

Quantenstatistik und Kontinuumsphysik

Von ERWIN LOHR*

(Z. Naturforschg. 3a, 625—636 [1948]; eingegangen am 13. Februar 1948)

In Weiterentwicklung der Gedanken, welche der thermodynamischen Herleitung des Planckschen Strahlungsgesetzes zugrunde liegen, werden die quantenstatistischen Verteilungsgesetze von der Thermodynamik her ohne statistische Hilfsmittel gewonnen. Das quantenhafte Element ergibt sich wieder automatisch vermöge des Entstehens bzw. Vergehens von stehenden Eigenschwingungen im Hohlraum. — Die de Broglie-Relation wird für diese Eigenschwingungen nicht vorausgesetzt, sondern im Zusammenhange mit den thermodynamischen Überlegungen erschlossen. Die Annahme, daß in dem mit den Materiewellen durch eine semipermeable Wand koexistierenden Gasgemisch beim Fermi-Dirac-Gas der Normalzustand und ein einfach angeregter, beim Bose-Einstein-Gas überdies alle zugehörigen vielfach angeregten Zustände auftreten, entspricht, wie abschließend herausgearbeitet wird, den Voraussetzungen der Quantenstatistiken über die Besetzungszahlen der Zellen des Phasenraumes.

Der Verfasser hat in einer Reihe von Arbeiten die von Gustav Jaumann, einem Schüler Ernst Machs, aufgebaute „Kontinuitätstheorie“ der physikalischen Erscheinungen weiterentwickelt. Vom Blickpunkte der heutigen physikalischen Forschung, aus der die Quanten- bzw. Wellenmechanik, zumindest in ihren für die Anwendungen wesentlichen Zügen, nicht mehr wegzudenken ist, erscheinen die alten Jaumannschen Formulierungen als merklich zu orthodox.

In seiner Arbeit „Ein thermodynamischer Weg zum Planckschen Strahlungsgesetz“¹ suchte der Verf. erstmals einen Übergang von der klassischen Thermodynamik, also einer kontinuums-theoretischen Darstellung der Beobachtungen, zum Kerne jener Vorstellungen, welche M. Planck gerade im Zusammenhange mit der Aufstellung seines Strahlungsgesetzes entwickelte. Als Verbindungsglied dienten die stehenden elektromagnetischen Wellen im Rayleigh-Jeansschen Modell der Hohlraumstrahlung. Dabei wurde nachdrücklich der quantenhafte Charakter der bei diesen Untersuchungen in Frage kommenden, auf die Eigenschwingungen des Hohlraumes entfallenden Energieänderungen betont. Da im folgenden durchweg koexistierende Gleichgewichtszustände betrachtet werden, besitzt eine überhaupt auftretende, also „angeregte“ Eigenschwingung stets die gesamte, ihr jeweils zustandsmäßig zukommende Energie².

* Werfenweng, Post Pfarrwerfen (Salzburg, Österreich).

In der vorliegenden Arbeit sollen nun ähnliche Gedankengänge herangezogen werden, um die Ergebnisse der modernen „Quantenstatistiken“ ohne Verwendung korpuskularstatistischer Methoden zu gewinnen.

Während sich die Hohlraumstrahlung naturgemäß aus elektromagnetischen Wellen aufbaut und die Forderung der Koexistenz mit einem hypothetischen „Strahlungsgase“ unter Hinzunahme bestimmter, „einfachster“ Voraussetzungen dazu diente, die Energieverteilung innerhalb der Hohlraumstrahlung als Funktion der Temperatur und der Frequenz zu gewinnen, haben wir es jetzt primär mit einem materiellen Gase zu tun, dem eine koexistierende, zunächst hypothetische Wellenstrahlung zugeordnet wird. Vom Standpunkt der Wellenmechanik ist es klar, daß es sich dabei nur um de Broglie-Wellen handeln kann. Im folgenden soll aber in korpuskularquantentheoretischer Hinsicht so wenig als möglich vorausgesetzt und vorerst einfach von den rein thermodynamischen Ansätzen des idealen Gases ausgegangen werden. Als selbstverständlich, d. h. ohne jeweilige nähere Begründung, werden wir dementsprechend lediglich thermodynamische Sätze verwenden.

