

# Das lösbare Einstein-Modell

Thomas Orgis

11. Januar 2005

## 1 Das Modell

Wir betrachten einen abgeschlossenen Raum des Volumens  $V$  mit einem Gas und eingeschlossener Strahlung (vollkommen reflektierende Wände). Die Atome haben einfacherweise nur zwei Energieniveaus mit der Anregungsenergie  $\epsilon$ , während die Strahlung Frequenzen im Intervall  $[\nu, \nu + \Delta\nu]$  aufweist.

Die Atome im angeregten Zustand können nun spontan Strahlung emittieren und sich so in den Grundzustand begeben, was mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit  $A$  passiert. Dazu kommen stimulierte Emission und auch Absorption, deren Übergangswahrscheinlichkeiten linear über die Koeffizienten  $B_e$  (Emission) und  $B_a$  (Absorption) mit der Strahlungsenergiedichte  $\rho_\nu$  zusammenhängen.

So erhalten wir die Emissionswahrscheinlichkeit

$$p_e = A + B_e \rho_\nu \quad (1)$$

und die Absorptionswahrscheinlichkeit

$$p_a = B_a \rho_\nu \quad (2)$$

pro Zeiteinheit.

**Man bedenke:** Wir haben hier Gleichgewichtsmittelwerte im Gegensatz zu den später verwendeten stochastischen Variablen...

## 2 Der Weg zum Planck

Im Gleichgewicht haben wir eine Balance

$$p_a n_g = p_e n_e \quad (3)$$

zwischen der mittleren Anzahl  $n_g$  der Atome im Grundzustand und der mittleren Anzahl  $n_e$  der Atome im angeregten Zustand zusammen mit den An- und Abregungswahrscheinlichkeiten.

Die Gleichungen 1, 2 und 3 fügen sich zusammen zu:

$$\frac{n_g}{n_e} = \frac{A}{B_a \rho_\nu} + \frac{B_e}{B_a} \quad (4)$$

Einstein greift hier in die Thermodynamik und bemüht für das Verhältnis der Besetzungszahlen das Gibbs-Ensemble (kanonisch) im Gleichgewicht mit der Temperatur  $T$  (externes Wärmebad!?):

$$\frac{n_e}{n_g} = e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \quad (5)$$

So können die Besetzungszahlen aus Gl. 4 eliminiert werden, was letztendlich zu einem Ausdruck für  $\rho_\nu$  in Abhängigkeit von den Wahrscheinlichkeitskoeffizienten und der Energienivaudifferenz sowie einer gegebenen Temperatur führt:

$$\rho_\nu = \frac{A}{B_a e^{\frac{\epsilon}{kT}} - B_e} \quad (6)$$

Experimentelle Befunde zeigen für hohe Temperaturen und kleine Frequenzen eine lineare Abhängigkeit des Strahlungsspektrums von der Temperatur; genauer sagt Rayleigh:

$$\rho_\nu = \gamma \nu^2 kT; \quad \gamma = \text{const} \quad (7)$$

Mit einer Grenzbetrachtung von Gl. 6 für  $\frac{\epsilon}{k} \ll T$  bzw.  $\frac{\epsilon}{kT} \ll 1$  nähern wir uns Gl. 7:

$$\begin{aligned} e^x &\stackrel{x \ll 1}{\approx} 1 + x \\ \Rightarrow \rho_\nu &\stackrel{\frac{\epsilon}{k} \ll T}{\approx} \frac{A}{B_a \left(1 + \frac{\epsilon}{kT}\right) - B_e} \\ &= \frac{A}{B_a \frac{\epsilon}{kT} + B_a - B_e} \end{aligned}$$

Dies kann nur in die Form von Gl. 7 gebracht werden, wenn  $B_a = B_e = B$ .<sup>1</sup> Also haben wir aktuell dieses Strahlungsgesetz:

$$\rho_\nu = \frac{\frac{A}{B}}{e^{\frac{\epsilon}{kT}} - 1} \quad (8)$$

<sup>1</sup>Tatsächlich benötigte Einstein dieses in seiner Herleitung nicht - der  $B_a$  entsprechende Koeffizient verschwindet einfach aus der Betrachtung. Vielleicht habe ich ja noch etwas Platz im Anhang für das Original...

