

Головні напрямні квантових статистичних теорій.

I.

ВСТУП.

Теорема Нернста та справа дегенерації газів при дуже низьких температурах викликали несподіваний зворот в статистичній теорії. Виявилось, що причини дегенерації газів треба шукати в квантуванні молекулярних рухів. У всіх теоріях дегенерації ставлено менше або більше довільні заложення так про квантування молекулярних станів, як також про статистичний стан самих молекулів. З тої причини повстали відміни статистичних теорій, які різняться між собою основними заложеннями. Сей зворот зачинається проголошенням Бозе¹⁾ в 1924 р. нової методи визначення взору промінювання Плянка. Значіння цьої розправи не залежить так від досягнутих вислідів, як радше від вступних заложень, які узнано конечними. Бозе змодифікував один з основних кроків в статистичній теорії, а саме цей, який відноситься до імовірности а ргіогі. Щоби краще оцінити цю іновацію і справи, що з нею звязані, а які спонукала його праця, треба приглянутись деяким головним рисам клясичної статистичної теорії.

Основним завданням статистичної теорії є: означити найімовірніші прикмети збору членів в нормальнім стані або іншими словами означити пересічні прикмети збору. Статистичну теорію можна стосувати тільки до збору в стані рівноваги, а вже ніколи до збору, якого умови є нерівномірні. Дуже важним кроком є визначення подій рівно імовірних або означення одиниці імовірности.

¹⁾ S. N. Bose, Zeitschr. d. Phys. 1924, 27 (384).

II.

ПІДСТАВОВІ ТЕОРЕМИ СТАТИСТИЧНИХ ТЕОРІЙ.

1. Приймім, що в загальнім просторі маємо збір зложений з n членів, які означимо як точки збору з f степенями свободи. Тоді до опису збору треба $2fn$ співрядних, а саме f співрядних положення і f імпульсів кожної точки. Положення точки в слідуючих по собі хвилях часу та імпульси визначають шляхи точок збору; а визначення пересічного шляху є немов образом подій в зборі, — є перебігом життя збору. З огляду на деякі умовини, з гори на збір наложені, як нпр. постійність енергії збору, не всі шляхи є рівно можливі. Сі з гори наложені умовини здержують рух точок до деяких поверхний $2nf$ -розмірного простору. Одначе не завсіди є можливе визначити в повні шлях репрезентаційної точки — бо це означало би повну розвязку усіх динамічних рівнянь руху цілого збору рівночасно; іншими словами було би це домагання від статистичної теорії, щоби вона подавала в кожній хвилі всі положення як також імпульси усіх точок з осібно, нпр. усіх молекулів газу в просторі. Такого жадання до статистичної теорії ставити годі, бо її завданням є: дійти, о скільки можливе, до пізнання шляху репрезентаційної точки в $2nf$ -розмірнім просторі, без знання його в подробицях.

У звязи із сими думками теорема Ліювія¹⁾ має підставове значіння. Замість розсліджувати перебіг якогонебудь збору, Ліювій заналізував загал сум тотожних зборів, які розпочали рух при усяких можливих початкових умовах. Таким робом простір можна вважати як виповнений самими репрезентаційними точками. Ліювій виказав, що о скільки розсліджувані репрезентаційні точки підлягають звичайним динамічним законам, тоді густота їх в тім самім об'ємі простору не змінється по якімсь відступі часу, в якім кожна з них посунулась о свій шлях. Додати треба, що об'єм міг по тім інтервалі часу zdeформуватися, одначе не стратити свої величини. Ся теорема є дуже важна, бо вона виказує, що точки збору не змагають до загущення в деяких спеціальних областях простору. З того виходить, що збір з прикметою g полишений самому собі матиме також по довільнім відступі часу сю прикмету g . Ся теорема позволяє нам на висновок, що прикмета g мусить бути правдива в цілім просторі.

¹⁾ Cl. Schaefer, Einf. in d. theor. Phys. 1921, pp. 424.

2. Теорему Лівія доповнює закон Мексуеля¹⁾ розкладу скоростей елементів збору. Існування розкладу скоростей вказує на існування незмінного з часом розкладу, а у тому знова міститься тяглість в укладі простору. В законі Мексуеля криється заложення тягlosti шляху збору, яке знов є рівноважне з твердженням, що пересічні прикмети якогонебудь вибраного збору, брані в довшій відступі часу, є рівнозначні, т. зн. є такі самі як середня вартість взята на велике число укладів. Це останнє заложення грає важну ролю в розвою статистичної теорії, — коли прикмети одного збору мають бути висновувані з прикмет великого числа зборів.

Таким робом доходимо до відповіді на питання поставлене вище на вступі, а саме: „що треба уважати одиницею імовірности“. Теорема Лівія та закон Мексуеля у своїх послідовностях відповідають на це питання, а саме: „Всі точки простору треба уважати однаково імовірними.“

III.

КЛАСИЧНА ТЕОРІЯ.

1. Значіння вище згаданих теорем є сейчас видне в пристосуванню в статистичній теорії до аналізу спеціального питання, а саме: найти найімовірніший розклад енергії між n тождними молекулами одноатомового газу, з яких кождий є вивінуваний в трансляційну енергію, коли вартість усього енергії E цілости збору є постійна.

Для переведення розвязки цього питання добре є розглянути не тільки $2nf$ -розмірний загальний простір, але також $2f$ -розмірний фазовий простір. Молекул газу в такому просторі представляє тоді тільки співрядні положення та складові імпульси одного члена збору, а n молекул дають опис цілости системи; вони визначають макроскопійний стан цілости збору. В дійсности ряд молекул перебігом своїх проявів дає ряди мікроскопійних станів у фазовім просторі, що разом реалізують макроскопійний стан цілости. Мікроскопійні стани є немов знімками à la minute цілости; вони називаються комплексіонами макроскопійного стану цілости. Кождий з таких рядів має одну свою репрезентаційну точку, визначену співрядними положення та імпульсами в $2nf$ -розмірнім просторі. Між рядом n елементів можна переводити багато вимін без зміни його розкладу як ці-

¹⁾ Cl. Schaefer, l. c. pp. 339 і дальші, pp. 468 і дальші.

