Володимир Кучер

Колибання в ґазах в світлі новітніх квантових статистик.

I.

Простір виповнений ґазом є частиною укладу з f степенями свободи. Він зложений є з фазових просторів елєментарних творів-молєкулів. Опис фазового простору означений буде $2f$ співрядними, а саме f співрядними положення і f їм приналежними імпульсами. Фазовий простір вивінований енергією ε розпадається знов на рівні собі комірки розмірів h^f так, що до i-тої комірки належить вартість ε_i енергії. Як возьмем до опису руху поодиноких частин збору три співрядні положення (x, y, z) і три їм відповідні імпульси p_x, p_y, p_z, тоді фазовий простір буде 6-розміровий, зложений з комірок енергії величини h^3.

Макроскопійний стан ґазу є означений, коли є знане число молєкулів n_i в кождій інфінітезімальній области енергії $\Delta\varepsilon$, т. зн. коли є знана скількість n_i елєментарних укладів для кождої комірки в стані статистично-термодинамічної рівноваги. Число W можливих реалізацій макроскопійного стану буде добутком чисел w_i можливих реалізацій комплєксіонів мікроскопійного стану, отже

$$W = \Pi_i w_i. \tag{1}$$

Величина ентропії ґазу визначується теоремою Больцмана, а саме:

$$S = k \log W, \tag{2}$$

де k є больцманівська постійна.

Уявім собі, що в просторі виповненім одно-атомовим ґазом вибрали ми якийсь обєм V, який тим тільки виріжнюється від цілого простору, що в нім може відбуватися виміна енергії лише між молєкулами, які належать до інфінітезімальної области енергії $\Delta\varepsilon$; виміна енергії частинок іншої области енергії є виключена в обємі V. З тої причини зміняється в обємі V скількість молєкулів з области енергії $\Delta\varepsilon$; раз вони загущуються — то знова ріднуть. В наслідок цього повстають в обємі V колибання скількости молєкулів n_i, які належать до інфінітезімальної области енергії $\Delta\varepsilon$. Коли n_i є середньою вартістю молєкулів области $\Delta\varepsilon$, а Δ_i їх прибутком відносно убутком, тоді хвилева вартість частинок области $\Delta\varepsilon$ в обємі V буде $(n_i \pm \Delta_i)$. Число W правдоподібних можливих комплєксіонім інфінітезімальної области $\Delta\varepsilon$ отримаємо, коли замість n_i впровадимо вартість $(n_i \pm \Delta_i)$.

Ентропія ґазу в цілім просторі виносить:

$$S = s_1 + s_2, \tag{3}$$

де s_1 означає ентропію обєму V, а s_2 ентропію для простору з виїмком обєму V. Розвиваючи виражіння для ентропії s_1, з огляду на Δ_i аж до квадратових членів, отримаємо:

$$s_1 = \bar{s}_1 + \frac{\partial s_1}{\partial \Delta_i} + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \bar{s}_1}{\partial \Delta_i^2}\Delta_i^2, \tag{4}$$

де риси над s_1 означають середні вартости. Простір по виняттю з нього V представляє обєм нескінчено великий в порівнанню до обєму V, отже Δ_i^2 є дуже мала величина у віднесенню до нескінчено великого обєму. Тому розвинення ентропії s_2 вистарчить урвати на Δ_i; отже буде:

$$s_2 = \bar{s}_2 + \frac{\partial s_2}{\partial \Delta_i}\Delta_i. \tag{5}$$

А що в якійсь хвилині часу мусить зайти термодинамічна рівновага в цілім укладі, тому в такім випадку мусить бути:

$$\frac{\partial \bar{s}}{\partial \Delta_i} = 0, \tag{6}$$

а в послідовности також:

$$\frac{\partial \bar{s}_1}{\partial \Delta_i} = 0 \qquad \text{і} \qquad \frac{\partial \bar{s}_2}{\partial \Delta_i} = 0. \tag{6a}$$

З огляду на останні реляції, ентропія цілого укладу буде визначена тепер як:

$$s_1 + s_2 = \bar{s}_2 + \bar{s}_1 + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \bar{s}_1}{\partial \Delta_i^2}\Delta_i^2. \tag{7}$$