Dazu folgt für die Parameter aus der Näherung:

$$\begin{aligned} \rho_\nu \stackrel{\frac{\epsilon}{k} \ll T}{\approx} \frac{A}{B\epsilon} kT &= \gamma \nu^2 kT \\ \Rightarrow \frac{A}{B} &= \epsilon \gamma \nu^2 \end{aligned} \quad (9)$$

Somit haben wir einen Schritt zur Bestimmung der Parameter getan; weiter hilft das Wiensche Verschiebungsgesetz<sup>2</sup>:

$$\rho_\nu = \nu^3 \cdot f\left(\frac{\nu}{T}\right) \quad (10)$$

Ein Vergleich von Gl. 8 bedingt nun:

$$\frac{A}{B} \sim \nu^3 \quad ; \quad \epsilon \sim \nu \quad (11)$$

$$\Rightarrow \frac{A}{B} = h\gamma \nu^3 \quad ; \quad \epsilon = h\nu \quad (12)$$

mit einer Konstanten  $h$ , die wir naheliegenderweise mit dem Planckschen Wirkungsquantum identifizieren. Hier zeigt sich also "so nebenbei" der Zusammenhang zwischen Energie und Frequenz eines Photons (wir haben diesen

nicht vorausgesetzt!). In der Hauptsache haben wir allerdings nun das Plancksche Strahlungsgesetz

$$\rho_\nu = h\gamma \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (13)$$

mit der Konstanten  $\gamma = \frac{8\pi}{c^3}$ .

**Rekapitulieren wir:** Ausgehend von den postulierten Wahrscheinlichkeiten (Gl. 1 und 2) und der kanonischen Verteilung für die gemittelten Besetzungszahlen  $n_g$  und  $n_e$ , also dem Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur  $T$ , ergibt sich recht zwanglos für ein Gleichgewicht von Absorption und Emission unter Beachtung der bekannten Gesetze von Rayleigh und Wien die Formel für die Energieverteilung des Strahlungsfeldes, wie sie Planck elektrodynamisch herleitete, hier aus den statistischen Zusammenhängen.

Die fundamentale Relation  $E = h\nu$  für Photonen ergibt sich ebenso wie auch die Gleichheit der (stimulierten) Emissions- und Absorptionswahrscheinlichkeit.

### 3 Stochastik, Verteilung der Zustände

Wir wollen nun im Weiteren nicht das Spektrum der Strahlung, sondern vielmehr die Konfiguration des Systems als Zufallsgröße betrachten. Als eine Konfiguration bezeichnenden Index benutzen wir die Zahl  $n_g$  der Atome im Grundzustand; Tab 1 zeigt die einer Konfiguration zugrundeliegenden Größen und ihre Beziehungen untereinander in einer Übersicht.

Wir nähern uns dem ((thermo)dynamischen) Gleichgewicht auf statistischem Wege. Erstes Ziel ist die Gleichgewichts-Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P_{\text{eq}}(n_g)$  für die verschiedenen Konfigurationen. Wir betrachten die Konfiguration (also  $n_g$ ) selbst als zufällig und Fluktuationen unterworfen; dies aber unter der Verteilung  $P_{\text{eq}}(n_g)$ . Es finden fortwährend Absorptions- und Emissionsvorgänge statt, welche bedingen, dass das System nie statisch ist. Jede Konfiguration kann im Laufe der Zeit vorkommen; im Mittel wird man aber ein bestimmtes  $g_{g,m}$  gemäß der Verteilung  $P_{\text{eq}}(n_g)$  erwarten.

Es macht Sinn, die Übergangswahrscheinlichkeiten Gl. 2 und 1 als Funktionen von  $n_g$  umzuformulieren.

$$n_p = \frac{E_{\text{Strahlung}}}{E_{\text{Photon}}} = \frac{\rho_\nu V \Delta\nu}{h\nu} \quad (14)$$

$$\Leftrightarrow \rho_\nu = \frac{n_p h\nu}{V \Delta\nu} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} p_a &= B \frac{n_p h\nu}{V \Delta\nu} = B' n_p \\ \Rightarrow p_a(n_g) &= B' n_p(n_g) \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} p_e &= A + B \frac{h\nu}{V \Delta\nu} \\ &\stackrel{(12)}{=} B h \frac{8\pi}{c^3} \nu^3 + \frac{B h\nu}{V \Delta\nu} n_p \\ &= \frac{B h\nu}{V \Delta\nu} \left( \frac{8\pi}{c^3} V \nu^2 \Delta\nu + n_p \right) \\ \Rightarrow p_e(n_g) &= B' (g + n_p(n_g)) \end{aligned} \quad (17)$$

( $n_p$  ist hier nur der Übersichtlichkeit halber explizit als Funktion von  $n_g$  gekennzeichnet, später bleibt das aus.)