лости. Але кожна з таких вимін впливає на положення репрезентаційної точки в $2nf$ -просторі, а саме з огляду на новий уклад її співрядних.

Класична¹⁾ статистична теорія ділить фазовий простір газу на велике число комірок однакового розміру ω . Розклад n тождних, статистично незалежних молекулів по коміркам можна тоді означити знаками скількості молекулів в кожній комірці; отже n_1 в комірці 1, n_2 в комірці 2, і т. д. Скількість можливих вимін, що можуть заходити в розкладі n молекулів по коміркам, а які не спричиняють різниці для комплексіонів, виражається числом термодинамічної імовірности:

$$W = \frac{n!}{\prod_i n_i!}, \quad (1)$$

де $i = 1, 2, 3, \dots$. Число W подає також скількість репрезентаційних точок цілоти в $2nf$ -розмірнім просторі. Найімовірніший або нормальний розклад цілоти збору є той, для якого вираження W приймає найбільшу вартість; тоді заходить термодинамічна рівновага. Остання знов є звязана з ентропією укладу S і заходить під умовою, що $\delta S = 0$, коли уклад є замкнений в собі.

Ентропію укладу знайдемо з теореми Больцмана:

$$S = k \log W, \quad (2)$$

де k є постійна Больцмана. З огляду на (1) дістанемо дальше:

$$S = k [\log n! - \sum_i \log n_i!]. \quad (3)$$

По застосуванню теореми Штірлінґа:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n!}{e^n} = \sqrt{2\pi n} \quad (4)$$

слідувє дальше:

$$S = k \sum_i \left[- \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \log n_i \right] + const, \quad (5)$$

або з огляду, що n_i є велике в порівнянні з $\frac{1}{2}$, маємо:

$$S = -k \sum_i n_i \log n_i + const. \quad (6)$$

Тепер запитаємо про умови стану термодинамічної рівноваги при поданих вже з гори умовах, а саме, що вся енергія збору:

¹⁾ Спосіб числення комплексіонів змінено в квантових статистичних теоріях, тому хочу представити подрібно методу, уживану в класичній статистичній теорії.

$$I. \quad E = \sum_i n_i \varepsilon_i$$

(де ε_i є енергія i -тої комірки) і скількість молекулів цілості:

$$II. \quad n = \sum_i n_i$$

є постійні. Визначім отже з (6) варіацію:

$$\delta S = -k \sum_i (1 + \log n_i) \delta n_i, \quad (7)$$

тоді для стану рівноваги мусить бути:

$$\sum_i (1 + \log n_i) \delta n_i = 0 \quad (8)$$

разом з умовами:

$$\sum_i \delta n_i = 0 \quad (9)$$

і

$$\sum_i \varepsilon_i \delta n_i = 0 \quad (10)$$

Останні три рівняння сповнюються рівночасно, коли напишемо:

$$\sum_i [1 + \log n_i + \lambda + \mu \varepsilon_i] \delta n_i = 0, \quad (11)$$

де λ і μ є неозначені співчинники Лягранжа. Скоро рівняння (11) є правдиве для всіх варіацій δn_i , тоді:

$$1 + \log n_i + \lambda + \mu \varepsilon_i = 0, \quad (12)$$

а відси:

$$n_i = e^{-1-\lambda-\mu\varepsilon_i} \quad (13)$$

або:

$$n_i = A \cdot e^{-\mu\varepsilon_i}, \quad (13a)$$

де $A = e^{-1-\lambda}$ є досі неозначена постійна.

Для визначення μ ужиємо зв'язи між ентропією, енергією і температурою, званої з термодинаміки, а саме:

$$\delta S = \frac{\delta E}{T}. \quad (14)$$

На підставі (2), (7) і (13) дістанемо з (14):

$$\frac{\delta E}{T} = -k \sum_i (-\lambda - \mu \varepsilon_i) \delta n_i,$$

або:

$$\frac{\delta E}{T} = k \mu \delta E, \quad (15)$$

а з того:

$$\mu = \frac{1}{kT} \quad (16)$$

Постійну A визначуємо з основної умови (II) та з (13а) і (16), а саме:

$$n = A \Sigma e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}, \quad (17)$$

з зазначенням, що знак сумовання розтягається на всі комірки фазового простору.

Для виконання назначеної сумачії надамо справі дещо простіший вид. Замість розбирати справу в $2f$ -розмірнім фазовім просторі, зробимо це в просторі з 6-ма розмірами: x, y, z, p_x, p_y, p_z , де перші 3 є звичайними співрядними положення, а другі 3 — співрядними імпульсів. При згаданім сумованню є добре зібрати просторо-часові вираження, що мають в приближенню однакову енергію ϵ . Фазовий об'єм Φ області, якої вартість енергії є менша від ϵ , є даний інтегралом:

$$\Phi = \int dx dy dz p_x p_y p_z, \quad (18)$$

розтягненим над областю, якої енергія:

$$\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \leq \epsilon. \quad (19)$$