¹ E. Lohr, Z. Physik **116**, 454 [1940].

² Vgl. Anm. 1, S. 456—457. Es erinnert dieses Verhalten an das „Alles- oder Nichtsgesetz“ in der Physiologie: Gar keine oder volle Erregung der sensiblen Nerven des Herzmuskels, der einzelnen Skelettmuskelfasern.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

1. Erste Voraussetzungen, Thermodynamik der Materiewellen

Für die Energie eines idealen Gases je Volumeneinheit, also für seine Energiedichte, gilt nach der klassischen Thermodynamik die Relation:

$$u = \varrho c_v T, \quad (1)$$

worin ϱ, c_v, T die Massendichte, die spezifische Wärme bei konstantem Volumen und die absolute Temperatur bedeuten. Zu dieser Relation tritt die Gasgleichung:

$$p = \frac{R}{M} \varrho T, \quad (2)$$

wenn p den Druck, R die allgemeine Gaskonstante und M die Masse eines Mols bezeichnen. Aus (1) und (2) folgt für ideale Gase

$$p = \frac{R}{M c_v} u = \frac{1}{\mu} u. \quad (3)$$

Diese Beziehung ersetzt die Relation $p = u/3$, welche für die Plancksche Hohlraumstrahlung gilt; der Zahlenwert von μ ist für das Folgende überaus bedeutungsvoll.

Die Erfahrung lehrt, daß die „Molwärme“ $M c_v$ für je eine ganze Gruppe von Gasen als konstante Größe behandelt werden darf. Der Kleinstwert ergibt sich für die sogenannten „eiatomigen“ Gase und beträgt

$$M c_v = \frac{3}{2} R = \mu R. \quad (4)$$

Für andere Gruppen pflegt man μ gleich $5/2$ („zweiatomige“ Gase) bzw. gleich 3 („drei- und mehratomige“ Gase) zu setzen.

Die Erfahrung lehrt weiter, daß sich μ auch bei diesen Gruppen mit gegen den absoluten Nullpunkt abnehmender Temperatur dem Werte $3/2$ nähert. Wir werden also in den Gasen kleinster Molwärme, also relativ kleinster Energiedichte, ideale Gase „einfachster“ Struktur zu sehen haben. Zur Aufstellung neuer theoretischer Beziehungen wird man stets auf den jeweils einfachsten Fall zurückgehen, so demnach auch jetzt, bei der Zuordnung einer materiellen Wellenstrahlung zu den thermodynamischen Ansätzen eines idealen Gases, auf die Relation (4).

Wir wenden uns nun dieser Wellen-Strahlung zu. Wieder, wie bei der Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes, werden wir einen

Hohlraum voraussetzen, in dem sich stehende Wellen ausgebildet haben. Die Hohlraumwände sollen Materie-Wellen nur des einen, jeweils betrachteten Gases emittieren bzw. absorbieren und nach außen oder von außen nichts außer Arbeit und Wärme durchlassen.

Zu den Voraussetzungen der Thermodynamik der Hohlraumstrahlung, welche wir hier natürlich beibehalten wollen, gehört es, daß bei konstantem Hohlraumvolumen V die gesamte emittierte Energie aus Wärme q entsteht und die gesamte absorbierte Energie sich in Wärme rückverwandelt. Mit Benützung von (3) gilt dann für den Hohlraum:

$$d'q = d(uV) + p dV = V du + \left(1 + \frac{1}{\mu}\right) u dV. \quad (5)$$

Da das gesamte Emissions- bzw. Absorptionsvermögen der Wände, außer von ihrer eigenen Beschaffenheit, nur von ihrer Temperatur, nicht aber vom Volumen V des eingeschlossenen Hohlraumes abhängen wird, gelangen wir über ein dem Kirchhoffschen entsprechendes Gesetz zu der Folgerung, daß die Energiedichte u der materiellen Hohlraumstrahlung im Gleichgewichtsfall lediglich eine Funktion der Temperatur T der Begrenzungswände sein, aber nicht von V abhängen kann³.