Dem Aufmerksamen Rezipienten sind folgende Benennungen aufgefallen:

$$B' = \frac{B h\nu}{V \Delta\nu} \quad (18)$$

$$g = \frac{8\pi}{c^3} V \nu^2 \Delta\nu \quad (19)$$

$$= \frac{A}{B} \frac{V \Delta\nu}{h\nu} \quad (20)$$

Letzteres bezeichnet die Anzahl von Photonenimpulszuständen der Frequenz  $\nu$  im Intervall  $\Delta\nu$ .

<sup>2</sup>welches für Einstein das wesentliche und auch einzig notwendige (?) war

Formel	Bedeutung
$n_g$	Anzahl Atome im Grundzustand
$n_e = n - n_g$	Anzahl Atome im angeregten Zustand
$n = n_g + n_e$	Gesamtanzahl der Atome
$E = n_p h\nu + n_e \epsilon$	feste Gesamtenergie
$n_q = \frac{E}{h\nu}$	Anzahl (potentieller) Energiequanten
$n_p = n_q + n_g - n$	Anzahl Photonen

Tabelle 1: Systemkonfiguration  
mit fester Energie sowie Atomanzahl

### 3.1 Die Gleichgewichts-Verteilung

Bei gegebener Verteilung kann man die Wahrscheinlichkeit für das Absorbieren eines Photons im Zeitintervall  $\delta t$  aus der Konfiguration  $n_g$  heraus formulieren:

$$Q_a(n_g) = n_g p_a(n_g) P_{\text{eq}}(n_g) \delta t \quad (21)$$

Lies: Wir haben mit der Wahrscheinlichkeit  $P_{\text{eq}}(n_g)$   $n_g$  Atome im Grundzustand, von denen jedes die Chance  $p_a(n_g)$  hat, ein Photon zu absorbieren.

Ebenso die Emission:

$$Q_e(n_g) = (n - n_g) p_e(n_g) P_{\text{eq}}(n_g) \delta t \quad (22)$$

Lies: Wir haben mit der Wahrscheinlichkeit  $P_{\text{eq}}(n_g)$   $n - n_g$  Atome im angeregten Zustand, von denen jedes die Chance  $p_e(n_g)$  hat, ein Photon zu emittieren.

Das Intervall  $\delta t$  ist dabei so zu verstehen, dass in diesem Intervall entweder *genau ein* oder *kein* Elementarprozess stattfindet – wir wollen uns das Leben nicht unnötig kompliziert machen.

Zur Bestimmung der wahrscheinlichsten Wahrscheinlichkeitsverteilung denken wir uns ein ganzes Ensemble von Systemen mit einer gewissen Verteilung von Zuständen auf dieselbigen. Durch die Übergänge der Einzelsysteme zwischen verschiedenen Konfigurationen mit den Wahrscheinlichkeiten Gl. 22 und 21 wird sich mit der Zeit eine Gleichgewichtsverteilung der relativen Häufigkeiten von Konfigurationen im Ensemble einstellen –  $P_{\text{eq}}(n_g)$ . Diese ist stabil, wenn die Wahrscheinlichkeit  $Q_a(n_g + 1)$  für Absorption eines Photons in einem Zeitintervall  $\delta t$  in einem System mit  $n_g + 1$  Atomen im Grundzustand gleich der Wahrscheinlichkeit  $Q_e(n_g)$  für Emission eines Photons in einem anderen System mit  $n_g$  Atomen im Grundzustand im selben Zeitintervall ist.

Kurz: Das Ensemble ist im Gleichgewicht, wenn die einzelnen Systeme Übergänge vollziehen, ohne die Häufigkeiten der Konfigurationen zu ändern; in einem Zeitintervall findet zu einem Übergang woanders der passende Rückübergang statt.

$$Q_a(n_g + 1) = Q_e(n_g) \quad (23)$$

$$\Leftrightarrow (n_g + 1) p_a(n_g + 1) P_{\text{eq}}(n_g + 1) \delta t = (n - n_g) p_e(n_g) P_{\text{eq}}(n_g) \delta t$$

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow P_{\text{eq}}(n_g + 1) &= \frac{(n - n_g) p_e(n_g)}{(n_g + 1) p_a(n_g + 1)} P_{\text{eq}}(n_g) \\ &= \frac{(n - n_g)(g + n_p)}{(n_g + g)(n_p + 1)} P_{\text{eq}}(n_g) \quad (24) \end{aligned}$$