Інтегрування з огляду на x, y, z відбувається над цілою областю їх змінности, т. зн. над об'ємом V , який стоїть до розпорядимости молекула; знов же інтеграл з огляду на p_x, p_y, p_z розтягається над сферою імпульсів молекула зачеркненого промінем $(2m\epsilon)^{\frac{1}{2}}$. По інтегруванні отримаємо фазовий об'єм як:

$$\Phi = V \cdot \frac{4}{3}\pi (2m\epsilon)^{\frac{3}{2}} \quad (20)$$

З того найдемо фазовий простір інфінітезімальної області для вартости енергії ϵ між границями ϵ_1 а $\epsilon_1 + d\epsilon_1$:

$$d\Phi = 4\pi V(2m\epsilon_1) d(m\epsilon_1)^{\frac{1}{2}} = 2\pi V(2m)^{\frac{3}{2}} \epsilon_1^{\frac{1}{2}} d\epsilon_1. \quad (21)$$

Вартість відношення $\frac{d\Phi}{\omega}$ є числом комірок z інфінітезімальної області енергії між ϵ_1 а $\epsilon_1 + d\epsilon_1$; отже:

$$z_1 = 2\pi \frac{V}{\omega} (2m)^{\frac{3}{2}} \epsilon_1^{\frac{1}{2}} d\epsilon_1. \quad (22)$$

В сей спосіб вираженням (22) збираємо всі просторо-часові терміни однакової енергії в границях між ϵ_1 а $\epsilon_1 + d\epsilon_1$. Тепер вже можемо перевести сумовання назначене в (17); тоді дістаємо:

$$n = \left[A \sum 2\pi \frac{V}{\omega} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_i^{\frac{1}{2}} d\varepsilon_i \right] e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}, \quad (23)$$

або:

$$n = \left[A' \sum 2\pi V (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_i^{\frac{1}{2}} d\varepsilon_i \right] e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}, \quad (24)$$

де $A' = \frac{A}{\omega}$.

Коли вибрані комірки є дуже малі, тоді назначену суму можемо заступити інтегралом; отримаємо отже:

$$n = 2\pi A' V (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \varepsilon_i^{\frac{1}{2}} d\varepsilon_i = 2\pi A' V (2m)^{\frac{3}{2}} \frac{\pi}{2} (kT)^{\frac{3}{2}},$$

$$A' = \frac{n}{V(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}}, \quad (25)$$

Знаючи постійну A' , можемо на основі (24) і (13а) подати число молекулів газу n_ε вивінуваних в енергію, якої вартість міститься між ε а $\varepsilon + d\varepsilon$, а саме:

$$n_\varepsilon = 2n\pi^{-\frac{1}{2}} (kT)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon. \quad (26)$$

Коли визначимо ε через швидкість молекулів c^2 , дістанемо скількість молекулів n_c , які мають вислідну швидкість в границях між c а $c + dc$ (без огляду на напрям):

$$n_c = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} c^2 dc, \quad (27)$$

а це є дослівно правом розкладу швидкостей Мексуеля.

2. Творець теорії квантів енергії Плянк ввів до статистичної теорії поділ $2f$ -розмірного фазового простору на рівні собі комірки величини h^f так, що кожна комірка є звязана з якоюсь означеною скількістю енергії. Приймім, що в i -тій інфінітезімальній області енергії $\Delta\varepsilon$ є n_i таких самих молекулів і z_i комірок енергії. Мікроскопійний стан є означений розкладом числа молекулів n_i по коміркам z_i при статистичній незалежності молекулів. В такому разі n_i молекулів можна розмістити в z_i комірках на $z_i^{n_i}$ ріжних способів. Коли приймемо такий розклад в інфінітезімальній області, тоді взагалі можливих способів розкладу молекулів на комірки в цілости буде: $\prod_i z_i^{n_i}$. Останнє вираження треба помножити скількістю $\frac{n!}{\prod_i n_i!}$ можливих приділів

всіх молекулів на елементарні області при даних n_i , щоби отримати число всіх комплексіонів цілості укладу; тоді дістанемо як число імовірности можливого розкладу цілості:

$$W = n! \prod_i \frac{z_i^{n_i}}{n_i!}. \quad (28)$$

Комплексіонів, що повстають тільки через виміну тотожних молекулів, не можна уважати різними, а як такі можуть вони бути тільки раз зачислені. З тої причини замість (28) напишемо:

$$W = \prod_i \frac{z_i^{n_i}}{n_i!}. \quad (29)$$

Однак послідовности з повищого розкладу ведуть до суперечности з теоремою Нернста. Остання вимагає, щоби в границі температури безоглядного зера також ентропія осягала зеруву вартість. Ентропія газу на основі розкладу (29) по застосуванню теореми Больцмана вносить:

$$S = k \sum n_i (\log z_i - \log n_i). \quad (30)$$

В границі безоглядного зера існує тільки найнижша енергія — енергія зерової точки, існує отже тільки одна комірка енергії, т. зн. $z_i = z = 1$. Знов усі молекули мають тоді перший квантовий стан, т. зн. $n^1 = 0$, для $i \neq 0$. Як повищі умовини впровадимо до виражіння на ентропію (30), дістанемо для $T = 0^\circ \text{ abs}$:

$$S = -n \log n, \quad (31)$$

т. зн. ентропія газу мала б прийняти вартість від'ємної постійної, що стоїть в суперечности до теореми Нернста.

3. Клясична статистична теорія одно-атомового газу в границях безоглядного зера заводить, навіть коли єї доповнити квантовою структурою. Вона вияснює як слід справу для високх температур, однак заводить при деґенерації газів в границях безоглядного зера. В стосуванні статистичної механіки до квантово-теоретичних випадків справа визначування комплексіонів мусить бути змінена.

Недомагання клясичної статистики для вияснення проявів деґенерації газів спонукали Плянка¹⁾ розв'язати квантово-теоретичним способом вартости безоглядної ентропії газу по думці теореми Нернста. У своїх міркуваннях застосував Плянк статистично-термодинамічну методу на основах клясичної теорії, але доповнив єї новою структурою фазового простору, подаючи єї

¹⁾ Sitzungsberichte der preuss. Ak. d. Wiss. 1916, pp. 653.

