzuweisen, daß diese Gleichung mit der Sahaformel identisch ist, haben wir nur zu zeigen, daß

$$\frac{Z_g + B e^{-\frac{E_J}{kT}}}{n B e^{-\frac{E_J}{kT}}} = \frac{1}{n_f} = \frac{1}{n_{\text{Elektron}}} = \frac{1}{n_{\text{Ion}}}$$

ist.

Wir tun das mit Hilfe der Gl. (10):

$$\begin{aligned} w_f = 1 - w_g &= \frac{Z_g + B e^{-\frac{E_J}{kT}}}{Z_g + B e^{-\frac{E_J}{kT}}} - \frac{Z_g}{Z_g + B e^{-\frac{E_J}{kT}}} \\ &= \frac{B e^{-\frac{E_J}{kT}}}{Z_g + B e^{-\frac{E_J}{kT}}} = w_f \end{aligned}$$

Somit ergibt sich

$$n w_f = n_f = \frac{n B e^{-\frac{E_J}{kT}}}{Z_g + B e^{-\frac{E_J}{kT}}}$$

was zu beweisen war. ($n = N/V$ ist die Anzahl aller Elektronen im cm^3). Die Gl. (13) stellt also die Sahagleichung

$$\begin{aligned} \frac{n_f^2}{n_g} &= \frac{n_{\text{Ion}} \cdot n_{\text{Elektron}}}{n_{\text{neutral}}} \\ &= \frac{2}{Z_g} \left(\frac{2 \pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_J}{kT}} \quad \text{dar.} \end{aligned}$$

Für den Fall, daß die Gasentartung in Betracht gezogen werden muß, gilt nicht mehr $B \gg 1$. Man kann dann die Summe in Gl. (10) nicht mehr durch den ersten Summanden ersetzen. Solange jedoch $B > 1$ noch gilt, führt derselbe Weg, der von Gl. (10) zur Sahaformel führte, auf die allgemeinere Ionisationsformel

$$\frac{n_{\text{Ion}} \cdot n_{\text{Elektron}}}{n_{\text{neutral}}} = \frac{2}{Z_g} \left(\frac{2 \pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_J}{kT}} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^{s-1}}{s^{3/2} B^{s-1}}$$

$$= \frac{2}{Z_g} \left(\frac{2 \pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_J}{kT}} \left(1 - \frac{1}{2^{3/2} B} + \frac{1}{3^{3/2} B^2} - \dots \right).$$

Durch die Glieder $-\frac{1}{2^{3/2} B} + \frac{1}{3^{3/2} B^2} - \dots$

wird also die Gasentartung der freien Elektronen berücksichtigt.

Herrn Dr. H. Pfennig danken wir für die Mühe, die er sich mit der kritischen Durchsicht dieser Arbeit machte.

A n h a n g

In diesem Anhang soll die Herleitung der Gleichung

$$N_m = N \frac{g_m e^{-\frac{\chi_m}{kT}}}{Z_g + B e^{-\frac{E_J}{kT}}} \quad m \leq k \quad (7)$$

und der Gleichung

$$N_i = 4 \pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{\sqrt{E_i} \Delta E_i}{1 + B e^{-\frac{E_i}{kT}}} \quad i > k \quad (8)$$

durch Bestimmung des Maximums der Funktion

$$R = \ln W - b \sum_{i=1}^z E_i N_i - a \cdot \sum_{i=1}^z N_i \quad (5)$$

und des Lagrange'schen Multiplikators b vorgenommen werden.

Da in $\ln W = \ln (W_g \cdot W_f)$ W_g nur von den N_i mit $i \leq k$ und W_f nur von den N_i mit $i > k$ abhängt, ist die Variation von R:

$$\delta R = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial \ln W_g}{\partial N_i} - b E_i - a \right) \delta N_i + \quad (1')^+ \\ + \sum_{i=k+1}^z \left(\frac{\partial \ln W_f}{\partial N_i} - b E_i - a \right) \delta N_i \quad .$$

+) Gleichungen mit gestrichenen Nummern finden sich nur im Anhang.