Gl. 24 wird gelöst durch

$$P_{\text{eq}}(n_g) = \Omega_a(n_g) \Omega_p(n_g) \chi \quad (25)$$

$$\Omega_a(n_g) = \frac{n!}{n_g!(1 - n_g)!} \quad (26)$$

$$\Omega_p(n_g) = \frac{(g + n_p + 1)!}{(g - 1)! n_p!} \quad (27)$$

Wir erkennen in  $\Omega_a$  die Zahl der möglichen Konfigurationen von unterscheidbaren Atomen (Boltzmann-Statistik) und in  $\Omega_p$  die Zahl von Photonenkonfigurationen in der Bose-Einstein-Statistik. Die Wahrscheinlichkeit für eine (Makro-)Konfiguration ist also bestimmt durch die Zahl der verschiedenen (Mikro-)Realisierungsmöglichkeiten, welche alle gleichgewichtet gezählt werden. Wir haben hier also das Postulat der *a-priori*-Wahrscheinlichkeiten als Ergebnis erhalten!

Die Normierungskonstante braucht noch den offensichtlichen Wert  $\chi^{-1} = \sum_{n_p} P(n_p)$ , dann haben wir den finalen Ausdruck

$$P_{\text{eq}}(n_g) = \frac{\Omega_a(n_g) \Omega_p(n_g)}{\sum_{n_g} \Omega_a(n_g) \Omega_p(n_g)} \quad (28)$$

### 3.2 Die wahrscheinlichste Konfiguration - thermodynamisches Gleichgewicht

Aus der gefundenen Verteilung, der das Gas-Photonen System zu gehorchen hat, kann man nun die dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechende wahrscheinlichste Konfiguration mit  $\bar{n}_g$  Atomen im Grundzustand bestimmen (die thermodynamischen Gleichgewichtsgrößen werden per  $\bar{\phantom{x}}$  gekennzeichnet). Zweckmäßigerweise nehmen wir große  $n$ ,  $n_e$ ,  $n_p$  und  $g$  Logarithmen

$$\begin{aligned} \frac{dP_{\text{eq}}}{dn_g}(\bar{n}_g) &= 0 \\ \Leftrightarrow \frac{d \ln(P_{\text{eq}})}{dn_g}(\bar{n}_g) &= 0 \\ \stackrel{\chi = \text{const}}{\Rightarrow} \frac{d \ln \Omega_a}{dn_g}(\bar{n}_g) + \frac{d \ln \Omega_p}{dn_g}(\bar{n}_g) &= 0 \quad (29) \end{aligned}$$

und die einfachste Stirlingsche Formel ( $\ln x! \approx x \ln x - x$ ) zu Hilfe.

$$\begin{aligned} \ln \Omega_a &= \ln n! - \ln n_g! - \ln n_e! \\ &\approx n \ln n - n_g \ln n_g - n_e \ln n_e \\ &\quad + n_g + n_e - n \\ \Rightarrow \ln \Omega_a(n_g) &\approx -n_g \ln n_g - (n - n_g) \ln(n - n_g) \\ &\quad + n \ln n \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \ln \Omega_p &= \ln(g + n_p + 1)! - \ln(g - 1)! - \ln n_p! \\ &\approx (g + n_p + 1) \ln(g + n_p + 1) \\ &\quad - g - n_p - 1 - (g - 1) \ln(g - 1) \\ &\quad + g - 1 - n_p \ln n_p + n_p \\ \Rightarrow \ln \Omega_p(n_g) &\approx (g + n_q - n + n_g + 1) \\ &\quad \cdot \ln(g + n_q - n + n_g + 1) \\ &\quad - (n_q - n + n_g) \ln(n_q - n + n_g) \\ &\quad - 2 - (g - 1) \ln(g - 1) \end{aligned} \quad (31)$$