в залежність від величини, виду і положення елементарних областей імовірности. Таким робом фазовий простір фізикального укладу виповнюють усюди тягло фазові точки, а тільки густота простірнього розкладу перестав бути тягла при переході з одної фазової комірки до сусідної.

Сим способом започаткував Плянк квантову статистику розвиненням теорії одно-атомового газу¹⁾, яка для низьких температур і великих густот вела до вияснень явищ дегенерації газу. Одначе квантової статистичної теорії в повнім значінню він не розвинув. Характеристична в теорії Плянка є справа розкладу молекулів по коміркам фазового простору. Найімовірніший розклад великої скількості однакових молекулів на велику скількість рівнородних фазових комірок не є рівномірний, но такий, що найбільше заступлені є у розкладі комірки з найменшим числом молекулів, подібно як при найімовірнішим розкладі енергії на уклад лінійних осціляторів, — виступають саме осцілятори з меншою енергією частіше чим осцілятори з більшою енергією. А такий розклад вказує на те, що в питанню квантування одно-атомового газу треба зірвати із статистичною незалежністю молекулів в їх розкладі по фазовим коміркам. Приступлення молекула до комірки залежить від скількості молекулів, які вже у ній сидять.

IV.

ТЕОРІЯ БОЗЕ-АЙНШТАЙНА.

1. Статистичну теорію, основану на квантовій теорії, розвинув щойно гіндуський фізик С. Н. Бозе²⁾. Бажанням його було построи статистичною методою теорію промінювання. Для цієї цілі можна вважати порожний простір, вільний від усякої матерії, а виповнений тільки світляними квантами, за простір виповнений немов газом, якого молекулами є саме світляні кванти. Визначення комплексіонів цілости такого укладу мусить різнитися від методи клясичної статистичної теорії.

Світляний квант представляє скількість енергії $\epsilon = h\nu$ (де h є постійна Плянка, а ν скількість дрогань на секунду), якого імпульс є $\frac{h\nu}{c}$ (де c є скорість світла); тоді:

¹⁾ Sitzungsberichte der preuss. Ak. d. Wiss. 1925, pp. 49.

²⁾ S. N. Bose, Zeits. f. Phys. 1924, 27, 384.

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = \left(\frac{h\nu}{c} \right)^2. \quad (32)$$

Фазовий 6-розмірний простір має таку саму будову, як передше, а саме: 3 співрядні положення і 3 імпульси світляних квантів. Фазовий простір інфінітезимальної області для промінування енергії між ν_i а $\nu_i + d\nu_i$ є даний на основі рівняння (21), а саме:

$$d\Phi_i = 4\pi V \frac{h^3 \nu_i^2 d\nu_i}{c^3}. \quad (33)$$

Бозе поділив фазовий простір на однакові комірки величини h^3 мабуть тому, що скількістеві умови

$$\oint p dq = n \cdot h \quad (34)$$

ділять фазовий простір на комірки величини h^3 .

З поділення (33) на h^3 дісталиб ми $4V \frac{\nu_i d\nu_i}{c^3}$ як число комірок z_i інфінітезимальної спектральної області. Однак при світляних квантах розріжнюємо два до себе прямові поляризаційні стани, тому дістаємо:

$$z_i = 8\pi V \frac{\nu_i^2 d\nu_i}{c^3} \quad (35)$$

як число комірок інфінітезимальної спектральної області між ν_i а $\nu_i + d\nu_i$.

При численні комплексіонів Бозе відкидає статистичну незалежність світляних квантів, а дальше в противенстві до класичної теорії спирається не на розкладі квантів по коміркам, тільки на розкладі комірок по можливостям способів їх обсади з тим, що кожна вибрана комірка може бути обсаджена довільним числом світляних квантів з рівною імовірністю. Коли отже в якійсь i -тій інфінітезимальній області $\Delta\Phi_i$, якої енергія має вартість між ε_i а $\varepsilon_i + d\varepsilon_i$, є n_i світляних квантів, а z_i комірок, тоді скількість способів обсади z_i комірок, числом n_i тотожних світляних квантів веде до знаного завдання з теорії комбінацій, а саме: найти скількість комбінацій z_i елементів для n_i -тої класи. Висловом цього є:

$$w_i = \frac{(n_i + z_i - 1)!}{n_i! (z_i - 1)!} \quad (36)$$

як імовірне число комплексіонів i -тої інфінітезимальної області. А як загальне імовірне число способів уложення цілости збору дістаємо:

$$W = \prod_i \frac{(n_i + z_i - 1)!}{n_i! (z_i - 1)!}. \quad (37)$$

Пермутації n квантів між собою є недоступні, бо по бозевському численні не дають вони уже ніяких нових випадків.

Світляні кванти збору можуть витворюватися та знов зникати і т. д. З тої причини не можна з гори поставити умови, що імовірність W має постійну вартість, подібно як при статистичнім розкладі матеріяльних частинок. Одначе що до енергії мусить бути поставлена умова як звичайно, т. зн.

$$\sum_i n_i \varepsilon_i = E \quad (38)$$

де n_i є кількістю квантів фреквенції ν_i .

Ентропію укладу визначує з (37) теорема Больцмана при помочи формули Штірлінґа:

$$S = k \sum_i \{ (z_i + n_i) \log (z_i + n_i) - n_i \log n_i - z_i \log z_i \}, \quad (39)$$

коли z_i і n_i є великими числами у відношенню до 1. Для стану рівноваги системи мусить заходити $\delta S = 0$, т. зн.

$$\sum_i \{ \log (z_i + n_i) - \log n_i \} \delta n_i = 0 \quad (40)$$

$$i: \quad \sum_i \varepsilon_i \delta n_i = 0, \quad (41)$$

в послідовности для (38).