Bezeichnet

$$S = sV \quad (6)$$

die Entropie bzw. Entropiedichte des Hohlraumes, so folgt aus (5)

$$dS = \frac{V}{T} \frac{du}{dT} dT + \left(1 + \frac{1}{\mu}\right) \frac{u}{T} dV \quad (7)$$

und daraus, da dS ein totales Differential bedeutet,

$$u = \text{const } T^{\mu+1} = \check{a} T^{\mu+1}. \quad (8)$$

Um nun von der Energiedichte der Gesamtstrahlung zur gesuchten Energieverteilung auf die einzelnen Wellenlängenbereiche fortzuschreiten, wenden wir, genau wie schon in einer früheren Arbeit des Verf.⁴, den Energie- und Entropiesatz nicht mehr auf die Gesamtstrahlung,

³ Man beachte, daß im Falle der Koexistenz der Gasphase mit einer zweiten, etwa mit der festen Phase, der Gasdruck p , also hier wegen (3) auch u , nur eine Funktion von T ist.

⁴ E. Lohr, Z. Physik 103, 454 [1936].

sondern lediglich auf den unterhalb irgendeiner bestimmten Frequenz, also oberhalb der entsprechenden Wellenlänge λ liegenden Teil derselben an. Wir können uns die Verhältnisse etwa wie in Abb. 1 der unter Anm. 1 zitierten Arbeit durch zwei Hohlräume veranschaulichen, deren einer die voll ausgebildete, materielle Hohlraumstrahlung enthält, während der zweite von dem ersten durch eine semipermeable Wand, die nur Wellenlängen über λ durchläßt, getrennt ist. Die Grenze λ der Semipermeabilität denken wir uns willkürlich veränderlich, und außerdem soll das Volumen V des zweiten Hohlräumcs verändert werden können. Die Wände des II. Hohlräumcs sollen alle auffallende Strahlung in ihrer Zusammensetzung unverändert reflektieren. Da die Energie des zweiten Hohlräumcs jetzt auch adiabatisch und isochor, also lediglich durch Übertritt von Schwingungsenergie beim Verschieben der Durchlässigkeitsgrenze zwischen den beiden Hohlräumen beeinflusst werden kann, tritt für den Raum II zur Energiegleichung (5) noch ein der Berücksichtigung der Massenveränderlichkeit in materiellen Systemen entsprechendes Glied. Wir erhalten demgemäß, natürlich wieder unter Voraussetzung von (3):

$$d'q + \hat{g} dZ = d(V\hat{u}) + p dV \\ = V d\hat{u} + \left(1 + \frac{1}{\mu}\right) \hat{u} dV, \quad (9)$$

worin Z , die Anzahl der in V jeweils angeregt vorhandenen „Eigenschwingungen“, nach der bekannten Abzählung durch

$$Z = \frac{4\pi}{3} \frac{V}{\lambda^3} \quad (10)$$

gegeben ist. λ bezeichnet die jeweilige Grenzwellenlänge. \hat{g} bedeutet, wie aus der Thermodynamik bekannt, das „chemische Potential“, das im hier vorliegenden „Einkomponentensystem“ ebenso wie in den beiden zitierten Arbeiten mit der Enthalpie je Eigenschwingung in der Umgebung der jeweils ins Auge gefaßten unteren Grenzwellenlänge identisch ist. Natürlich wird \hat{u} , die Energiedichte im Raume II, außer von T auch von der Grenzwellenlänge λ abhängen. Wir wollen im folgenden als unabhängige Variable T , V und

$$\hat{\lambda} = \frac{1}{\lambda^{3/\mu}} \quad (11)$$

wählen. Es wird dann

$$dZ = \frac{4\pi}{3} \hat{\lambda}^\mu dV + \frac{4\pi\mu}{3} V \hat{\lambda}^{\mu-1} d\hat{\lambda}. \quad (12)$$