So gestalten sich die Ableitungen recht einfach:

$$\frac{d \ln \Omega_a}{d n_g} \approx - \ln \frac{n_g}{n_e} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} \frac{d \ln \Omega_p}{d n_g} &\approx \ln(g + n_q - n + n_g + 1) + 1 \\ &\quad - \ln(n_q - n + n_g) - 1 \\ &= \ln \frac{g + n_p + 1}{n_p} \end{aligned} \quad (33)$$

$$\approx \ln \left( \frac{g}{n_p} + 1 \right) \quad (34)$$

Eingesetzt in Gl. 29 liefert dies

$$\frac{\bar{n}_g}{\bar{n}_e} = \frac{g}{\bar{n}_p} + 1 \quad (35)$$

Wissend um Gl. 15 und 20 erkennen wir hier Gl. 4 wieder. Das ist beruhigend, aber wir wollen aus dieser Gleichung keine Strahlungsformel, sondern die Konfiguration im thermodynamischen Gleichgewicht in Form der Atomanzahl im Grundzustand  $\bar{n}_g$  bestimmen. Daher lösen wir nach  $\bar{n}_g$  auf und erhalten:

$$\begin{aligned} \bar{n}_g &= \frac{1}{4}(3n - 2n_q - g) \\ &\quad \pm \frac{1}{4} \sqrt{(3n - 2n_q - g)^2 + 8n(g + n_q - n)} \end{aligned} \quad (36)$$

Die richtige der zwei möglichen Lösungen wird bestimmt durch die Bedingung, dass  $\bar{n}_g$  und  $\bar{n}_p$  positiv sein müssen. Diese Bedingungen lassen aber auch noch eine Parametrisierung der Form

$$\frac{\bar{n}_g}{\bar{n}_e} = \frac{g}{\bar{n}_p} + 1 = e^\Delta \quad (37)$$

mit einer positiven Zahl  $\Delta$  (jede Zahl  $>= 1$  hat einen positiven natürlichen Logarithmus). Wir können uns weiterhin

wieder in die statistische Mechanik schleichen, wenn wir einen positiven Parameter

$$T = \frac{\epsilon}{k \ln \left( \frac{g}{\bar{n}_p} + 1 \right)} \quad (38)$$

$$= \frac{\epsilon}{k \ln \left( \frac{g}{n_q - n + \bar{n}_g} + 1 \right)} \quad (39)$$

definieren, so dass

$$\Delta = \frac{\epsilon}{kT} \quad (40)$$

Mittels Gl. 14 und 19 folgt demnach die Plancksche Strahlungsformel. Interessant an diesem Ergebnis ist, dass wir kein externes Wärmebad zur Haltung der Temperatur  $T$  (wir nennen den Parameter  $T$  einfach mal "Temperatur";-) bemüht haben, was die Anwendung der kanonischen Verteilung in Gl 5 implizierte. Atome und Photonen erreichen das thermodynamische Gleichgewicht als isoliertes System.

Weiterhin kann man das Photonengas als Wärmebad für die Atome betrachten, wenn  $n \ll g$  (Fluktuation der Photonenzahl ist vernachlässigbar), wobei die Temperatur allein von den Photonen bestimmt ist, wenn dazu  $n \ll n_q$  (also auch  $n_g \ll n_q$ ) – wie man an Gl. 39 nachvollziehen kann.

Für den Begriff des thermodynamischen Gleichgewichts definieren wir uns im Einklang mit Boltzmann die statistischen Entropien

$$S_a = k \ln \Omega_a \quad (41)$$

$$S_p = k \ln \Omega_p \quad (42)$$

$$(43)$$

für die Atome bzw. Photonen. Ein Blick zu Gl. 29 zeigt, dass unser Ansatz für den wahrscheinlichsten Zustand dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik entspricht (Maximum der Entropie).

Wenn wir über  $E_a = n_e \epsilon$  und  $E_p = n_g h \nu$  diese Entropien als Funktion der Atom- bzw. Photonenergie formulieren, kommen wir für separate Temperaturen  $T_a$  und  $T_p$  (die analog zu Gl. 39 für die linke und rechte Seite von Gl. 35 definiert werden können) auf

$$\frac{dS_a}{dE_a} = \frac{1}{T_a} = \frac{k}{\epsilon} \ln \frac{n_g}{n_e} \quad (44)$$

$$\frac{dS_p}{dE_p} = \frac{1}{T_p} = \frac{k}{h\nu} \ln \left( \frac{g}{\bar{n}_p} + 1 \right) \quad (45)$$

Mit  $\epsilon = h\nu$  ist also die Bedingung der maximalen Wahrscheinlichkeit / Entropie gleichbedeutend mit der Definition des thermodynamischen Gleichgewichtes des Atom- und des Photonsystems:

$$T_a = T_p = T \quad (46)$$

### 3.3 Dynamik

Hierzu gibt es eine Live-Vorführung!