На основі знов вище поданого заложення до порівнання нескінчено великого обєму простору з обраним обємом V, можна в послідовности написати, що:

$$s_2 = \bar{s}_1 + \bar{s}_2. \tag{8}$$

Тоді для вартости ентропії в обємі V отримаємо:

$$s_1 = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \bar{s}_1}{\partial \Delta_i} \Delta_i^2. \tag{9}$$

На основі теореми Больцмана приріст статистичної правдоподібности dW для прибутку молекулів Δ_i з области $\Delta\varepsilon$ є:

$$dW = C \,.\, e^{\frac{s_1}{k}} \,.\, d\Delta_i, \tag{10}$$

де C є постійною, або з огляду на вартість s_1 з (9):

$$dW = C \,.\, e^{\frac{1}{2k} \frac{\partial^2 \bar{s}_1}{\partial \Delta_i^2} \Delta_i^2} \,.\, d\Delta_i. \tag{11}$$

З порівнання звязків (10) і (11) отримуємо:

$$2s_1 = \frac{\partial^2 \bar{s}_1}{\partial \Delta_i^2} \Delta_i^2,$$

або:

$$\Delta_i^2 = \frac{2 log\ W}{\frac{\partial^2 \bar{s}_1}{\partial \Delta_i^2}}. \tag{12}$$

Вибравши пересічну вартість для $log\ W$ дістанемо як пересічну вартість квадрату колибання:

$$\bar{\Delta}_i^2 = \frac{k}{-\frac{\partial^2 \bar{s}_1}{\partial \Delta_i^2}}, \tag{13}$$

яка залежить тільки від ентропії ґазу. А що остання висловлюється числом правдоподібности W можливих реалізацій комплексіонів, тому колибання ґазу є залежні тільки від правдоподібного розкладу комплексіонів в поодиноких інфінітезімальних областях.

II.

По виводам клясичної статистики, яка вважає молекули ґазу статистично незалежними між собою, мікроскопійний стан ґазу є означений, коли є знані комплексіони елементарної области, т. зн. коли є знане, в якій комірці енерґії кождий молекул сидить. Коли отже в i — тій елементарній области є n_i молекулів, а z_i її скількість комірок, тоді можна розложити молекули по коміркам на $z_i^{n_i}$ ріжних способів. Можливих отже способів розкладу n_i молєкулів на всі комірки цілости буде: $\prod_i z_i^{n_i}$. Скількість знов можливих вимін, які можуть виступати між n молєкулами цілости без достерігальної ріжниці компдєксіонів виносить $\frac{n!}{\prod_i n_i}$ (де n означає скількість молєкулів цілости стану). Тоді повне число всіх комплєксіонів цілости виносить:

$$W = n! \prod_i \frac{z_i^{n_i}}{n_i!} \,. \tag{14}$$

Комплєксіони, які повстають тільки через виміну тотожних молєкулів, не ріжняться між собою, а як такі можуть бути тільки раз зачислені. З тої причини як вартість для W отримаємо:

$$W = \prod_i \frac{z_i^{n_i}}{n_i!} \,. \tag{15}$$

На основі теореми Больцмана (при застосуванні формули Штірлінґа) ентропія цілости укладу є:

$$S = k \sum_i n_i \,(log\ z_i - log\ n_i). \tag{16}$$

Заступім в останнім рівнанню n_i хвилевою вартістю частинок $(n_i + \Delta_i)$ в обємі V і визначім $\frac{\partial^2 \overline{S_1}}{\partial \Delta_i^2}$, а відтак підставмо це у взорі (13) на середній квадрат колибання $\overline{\Delta^2}$ в обємі V, тоді отримаємо:

$$\overline{\Delta_i^2} = n_i. \tag{17}$$

Ділянням останньої рівности на $n_i{}^2$, отримаємо квадрат середнього релятивного колибання в обємі V:

$$\left(\frac{\overline{\Delta_i}}{n_i}\right)^2 = \overline{\delta_i}^2 = \frac{1}{n} \,. \tag{17a}$$