$\delta R = 0$ ist somit dann und nur dann erfüllt, wenn

$$\frac{\partial \ln W_g}{\partial N_i} - b E_i - a = 0 \quad \text{für } i = 1, \dots, k \quad (2')$$

$$\frac{\partial \ln W_f}{\partial N_i} - b E_i - a = 0 \quad \text{für } i = k+1, \dots, z \quad (3')$$

Für $\ln W_g$ erhält man unter Benutzung der Stirling'schen Formel:

$$\begin{aligned} \ln W_g &= N \ln N - \sum_{i=1}^k N_i \ln \frac{N_i}{g_i} - \\ &- \left(N - \sum_{i=1}^k N_i \right) \ln \left(N - \sum_{i=1}^k N_i \right) \quad (4') \end{aligned}$$

Ist nun m eines der $i \leq k$, so ist

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln W_g}{\partial N_m} &= - \left(\ln \frac{N_m}{g_m} + 1 \right) - \left[\ln \left(N - \sum_{i=1}^k N_i \right) + 1 \right] \cdot (-1) \\ &= \ln \frac{N - \sum_{i=1}^k N_i}{N_m/g_m} \quad (5') \end{aligned}$$

Einsetzen in Gl. (2') liefert:

$$\frac{N_m}{g_m} e^{a+bE_m} + \sum_{i=1}^k N_i = N \quad (6')$$

Das ist das Gleichungssystem (6). Seine Determinate lautet

$$D = \begin{vmatrix} 1+c_1 & 1 & 1 & \dots & 1 \\ 1 & 1+c_2 & 1 & \dots & 1 \\ & & & \dots & \\ 1 & 1 & \dots & 1 & 1+c_k \end{vmatrix} \quad (7')$$

wobei zur Abkürzung

$$c_i = \frac{a + bE_i}{g_i} \quad (8')$$

gesetzt wurde. Nach der Cramer'schen Regel ist nun:

$$N_m = \frac{D_m}{D} \quad (9')$$

wo D_m die durch

$$D_m = \begin{vmatrix} 1+c_1 & 1 & \dots & 1 & N & 1 & \dots & 1 \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ 1 & \dots & 1 & & 1+c_{m-1} & N & 1 & \dots & 1 \\ & & & & & & & & \\ 1 & \dots & 1 & & & N & 1 & \dots & 1 \\ & & & & & & & & \\ 1 & \dots & 1 & & & N & 1+c_{m+1} & 1 & \dots & 1 \\ & & & & & & & & & \\ 1 & \dots & 1 & & & N & 1 & \dots & 1 & 1+c_k \end{vmatrix} \quad (10')$$

definierte Determinante ist. Für dieses D_m gilt:

$$D_m = N \prod_{i \neq m} c_i = N \prod_{i \neq m} \frac{a + bE_i}{g_i} \quad (11')$$

Das lässt sich für zwei- und dreireihige Determinanten leicht bestätigen und kann allgemein durch vollständige Induktion bewiesen werden.

Es soll nun die Nennerdeterminante D berechnet werden. Statt Gl. (7') lässt sich schreiben

$$\begin{aligned}
 D = & \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & \dots & 1 \\ 1 & 1+c_2 & 1 & \dots & 1 \\ & & & \ddots & \\ 1 & 1 & 1 & \dots & 1 & 1+c_k \end{vmatrix} + \\
 & \begin{vmatrix} c_1 & 1 & 1 & \dots & 1 \\ 0 & 1+c_2 & 1 & \dots & 1 \\ & & & \ddots & \\ 0 & 1 & 1 & \dots & 1 & 1+c_k \end{vmatrix} \quad (12')
 \end{aligned}$$

Vergleich des ersten Summanden mit (10') und (11') zeigt, daß gilt

$$D = \prod_{i=2}^k c_i + c_1 U_{11} \quad (14')$$

Dabei ist U_{11} die Unterdeterminante von D zum Element (11) . Auf die gleiche Weise erhält man:

$$U_{11} = \prod_{i=3}^k c_i + c_2 U_{22}^{(11)} \quad (15')$$

wo $U_{22}^{(11)}$ die Unterdeterminante von U_{11} zum Element (22) ist,

und weiter:

$$U_{22}^{(11)} = \prod_{i=4}^k c_i + c_3 U_{33}^{(22)} \quad (16')$$

etc. etc.. Einsetzen von (15') in (14') ergibt:

$$D = \prod_{i \neq 1} c_i + \prod_{i \neq 2} c_i + c_1 c_2 U_{22}^{(11)} \quad (17')$$

und Einsetzen von (16') in (17') liefert:

$$D = \sum_{i=1}^3 \prod_{e \neq i} c_e + \prod_{i=1}^3 c_i U_{33}^{(22)} \quad (18')$$

Durch fortlaufendes Einsetzen erhält man:

$$D = \sum_{i=1}^{k-1} \prod_{e \neq i} c_e + \prod_{i=1}^{k-1} c_i U_{k-1, k-1}^{(k-2, k-2)} \quad (19')$$

und wegen

$$U_{k-1, k-1}^{(k-2, k-2)} = 1 + c_k \quad (20')$$

schließlich:

$$D = \sum_{i=1}^k \prod_{e \neq i} c_e + \prod_{i=1}^k c_i = \left(1 + \sum_{i=1}^k \frac{1}{c_i}\right) \cdot \prod_{i=1}^k c_i \quad (21')$$