Замість останніх двох рівнянь можна написати:

$$- \log (z_i + n_i) + \log n_i + \mu \varepsilon_i = 0, \quad (42)$$

або

$$\frac{z_i + n_i}{n_i} = e^{\mu \varepsilon_i},$$

з чого знова слідує:

$$n_i = \frac{z_i}{e^{\mu \varepsilon_i} - 1}$$

або на підставі (35) і (16):

$$n_i = \frac{8\pi V \nu_i^2 d\nu_i}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1} \quad (43)$$

Густота промінювання для фреквенції ν_i виносить:

$$\rho_{\nu_i} d\nu_i = \frac{n_i h \nu_i}{V},$$

або з огляду на (43):

$$\varrho_{v_i} = \frac{8\pi h v_i^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h v_i}{kT}} - 1} \quad (44)$$

а се представляє рівняння Плянка.

Таким робом дійшов Бозе до рівняння для промінювання стосуючи обдуману ним статистичну теорію до збору зложеного з самих тільки світляних квантів.

2. Теорію Бозе пристосував по її оголошенню Айнштайн¹⁾ до побудови квантової теорії одноатомового газу. Ролю світляних квантів обняли тепер молекули газу, а імовірність можливих способів обсади комірок молекулами остала така сама, як у Бозого з сею ріжницею, що вартість W має вартість постійну при даних n і z . Стан газу макроскопічно визначає число можливостей реалізацій комплексіонів W , подане в (37) з додатковою умовою:

$$\sum_i n_i = n. \quad (45)$$

Тоді замість рівняння (42) дістаємо:

$$- \log(z_i + n_i) + \log n_i + \lambda + \mu \varepsilon_i = 0 \quad (46)$$

так, що:

$$\log\left(\frac{z_i}{n_i} + 1\right) = \lambda + \mu \varepsilon_i,$$

з чого:

$$n_i = \frac{z_i}{e^{\lambda + \mu \varepsilon_i} - 1} \quad (47)$$

Постійну μ визначаємо подібно як в (16), а саме

$$\mu = \frac{1}{kT},$$

а λ визначимо низше. Вартість для z_i дістанемо з рівняння (22), де ω заступимо через h^3 , отже:

$$z_i = 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_i^{\frac{1}{2}} d\varepsilon_i. \quad (48)$$

Підставляючи одержаві вартости для μ і z_i в (47), маємо:

$$n_i = 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \frac{\varepsilon_i^{\frac{1}{2}} d\varepsilon_i}{e^{\lambda + \frac{\varepsilon_i}{kT}} - 1}, \quad (49)$$

¹⁾ Sitzungsab. d. Preuss. Ak. d. Wiss. 1924, pp. 261; 1925, pp. 18; 1925, pp. 3.

а дальше:

$$n = 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon}{e^{\lambda + \frac{\varepsilon}{kT}} - 1}. \quad (50)$$

Розклад енергії укладу отримаємо безпосередно з (38), а саме:

$$E = 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\lambda + \frac{\varepsilon}{kT}} - 1}. \quad (51)$$

Введім тепер до (50) і (51) $\frac{\varepsilon}{kT} = x$ як змінну інтегрування, тоді дістанемо:

$$n = \frac{V}{h^3} (2\pi m kT)^{\frac{3}{2}} f(\lambda) \quad (52)$$

і:

$$E = \frac{3}{2} \frac{V}{h^3} (2\pi m)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}} g(\lambda), \quad (53)$$

де:

$$f(\lambda) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{e^{\lambda+x} - 1}, \quad (54)$$

а:

$$g(\lambda) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{3}{2}} dx}{e^{\lambda+x} - 1}. \quad (55)$$

Для газів під звичайним атмосферичним тисненням λ є дуже велике число, тому можна $f(\lambda)$ і $g(\lambda)$ розвинути на такі збіжні ряди:

$$f(\lambda) = e^{-\lambda} - \frac{e^{-2\lambda}}{2^{\frac{3}{2}}} + \frac{e^{-3\lambda}}{3^{\frac{3}{2}}} - \dots \quad (56)$$

$$g(\lambda) = e^{-\lambda} - \frac{e^{-2\lambda}}{2^{\frac{5}{2}}} + \frac{e^{-3\lambda}}{3^{\frac{5}{2}}} - \dots \quad (57)$$

З (52) і (56) в першій приближенні отримаємо класичне рівняння газу (27), а дальше:

$$e^\lambda = \frac{V}{h^3 n} (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}, \quad (58)$$

або:

$$\lambda = \log \left[\frac{V}{h^3 n} (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}} \right]. \quad (59)$$

Наглядні відступства в газах, яких клясична теорія не в силі вияснити, виступають або при зрості його густоти, або при обнижуванні його температури чимраз до границь безоглядного зера. Газ входить тоді в стан деґенерації, якої мірилом є $e^{-\lambda}$, т. зв. співчинник деґенерації газу, залежний від V , T .

З комбінацій рівнянь (53), (52) і (58) виходить:

$$E = \frac{3}{2} k T n \left[1 - \frac{n h^3}{2^{\frac{5}{2}} (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}} + \dots \right], \quad (60)$$

як енергія укладу. Показується з того дальше, що для границі безоглядного зера температури

$$\lim_{T \rightarrow 0} E \rightarrow 0, \quad (61)$$

отже по теорії Айнштайна в стані скрайної деґенерації газ не має енергії безоглядного зера. Одначе взір (60) дав в першій приближенню вартість середньої енергії молекула:

$$\frac{E}{n} = \frac{3}{2} k T, \quad (62)$$

як сього вимагає клясична теорія.