Aus (9) und (12) ergibt sich weiter

$$dS = \frac{1}{T} \left\{ V \frac{\partial \hat{u}}{\partial T} dT + \left[V \frac{\partial \hat{u}}{\partial \hat{\lambda}} - \frac{4\pi\mu}{3} V \hat{\lambda}^{\mu-1} \hat{g} \right] d\hat{\lambda} + \left[\left(1 + \frac{1}{\mu}\right) \hat{u} - \frac{4\pi}{3} \hat{\lambda}^\mu \hat{g} \right] dV \right\}. \quad (13)$$

Wieder benutzen wir jetzt die Tatsache, daß dS ein totales Differential bedeutet. Es ergibt sich so aus dem 1. und 2. Gliede der rechten Seite

$$\frac{\partial \hat{g}}{\partial T} = \frac{\hat{g}}{T} - \frac{3}{4\pi\mu T \hat{\lambda}^{\mu-1}} \frac{\partial \hat{u}}{\partial \hat{\lambda}} \quad (14)$$

und aus dem 1. und 3. Gliede mit Benützung von (14):

$$\hat{u} = \frac{T}{\mu+1} \frac{\partial \hat{u}}{\partial T} + \frac{\hat{\lambda}}{\mu+1} \frac{\partial \hat{u}}{\partial \hat{\lambda}}. \quad (15)$$

Wie auf S. 456 der unter Anm. 4 zitierten Arbeit erhält man die Gleichungen der Charakteristiken dieser linearen, partiellen Differentialgleichung in der Form:

$$(\mu+1) d \ln T = (\mu+1) d \ln \hat{\lambda} = d \ln \hat{u}. \quad (16)$$

Sie liefern

$$\frac{\hat{\lambda}}{T} = \text{const}, \quad \frac{\hat{u}}{\hat{\lambda}^{\mu+1}} = \text{const}, \quad (16')$$

woraus sich schließlich in voller Übereinstimmung mit (8) und in Analogie zum Wienschen Verschiebungsgesetz ergibt

$$\hat{u} = \hat{\lambda}^{\mu+1} \Psi \left(\frac{\hat{\lambda}}{T} \right) = T^{\mu+1} \left(\frac{\hat{\lambda}}{T} \right)^{\mu+1} \Psi \left(\frac{\hat{\lambda}}{T} \right). \quad (17)$$

Hierin bezeichnet $\Psi(\hat{\lambda}/T)$ eine Funktion des Argumentes $\hat{\lambda}/T$. Aus Gl. (17) findet man weiter für die Energiedichte $u(\hat{\lambda}, T)$ des Wellenlängen- bzw. Frequenzbereiches $\hat{\lambda}$ bis $\hat{\lambda} + d\hat{\lambda}$

$$u(\hat{\lambda}, T) = \frac{\partial \hat{u}}{\partial \hat{\lambda}} = \hat{\lambda}^\mu \left[(\mu+1) \Psi \left(\frac{\hat{\lambda}}{T} \right) + \frac{\hat{\lambda}}{T} \Psi' \left(\frac{\hat{\lambda}}{T} \right) \right] \\ = \hat{\lambda}^\mu F \left(\frac{\hat{\lambda}}{T} \right), \quad (18)$$

worin $\Psi'(\lambda/T)$ die Ableitung nach dem Gesamtargumente und $F(\lambda/T)$ eine durch (18) definierte Funktion von λ/T bedeuten. Aus dem 2. und 3. Gliede von (13) erhalten wir endlich