Однак клясична механіка статистична, доповнена Плянком квантовою структурою не погоджується з теоремою Нернста, яка вимагає, щоби в границях безоглядного зера ентропія ґазу стреміла також до зерової вартости, а ніколи не приймала відємних вартостей. В границі безоглядного зера всі молєкули ґазу находяться в першім квантовім стані, т. зн. $n^I = n$, а розклад енерґії знов є такий, що: $z^I = z = 1$. Стосуючи повисші умови у взорі (16), отримаємо, що:

$$\lim_{T \to 0} S = - n \log n,$$

т. зн. заперечення постулятові теореми Нернста.

Крім сього ще інші справи, а головно справи звязані зі звироднінням ґазу, — клясична теорія статистична не була в силі як слід пояснити. Тому виявилася потреба наставлення нової теорії одноатомового ґазу, яка вияснювалаби вповні правди, іншими дорогами осягнені. З квантових статистичних теорій, що ведуть до устійнення рівнання стану совершенного ґазу, дві закріпилися в новітній фізиці, а саме теорія Айнштайна і Фермія.

III.

Айнштайн оснував свою теорію на квантовій статистиці Бозого[1]; він переніс статистичні заложення Бозого для світляних квантів на матеріяльний ґаз. По думці сеї теорії не є рівнодушне при розкладі молекулів по коміркам енерґії в мікроскопійнім стані, чи комірка є ще порожна, чи може вже обсаджена одним або більше молекулами, що допускала клясична теорія. Правдоподібність мікроскопійного стану $w_i^{n_i}$ в фазовім просторі $\Delta\varphi_i$ тратить свою важність, т. зн. що теорія Айнштайна зриває із взаїмною незалежністю статистичною молекулів.

Комбінаторійний проблем Айнштайна є ось такий: в інфінітезімальній области розложити n_i молекулів на z_i комірок, не виріжнюючи n_i молекулів між собою. Є се знане завдання: „найти число комбінацій z_i елементів для n_i — тої кляси“. Висловом сего є:

$$w_i = \frac{(n_i + z_i - 1)!}{n_i!\,(z_i - 1)!} \tag{18}$$

як правдоподібна скількість комплексіонів i — тої інфінітезімальної области. А що находиться в $\Delta\varphi_1$ молекулів n_1, в $\Delta\varphi_2$ молекулів n_2, . . . , в $\Delta\varphi_i$ молекулів n_i і т. д., тому як правдоподібну скількість комплексіонів для розкладу цілости стану отримаємо:

$$W = \prod_i \frac{(n_i + z_i - 1)!}{n_i!\,(z_i - 1)!}. \tag{19}$$

Пермутації n молекулів між собою є недопустимі, бо по бозівському численню не дадуть вони вже ніяких нових случаїв. Ентропію ґазу визначимо тоді через:

[1]) A. Einstein, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wissen. 1924, 22, 261; 1925. 26. 3.

$$S = k \sum_{i} \left[(n_i + z_i) \, log \, (n_i + z_i) - n_i \, log \, n_i - z_i \, log \, z_i \right] \quad (20)$$

коли числа n_i і z_i уважаємо як великі в порівняннюдо 1.

Пристосуймо останній взір до визначення колибань молекулів в обємі V. Заступаючи n_i хвилевою вартістю $n_i + \Delta_i$ і обчислюючи $\frac{\partial^2 \bar{s}_1}{\partial \Delta_i{}^2}$, отримаємо як вартість середнього квадрату колибань:

$$\bar{\Delta}_i{}^2 = n_i + \frac{n^2_i}{z_i}, \quad (21)$$

або вартість середнього релятивного колибання:

$$\bar{\delta}_i{}^2 = \frac{1}{n_i} + \frac{1}{z_i} \text{ [1]}). \quad (22)$$

По словам останнього рівняння колибання в ґазі складаються з двох частей. Якби молекули були від себе незалежні, тоді колибання визначувавби перший складник правої сторони (22). В послідовності зірвання розкладу з незалежністю молекулів є другий складник, який зовсім не залежить від густоти частинок ґазу, а який визначують тільки елементарна область енерґії $\Delta\varepsilon$ і обєм V. Сей складник є анальоґією до відповідного члена в колибаннях густоти енерґії чорного промінювання. Сю анальоґію можна відразу предвидіти, бо теорія Айнштайна, се — перенесення теорії світляних квантів у світ матеріяльного ґазу.