З огляду на вислід (61) теорії Айнштайна не можна як слід стосувати до всіх проявів деґенерації, вона вияснює тільки прояви „слабої“ деґенерації, т. зн. вона вияснює відступства газу в низьких температурах далеких ще до безоглядного зера.

3. Квантова теорія одноатомового газу Айнштайна сповняє що правда постулат Нернста, а саме: ентропія газу, виведена з імовірности розкладу, змагає до зера в міру, як температура газу паде до безоглядного зера. Одначе не є вона без риси. Газ її не має енергії безоглядного зера, що не годиться з термодинамічними теоріями деґенерації Нернста,¹⁾ Тетроде,²⁾ Сакура³⁾ та з теорією газу Плянка,⁴⁾ в яких зорова енергія виступає як ко-

¹⁾ W. Nernst, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. 1916, 18, pp. 83.

²⁾ H. Tetrode, Ann. d. Phys. 1912, 38, pp. 434.

³⁾ O. Sackur, Ann. d. Phys. 1911. 36, pp. 958; 1913, 40, pp. 67.

⁴⁾ Sitzber. d. Preuss. Akad. d. Wiss. 1916, 1. c.

нечність. З тої причини справа нульової енергії є може найслабшим місцем квантової теорії газу Айнштейна. Існування в матеріяльних укладах нульової енергії виріжнює їх від промінювання. Тому переведення повної аналогії між статистичним станом матеріяльного газу а квантового світляного газу не дається здійснити.

Дальше справа коливань¹⁾ густоти в газі унагляднює неможливість аналогії між світляними квантами а молекулами газу. По теорії Айнштейна середній квадрат релятивних коливань в газі виносить:

$$\overline{\delta_i^2} = \frac{1}{n_i} + \frac{1}{z_i}, \quad (63)$$

а по теорії Фермі (гляди низше):

$$\overline{\delta_i^2} = \frac{1}{n_i} - \frac{1}{z_i}. \quad (64)$$

Для температур в границях безоглядного зера після Айнштейна всі молекули газу знаходяться в першій квантовій стані в одній комірці найнищої енергії, отже:

$$n_i = n, \quad \text{а: } z_i = z_1 = 1.$$

Підставмо це у (63), то дістаємо:

$$\overline{\delta^2} = \frac{1}{n} + 1.$$

А що $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \rightarrow 0$, тому:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \overline{\delta^2} \rightarrow 1, \quad (65)$$

т. зн. коливання змагають до постійної вартости.

По квантовій теорії одноатомового газу Фермі для температур в границях безоглядного зера молекули змагають обсадити усі комірці, отже:

$$z_i = n_i, \quad (66)$$

тоді для (64) дістаємо:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \overline{\delta^2} \rightarrow 0, \quad (67)$$

т. зн. коливання зникають. Висновок теорії Фермі стоїть в разічім противенстві до висновку з теорії Айнштейна.

¹⁾ Збірник мат.-прир. секції Наук. Тов. Шевч. т. XXVIII—XXIX, ст. 49 sqt.

4. Також різниці між промінюванням а матерією, які виходять навіть з погляду квантової теорії, не зовсім промавляють за повною аналогією між газом світляних квантів а матеріальним газом. Всі світляні кванти виступають докладно з універсальною шкороістю світла c в противенстві до змінної фазової шкороісти $\frac{c^2}{v}$ матеріальних филь частинок газу. А дальше вказано, що для електромагнетного поля можна подати опис руху навіть найбільшої шкількості світляних квантів у трирозмірнім укладі, а тимчасом для поля матеріальних филь рух більшої шкількості матеріальних частинок можна описати тільки в укладі о більшій як три шкількості співрядних.

Перенесення квантової статистичної теорії світляних квантів на ґрунт матеріального газу in extenso не є можливе. Тому зовсім слушно Е. Шредінґер¹⁾ 1926 р., т. зн. в рік по оголошенні Айнштайна квантової теорії одноатомового газу, признав її лише переходову вартість.

V.

ТЕОРІЯ ФЕРМІ-ДІРАКА.

В теорії лівійних дуговин є знана гевристична основа Павлі, та по її думці атом не може мати двох електронів однакового квантового стану, або висловлюючись способом статистичним в комірці приналежного фазового простору не можуть знаходитися два (або більше) електрони; т. зн. в комірці фазового простору може бути тільки або один або ніодин електрон. На основі Павлі опер Фермі²⁾ свою теорію одно-атомового газу. Він дійшов також до висновку, що в комірці якогось фазового простору може бути що найбільше один молекул. Таким робом Фермі допускає тільки zero або 1 як числа обсади. До такого висновку дійшов незалежно також Дірак³⁾.

Комбінаційна проблема статистики Фермі є слідуюча: n_i молекулів мають бути розділені на z_i комірок так, щоби що найвище один молекул находився в комірці. На сій основі для першого молекула стоїть отвором z_i комірок, для другого вже тільки $(z_i - 1)$, для третого — $(z_i - 2)$ для n_i -го ще $(z_i - n_i + 1)$ так, що загалом шкількість можливих випадків розкладу є:

$$z_i(z_i - 1)(z_i - 2) \dots (z_i - n_i + 1), \quad (68)$$

1) E. Schrödinger, Phys. Zs. 1926, 27, pp. 95.

2) Fermi, Zeitschr. d. Phys. 1926, 36, pp. 902.

3) Dirac, Proc. Roy. Soc., A. 1926, 112, pp. 661.