$$\frac{\partial \hat{u}}{\partial \hat{\lambda}} = \frac{4\pi\mu}{3} \hat{\lambda}^\mu \frac{\partial \hat{g}}{\partial \hat{\lambda}} \quad (19)$$

und weiter mit Verwendung von (14)

$$\hat{g} = T \frac{\partial \hat{g}}{\partial T} + \hat{\lambda} \frac{\partial \hat{g}}{\partial \hat{\lambda}}. \quad (20)$$

Analog zu (15) bis (17) schließt man aus (20)

$$\hat{g} = TX(\lambda/T), \quad (21)$$

worin auch X eine Funktion von λ/T bezeichnet. Man verifiziert mittels (14), (18) und (19) unmittelbar den Ansatz

$$\hat{g} = T \left[C + \frac{3}{4\pi\mu} \int F\left(\frac{\hat{\lambda}}{T}\right) d\left(\frac{\hat{\lambda}}{T}\right) \right], \quad (22)$$

worin C eine Integrationskonstante ist. Ebenso verifiziert man nach einigen Umformungen an Hand von (13) den Ansatz

$$S = V \hat{\lambda}^\mu \left[\int \frac{\hat{\lambda}}{T} \Psi'\left(\frac{\hat{\lambda}}{T}\right) d\left(\frac{\hat{\lambda}}{T}\right) - \frac{4\pi}{3} C \right]. \quad (23)$$

Eine oft, so auch für die eben erwähnte Verifikation, gut brauchbare Umformung soll hier noch explizit gegeben werden, wobei wir zur Abkürzung $x = \lambda/T$ einführen. Vermöge (18) haben wir definitionsgemäß

$$\begin{aligned} \int x \Psi'(x) dx &= \int F(x) dx - (\mu + 1) \int \Psi(x) dx \\ &= \int F(x) dx - (\mu + 1) x \Psi(x) \\ &\quad + (\mu + 1) \int x \Psi'(x) dx, \end{aligned} \quad (24)$$

woraus

$$\int x \Psi'(x) dx = \frac{\mu + 1}{\mu} x \Psi(x) - \frac{1}{\mu} \int F(x) dx \quad (24')$$

folgt.

Lösen wir noch die wieder der Definitionsgleichung (18) entsprechende, gewöhnliche, lineare Differentialgleichung

$$\frac{d\Psi}{dx} + (\mu + 1) \frac{\Psi}{x} = \frac{F(x)}{x}, \quad (18')$$

so ergibt sich

$$\Psi = x^{-(\mu+1)} [\text{const} + \int x^\mu F(x) dx], \quad (25)$$

und indem wir diesen Wert in (24') einsetzen:

$$\begin{aligned} \int x \Psi'(x) dx &= \left(1 + \frac{1}{\mu}\right) x^{-\mu} \\ &\quad \cdot \left[\text{const} + \int x^\mu F(x) dx \right] - \frac{1}{\mu} \int F(x) dx. \end{aligned} \quad (24'')$$

2. Weitere Voraussetzungen. Koexistenz zwischen Materiewellen und Gas

Wir setzten bisher in Hohlräumen eine materielle Wellenstrahlung voraus, die mit den Eigenschaften eines Gases nur insofern zu tun hatte, als der Strahlungsdruck p mit der Energiedichte durch die Relation (3) verknüpft war.

Um eine engere Beziehung zwischen Gas und Materiewellen herzustellen, bietet sich vom thermodynamischen Standpunkte die Forderung der Koexistenz von Gas und Strahlung dar. Da wir eine Antwort auf die Frage der Energieverteilung über die Wellenlängenbereiche der Strahlung suchen, müssen wir mit der zuletzt behandelten, jeweils durch eine Grenzfrequenz- bzw. Wellenlänge charakterisierten Strahlung arbeiten.