IV.

До зовсім іншого висліду для колибань ґазів веде статистична теорія Фермія[2]). Вона не тільки відкидає незалежність молекулів ґазу в їх розкладі по коміркам енерґії, але вона обмежує скількість мікроскопійних станів ще дальше. Фермі вводить прінціп Павлія до теорії ґазу і жадає, щоби в комірці i — того фазового простору був що найвище один молекул; таким робом допускає він як числа обсади тільки 0 або 1.

Приймаючи сю основу розкладу ґазу отримаємо як правдоподібне число комплексіонів в i — тім фазовім просторі:

---

[1]) Сей взір випровадив Айнштайн в теорії одноатомового ґазу стосуючи статистику Бозого. Однак вже кілька літ раніше перед проголошенням теорії Бозого подав подібний взір Р. Фірт на основі інших міркувань. (R. Fürth: Schwankungserscheinungen in der Physik, Sammlung Vieweg u. Sohn B. 48. Braunschweig).

[2]) E. Fermi, Linc. Rend. 1926, 3, 145. Zeits. f. Phys. 1926, 36. 902.

$$w_i = \frac{z_i\,!}{n_i\,!\,(z_i - n_i)\,!}, \tag{23}$$

де як передтим n_i є числом молекулів, а z_i числом комірок того простору. Отже термодинамічна правдоподібність макроскопійного стану є:

$$W = \prod_i \frac{z_i\,!}{n_i\,!\,(z_i - n_i)\,!}. \tag{24}$$

Визначуючи ентропію ґазу отримаємо:

$$S = k \sum_i \left[n_i \log z_i - n_i \log n_i - (z_i - n_i) \log (z_i - n_i) \right]. \tag{25}$$

Коли в останньому виражінню (25) заступимо n_i через $(n_i + \Delta_i)$ і визначимо з нього $\frac{\partial^2 s_1}{\partial \Delta_i^{\,2}}$ для обєму V, отримаємо з рівняння (13) як середній квадрат колибання:

$$\overline{\Delta_i^2} = n_i - \frac{n_i^{\,2}}{z_i},$$

а дальше середній квадрат релятивного колибання:

$$\overline{\delta_i^{\,2}} = \frac{1}{n_i} - \frac{1}{z_i}. \tag{26}$$

Сей взір дуже нагадує своїм видом взір (22), отриманий з теорії Айнштайна. Він ріжниться від (22) тим, що другий складник має відємний знак. З того виходить, що колибання в ґазі отримані статистикою Фермія є менші від колибань клясичної статистики. Такого висліду можна було надіятися з порівняння рівнань для ґазу, отриманих обома статистичними теоріями[1]).

V.

Цікава і гідна уваги є справа рівнянь для колибань (22) і (26) обох теорій в температурі безоглядного зера. В границях сеї температури по теорії Айнштайна — всі молекули ґазу находяться в першім квантовім стані, отже:

---

[1]) Рівняння ґазу Айнштайна є: $n_i = \left(B e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1\right)^{-1}$, де B є функцією температури T. Рівняння знов ґазу Фермія має вид: $n_i = \left(A e^{\frac{\varepsilon}{kT}} + 1\right)^{-1}$, де B є також функцією температури; а ε в обох рівняннях означає енерґію.