або

$$\frac{z_i!}{n_i!} \quad (69)$$

В останньому вираженні молекули виступають неіндивідуалізовані. Можливостей вимін при індивідуалізації n_i молекулів при z_i комірках є $(z_i - n_i)!$ По введенню цього до (69) дістаємо:

$$W_i = \frac{z_i!}{n_i! (z_i - n_i)!} \quad (70)$$

від себе різних випадків приділу n_i молекулів до z_i комірок для інфітезімальної області енергії між ε_i а $\varepsilon_i + d\varepsilon_i$. Загальне число можливих способів розділення молекулів цілоти n укладу на всі елементарні області є:

$$W = \prod_i \frac{z_i!}{n_i! (z_i - z_i)!} \quad (71)$$

з додатковими умовами:

$$\sum_i n_i = n \quad (a)$$

і:

$$\sum_i n_i \varepsilon_i = E \quad (b)$$

Ентропія укладу вносить:

$$S = \sum \{z_i \log z_i - n_i \log n_i - (z_i - n_i) \log (z_i - n_i)\}. \quad (72)$$

Визначаючи стан термодинамічної рівноваги, коли $\delta S = 0$, (a) і (b) та поступаючи подібно як при рівняннях (12), (42) і (46) доходимо до звязи:

$$\log (z_i - n_i) - \log n_i + \lambda + \mu \varepsilon_i = 0. \quad (73)$$

З того отримуємо:

$$n_i = \frac{z_i}{e^{\lambda + \mu \varepsilon_i} + 1} \quad (74)$$

або по заступленню $\mu = \frac{1}{kT}$,

$$n_i = \frac{2\pi V (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot \frac{\varepsilon_i^{\frac{1}{2}} d\varepsilon_i}{e^{\lambda + \frac{\varepsilon_i}{kT}} + 1} \quad (75)$$

На основі умови (a) дістаємо:

Цікавий є взір, який Фермі подав для питомого тепла газу (при постійнім об'ємі) у випадку скрайної дегенерації, а саме:

$$c_v = \frac{2^{\frac{4}{3}} \pi^{\frac{8}{3}}}{3^{\frac{2}{3}}} \frac{mk^2 T}{h^2 n^{\frac{2}{3}}}, \quad (89)$$

т. зн. питома тепло для скрайної дегенерації є пропорційне до безоглядної температури, а при безогляднім зері зникає в повній згоді з теоремою Нернста.

Фізикальний стан газу по теорії статистичного розкладу Фермі залежить від чинника:

$$e^\lambda = \frac{(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}} V}{nh^3};$$

а саме коли:

$$\frac{(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}} V}{nh^3} \gg 1, \quad (A)$$

а λ є велике і додатне, тоді рівняння стану (75) і (76) переходять в першій приближенню в рівняння Мексуеля (27). Ця умова сповняється для звичайних газів при нормальних температурах і тисненнях. Коли знов:

$$\frac{(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}} V}{nh^3} \ll 1, \quad (B)$$

а λ є велике і від'ємне, тоді виложниче вираження в знаменнику (75) і (76) є мале в порівнанню з одиницею; отже для великої області енергії E в приближенню $n_i = z_i$, т. зн. кожна комірка є обсаджена молекулом. Тоді збір знаходиться в стані скрайної дегенерації.

2. Проф. Зоммерфельд¹⁾ виказав, що свободні електрони в металах навіть в нормальних температурах можуть служити як приклад скрайної дегенерації. Коли приймемо тільки один свободний електрон для кожного атому металю, тоді $\frac{n}{V}$ є ряду від 10^{22} до 10^{23} ; а для $T = 300^\circ \text{ abs}$ є:

$$\frac{(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}} V}{nh^3} \sim 2 \cdot 10^{-4},$$

а се якраз сповняє умову (B). Такого висліду можна було спо-

¹⁾ Sommerfeld, Zeitschr. f. Phys. 1928, 47, pp. 1; 1928, 47, pp. 43.

діватися з огляду на дуже малу масу електрону в порівнянні з масою атому газу.

Дуже важною послідовністю застосування теорії Фермі до електронової теорії металів є згода теорії з досвідом відносно питомого тепла металів. По виводам клясичної теорії рухи свободних електронів повинні би давати замітний причинок у вартості питомого тепла металів, а тимчасом сього причинка ніяк досвідно не можна було викрити. Одначе на основі теорії скрайної дегенерації Фермі питома тепло у сім ставі є пропорційне до маси (89); а що маса електронів в порівнянні з масою атому металю є дуже мала, то причинок руху свободних електронів до питомого тепла металю є майже незамітний. Вияснення сеї справи усуває велику трудність в електроновій теорії металів і з тої причини треба се записати як один може з найважніших успіхів статистики Фермі.

3. Статистична метода Фермі виявила вповні всі прояви дегенерації газу та найшла дуже влучне пристосування до електронової теорії металів; дальше Дірак, Гайзенберг та інші орудують нею в квантовій механіці і атомістичній теорії, а Павлі подав при вї помочі теорію парамагнетизму тіл. Усе те вказує на далекосяглу ідею і послідовність статистичної теорії Фермі. З тої саме причини мусимо признати теорії Фермі вищість над статистичною теорією одноатомового газу Айнштайна.

VI.

ПОРІВНЯННЯ СТАТИСТИЧНИХ ТЕОРІЙ.

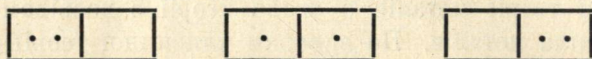
1. Основну різницю між трома, више представленими статистиками можна вияснити на однім прикладі. Возьмім під увагу збір з двох членів і тільки дві комірки в фазовім просторі. Характеристичною ціхою клясичної статистики є те, що всі члени є між собою тотожні і взаїмно статистично незалежні, тому кожний з них може рівно імовірно виступати так в першій як й в другій комірці. Тоді маємо чотири можливі уложення, а саме:

$$\boxed{ab} \quad \boxed{a} \quad \boxed{b} \quad \boxed{b} \quad \boxed{a} \quad \boxed{\quad} \quad \boxed{ab} .$$

Кожне знов уложення розкладу числиться з поданням ваги комплексіонів.

