

Rechnung zu einem Statistik Problem

Wenn man eine Menge von Atomen hat, die entweder in einem angeregten Zustand oder im Grundzustand sind wie groß ist dann das Verhältnis der beiden Besetzungszahlen?

Schnelle Lösung:

Legen wir den Energienullpunkt so, daß die Grundzustandsenergie Null ist:

$$E_g = 0$$

So ist die Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Atom im angeregten Zustand befindet gegeben durch:

$$w_e = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$$

wobei ϵ der Energieunterschied zwischen Grundzustand und angeregten Zustand ist. Die Wahrscheinlichkeit für den Grundzustand ist gegeben durch:

$$w_g = \frac{1}{Z} e^{-\frac{0}{kT}} = \frac{1}{Z}.$$

Da nach dem Gesetz der großen Zahl Wahrscheinlichkeiten und relative Häufigkeiten für eine große Menge an Atomen gleichgesetzt werden können gilt:

$$\frac{N_e}{N} = w_e \quad \frac{N_g}{N} = w_g \quad \frac{N_e}{N_g} = \frac{w_e}{w_g} = e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$$

Lange Lösung:

Legen wir wieder den Energienullpunkt so, daß die Grundzustandsenergie Null ist. Wir haben nun eine Menge von N Atomen, die entweder im Grund- oder im angeregten Zustand sind. $p_i = 0, 1$ ist Null falls das i -te Atom im Grundzustand ist und sonst Eins. Damit läßt sich die Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte Konfiguration $\{p_i\}$ der Atome schreiben als:

$$w(\{p_i\}) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E}{kT}} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{N_e \epsilon}{kT}}$$

Wobei die Zustandssumme gegeben ist durch:

$$Z = \sum_{\{p_i\}} e^{-\sum_i p_i \epsilon / kT} = \sum_{\{p_i\}} e^{-N_e \epsilon / kT} = Z_i^N$$

$$Z_i = 1 + e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$$

Also erhält man für die Wahrscheinlichkeit $w(N_e)$:

$$w(N_e) = \left(\frac{1}{Z_i}\right)^N \binom{N}{N_e} z^{N_e}$$

mit $z = e^{-\beta\epsilon}$. Der Erwartungswert $\langle N_e \rangle$ ist dann:

$$\langle N_e \rangle = \sum_{N_e=0}^N N_e w(N_e) = \left(\frac{1}{Z_i}\right)^N \sum_{N_e=0}^N N_e \binom{N}{N_e} z^{N_e} = \left(\frac{1}{Z_i}\right)^N z \partial_z \sum_{N_e=0}^N \binom{N}{N_e} z^{N_e}$$

$$\langle N_e \rangle = \left(\frac{1}{Z_i}\right)^N N z Z_i^{N-1} = \frac{N z}{Z_i} = N \frac{z}{1+z}$$

$$\langle N_g \rangle = N - \langle N_e \rangle = \frac{N}{1+z}$$

Und somit folgt auch auf diesem Weg das Ergebnis:

$$\frac{\langle N_e \rangle}{\langle N_g \rangle} = z = e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$$