$$n' = n,$$

та всі вони є зібрані в одній комірці найнищої енерґії, т. зн.:

$$z' = 1.$$

Стосуючи отсі умови в рівнанню (22) отримаємо як квадрат релятивних колибань ґазу в границі безоглядного зера:

$$\bar{\delta}^2 = \frac{n+1}{n} \tag{22a}$$

Виходить отже з теорії Айнштайна, що колибання в границях безоглядного зера є все таки більші від колибань клясичної статистики в нормальних обставинах. Інакше представляється справа колибань в границях безоглядного зера в теорії Фермія. По її виводам енерґія укладу є все скінчена навіть при безоглядним зері (енерґія зерової точки). В границях сеї температури молекули змагають обсадити всі комірки, т. зн. $\lim_{T \to 0} n_i \longrightarrow z_i$, а при безоглядним зері $n_i = z_i$. Коли застосуємо повищі висновки до рівнання (26), тоді дістаємо:

$$\bar{\delta}_i^2 = \bar{\delta}^2 = 0. \tag{26a}$$

То значить, що при безоглядним зері колибання в ґазі зовсім зникають при незникаючій густоті та істнуючій пруживості ґазу.

Останній висновок з теорії Фермія стоїть в разячім противенстві до висновку з теорії Айнштайна. Ця справа вимагає ще вияснення, а се мабуть буде рішаючим мотивом в користь одної з теорій. Можливе, що филяста теорія ґазу, основана на теорії матеріяльних филь, кине сніп світла на сю справу. Може звязь між фазами филь матеріяльних буде дальшим дороговказом в полі на розпутті.

VI.

Істнує ще одна статистична теорія, яку подав французький фізик Брілюен[1]), а яка є немов злукою всіх трьох вже згаданих статистик. Брілюен основує свої розумування на заложенні, що присутність молекула в комірці зменшує правдоподібність a priori іншого молекула у тій самій комірці, у відношенні β. Коли отже і в тій елементарній области є z_i комірок енерґії, а n_i молекулів, тоді скількість комірок отворених для додаткового $(n_i + 1)$ — ого

[1]) M. Brillouin, Compt. Rend. 1927, 184., 589.

молекула є $(z_i - \beta n_i)$. Правдоподібне число можливих уложень частинок n_i по коміркам z_i, що підлягають сим умовинам буде:

$$w_i = z_i (z_i - \beta)(z_i - 2\beta) \ldots . (z_i - \overline{n - 1 . \beta}),$$

або:

$$w_i = \frac{\beta^{n_i}\, \Gamma\left(\frac{z_i}{\beta} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{z_i}{\beta} - n_i + 1\right)}. \tag{27}$$

Тоді термодинамічна правдоподібність макроскопійного стану цілости має вид:

$$W = n!\, \prod_i \beta^{n_i} \frac{\Gamma\left(\frac{z_i}{\beta} + 1\right)}{n_i!\, \Gamma\left(\frac{z_i}{\beta} - n_i + 1\right)}. \tag{28}$$

З вартости W визначуємо ентропію як:

$$S = k\left[n \log n + \sum_i \left\{n_i \log \beta + \frac{z_i}{\beta} \log \frac{z_i}{\beta} - n_i \log n_i - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \left(\frac{z_i}{\beta} - n_i\right) \log \left(\frac{z_i}{\beta} - n_i\right)\right\}\right] \tag{29}$$

коли n_i і z_i є великі у відношенню до 1.

Заступім тепер у вартости для ентропії інфінітезімальної области ентропії n_i через $(n_i + \Delta_i)$, та визначім вартість $\frac{\partial^2 \overline{s_1}}{\partial \Delta_i^{\,2}}$ для обему V, тоді на основі рівнання (13) маємо як середній квадрат колибань в ґазі:

$$\overline{\Delta_i^2} = n_i - \beta \frac{n_i^{\,2}}{z_i}.$$

а відтак як середній квадрат релятивних колибань:

$$\overline{\delta_i^{\,2}} = \frac{1}{n_i} - \frac{\beta}{z_i}. \tag{31}$$

Залежно від вартости співчинника β, отримаємо: для $\beta = 0$, колибання, що випливають з клясичної статистики, для $\beta = -1$, колибання по теорії Айнштайна, а для $\beta = +1$, колибання статистики Фермія.

Статистична теорія Брюлюена не вносить до справи теорії ґазів нічо нового; лучить вона тільки в цілість всі три статистичні теорії, тому належить її уважати як метод до відріжнення між трома статистичними випадками.