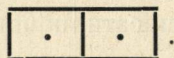
Однак в статистиці Бозе-Айнштайна члени збору тратять свою тотожність і статистичну незалежність, а статистичний роз-

клад оснований на комітках а ніколи на членах збору так, що кожна комітка може мати довільне число членів з однаковою імовірністю. В обранім прикладі є три можливі уложення:



де члени є представлені точками.

В статистиці Фермі-Дірака члени збору тратять свою тожність і статистичну незалежність, подібно як у статистиці Бозе-Айнштайна, а при обсаді членами коміток що найвище один член може бути в комітці. Таким робом при двох членах збору і двох комітках у фазовім просторі є тільки можливе одно уложення, а саме:



У випадку великого числа коміток, а відносно малої кількості членів до уложення в них, нема істотної різниці між тими трома статистиками, бо імовірність, щоби кожна комітка мала більше як один член, є дуже мала. Лише тоді, коли число членів зрівнується з числом коміток, кожна з трох статистичних метод веде до різних вислідів.

2. Іншу методу до розрізнення між тими трома случаями подав Брілюен¹⁾. Він спирається на основнім założенню, що присутність члена збору в комітці зменшує а рїогі імовірність іншого члена в тій самій комітці у відношенню β . Коли отже в i -тій елементарній області є z_i коміток, а n_i членів збору, тоді число коміток здатних до прийяття додаткового члена $[(n_i+1)$ -ого члена] є $(z_i - \beta n_i)$. Число можливих уложень n_i членів у z_i комітках, що підлягають сій умові, є:

$$z_i (z_i - \beta) (z_i - 2\beta) \dots (z_i - (n_i - 1)\beta) = \beta^{n_i} \frac{\Gamma\left(\frac{z_i}{\beta} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{z_i}{\beta} - n_i + 1\right)}, \quad (90)$$

де Γ є функція ґамма Айлера. Загальне число уложень для цілости фазового простору є:

$$W = n! \prod_i \beta^{n_i} \frac{\Gamma\left(\frac{z_i}{\beta} + 1\right)}{n_i! \Gamma\left(\frac{z_i}{\beta} - n_i + 1\right)}. \quad (91)$$

¹⁾ Brillouin, Comptes Rend. 1927, 184, pp. 589.

Брілюен виказав, що всі статистичні теорії: класична, Бозе-Айнштейна і Фермі-Дірака містяться у його формулі (91) залежно від співчинника β . І так: для класичної теорії $\beta = 0$, для теорії Бозе-Айнштейна $\beta = -1$, а для теорії Фермі-Дірака $\beta = +1$.

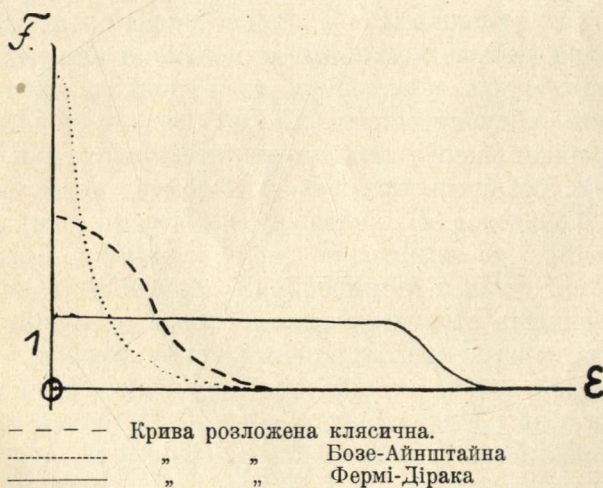
3. Різниця між рівняннями для числа молекулів збору (27), (49) і (75) з приналежними енергіями всіх трох статистичних теорій полягає на функції F , яка в поодиноких трох випадках приймає вид:

$$\text{для класичної: } F = e^{-\lambda} \cdot e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \quad (92)$$

$$\text{„ Бозе-Айнштейна: } F = (e^{\lambda + \frac{\epsilon}{kT}} - 1)^{-1} \quad (93)$$

$$\text{„ Фермі-Дірака: } F = (e^{\lambda + \frac{\epsilon}{kT}} + 1)^{-1} \quad (94)$$

Функція F є імовірністю, що комірка області енергії ϵ є обсаджена якимсь молекулом. Зазначити тут треба, що λ виступають, що правда, як постійні, однак їх вартості не все є такі самі у всіх трох теоріях навіть тоді, коли густина і температура є такі самі. Для малих концентрацій і високих температур λ є ве-



лике і додатне для всіх трох случаїв. Криві розложення змагають тоді до виложничого виду Мексуеля. Різницї статистичних розкладів після трох теорій виказує наглядно долучений їх гра-

фічний образ. Замітне, що крива розкладу Фермі є в приближенню одиницею для великої області енергії.

В статистиці Бозе-Айнштайна λ є дійсно додатне; його гранична вартість є zero, а тоді функція F приймає неозначену вартість для енергії zero; т. зн., що всі репрезентаційні точки в фазовім просторі зібралися в комірці з найнищою енергією, або іншими словами всі члени збору знаходяться в супочинку. Се умова скрайного звиродніння. Збір переходить отже від стану клясичного статистичного розкладу для великих вартостей λ до стану дегенерації, коли λ зближується до zero. Для малих вартостей λ члени малих скоростей є частіші чим в зборі клясичного розкладу.

В статистичній теорії Фермі заходить дегенерація тоді, коли λ є велике і від'ємне. Тоді функція F є постійна і рівнається одиниці для широкої області енергії ϵ , відтак вона зменшується виложничо після права Мексуеля. Всі комірки zeroвої енергії в фазовім просторі є тоді виповнені. Члени малих скоростей є менше часті, чим се є вказане законом Мексуеля.