Somit wird

$$\begin{aligned}
 N_m = \frac{D_m}{D} &= N \frac{\prod_{i \neq m} c_i}{\prod_{i=1}^k c_i \left(1 + \sum_{i=1}^k \frac{1}{c_i}\right)} = \\
 &= N \frac{g_m e^{-(a+bE_m)}}{1 + \sum_{i=1}^k g_i e^{-(a+bE_i)}} \quad (22')
 \end{aligned}$$

Um von dieser Gleichung auf Gl. (7) zu kommen, müssen wir sagen, wie der Nullpunkt der Energie festgelegt wird. Üblicherweise setzt man für die Energie freier Elektronen (der Geschwindigkeit v) $E_i = \frac{1}{2} m v^2$. Dadurch ist dann der Nullpunkt der Energie so festgelegt, daß die Energien gebundener Zustände negativ werden. Um mit positiven Anregungsenergien χ_i rechnen zu können, setzt man (wiederum üblicherweise) $E_i = \chi_i - E_J$ ($i < k$), wo E_J der Absolutbetrag der Ionisationsenergie ist. Einsetzen dieser letzten Gleichung in Gl. (22') gibt dann die Gl. (7), wenn man noch die am Schluß dieses Anhangs hergeleitete Beziehung $b = \frac{1}{kT}$ berücksichtigt.

Es soll jetzt Gl. (8) die Verteilungsfunktion der freien Elektronen hergeleitet werden. Dazu ist die Gl. (3') zu lösen. Für $\ln W_f$ ergibt sich mit der Stirling'schen Formel

$$\ln W_f = \sum_{i=k+1}^s \left[g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i) \ln (g_i - N_i) \right] \quad (23')$$

Differentiation nach N_i ($i > k$) liefert:

$$\frac{\partial \ln W_f}{\partial N_i} = - \ln \frac{N_i}{g_i - N_i} \quad (24')$$

Setzt man (24') in (3') ein, so ergibt sich:

$$- \ln \frac{N_i}{g_i - N_i} - bE_i - a = 0$$

und damit

$$N_i = \frac{g_i^f}{1 + e^{a+bE_i}} \quad (25')$$

Aus dieser Gl. folgt zusammen mit Gl. (4) die Gl. (8), sobald gezeigt ist, daß $b = 1/kT$. Diese Beziehung soll nun mit Hilfe der Entropiegleichung

$$S = k \ln W_{\max} \quad (26')$$

hergeleitet werden. W_{\max} ist der durch $\delta R = 0$ bestimmte Maximalwert von W . Durch Einsetzen der gefundenen N_i in Gl. (5) erhält man R_{\max} . Sieht man diese N_i und R_{\max} als Funktion von a und b an, so gelten wegen

$$\frac{\partial R_{\max}}{\partial N_i} = 0 \quad \text{für alle } i \quad (27')$$

die Beziehungen

$$\frac{\partial R_{\max}}{\partial b} = - E; \quad \frac{\partial R_{\max}}{\partial a} = - N. \quad (28')$$

Faßt man dagegen a und b als Funktionen von E auf, so ergibt Differenzieren von Gl. (5) nach E unter Berücksichtigung von

$$\sum_{i=1}^z N_i = N \quad \text{und} \quad \sum_{i=1}^z N_i E_i = E$$

die Beziehung:

$$\frac{\partial R_{\max}}{\partial E} = \frac{\partial \ln W_{\max}}{\partial E} - b - E \frac{\partial b}{\partial E} - N \frac{\partial a}{\partial E} \quad . \quad (29')$$

Da andererseits

$$\begin{aligned} \frac{\partial R_{\max}}{\partial E} &= \frac{\partial R_{\max}}{\partial a} \frac{\partial a}{\partial E} + \frac{\partial R_{\max}}{\partial b} \frac{\partial b}{\partial E} \\ &= - N \frac{\partial a}{\partial E} - E \frac{\partial b}{\partial E} \end{aligned} \quad (30')$$

ist, folgt:

$$\frac{\partial \ln W_{\max}}{\partial E} - b = 0 \quad . \quad (31')$$

Da für die Entropie allgemein

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad (32')$$

gilt, liefert Vergleich zwischen (26') und (32') das Ergebnis

$$b = \frac{1}{kT} \quad . \quad (33')$$