Die nächstliegende Forderung wäre die der Koexistenz von Gas und begrenzter Materiestrahlung bei gleicher Temperatur, gleichem Druck und natürlich gleichen chemischen Potentialen der beiden Partner. Analog, wie es sich bei der elektromagnetischen Hohlraumstrahlung ergab, wo uns obige Forderungen zum speziellen Rayleigh-Jeansschen Strahlungsgesetze führten, würden dieselben Forderungen auch jetzt ein viel zu spezielles und diesmal überdies völlig uninteressantes Verteilungsgesetz ergeben.

Wir verzichten also wieder auf die unnatürliche Voraussetzung einer Druckgleichheit zwischen Gesamtgas und Teilstrahlung und fordern vielmehr Druckgleichheit zwischen Gesamtgas und Gesamtstrahlung (beweglicher Kolben zwischen den Räumen I und III der Abb. 1).

Irgendeine Charakterisierung, die das mit dem jeweils betrachteten Wellen-Teilbereiche koexi-

stierende Gas sinngemäß auszeichnet, werden wir selbstverständlich brauchen. Als ein solches Charakteristikum bietet sich vom thermodynamischen Standpunkte lediglich die Konzentration c_K in einem Gasgemische dar. Das Gas, das dem gegebenen und mit den Materiewellen durch eine nur für es durchlässige, semipermeable Wand koexistierenden Gase zugemischt ist, wird aber auch nicht irgendein Fremdgas sein dürfen. Da wir nach der Energieverteilung über die Wellenlängenbereiche suchen, erscheint als einzige, sich vernünftigerweise anbietende Auszeichnung des zugemischten Gases ein energetischer Anregungszustand, also eine jeweils konstante Energiedifferenz ϵ des

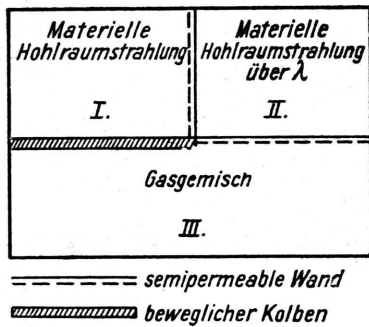


Abb. 1. Schematische Skizze des grundlegenden Gedankenexperimentes.

zugemischten Gases gegenüber dem, in seinem Normalzustande mit den Materiewellen koexistierenden Gase. Aus Gründen, die wir später klar erkennen werden, müssen wir noch von der Möglichkeit, daß sich die beiden Gase auch durch eine konstante (von ϵ unabhängige) Entropiedifferenz unterscheiden, Gebrauch machen. Abb. 1 verdeutlicht die vorausgesetzten Verhältnisse. Unsere weitere Rechnung folgt genau den für den vorliegenden Fall thermodynamisch vorgeschriebenen Beziehungen. Wir haben nur noch zu beachten, daß Koexistenz die Möglichkeit des materiellen Überganges aus einer Phase in die koexistierende von bestimmtem, physikalischem Zustand einschließt. Es soll sich also ein gewisser „Materieteil“ des koexistierenden Gases in eine entsprechende Eigenschwingung der Materiewellen verwandeln können und umgekehrt. Das wird man so zu verstehen haben, daß sich durch bzw. in der semipermeablen Wand zwischen II und III ein „quantenhafter“ Energieaustausch vollzieht, derart, daß eine an sich mögliche, an die jeweils kürzeste angeregte Eigenwelle anschließende,

noch unangeregte Eigenwelle den vollen Energiebetrag aufnimmt, der für den T entsprechenden, stationären Zustand erforderlich ist, während der entsprechende „Materieteil“ des Gases insofern verschwindet, als er physikalisch unbeobachtbar wird, also jedenfalls seine gesamte beobachtbare Eigenenergie abgibt⁵. Selbstverständlich kann der geschilderte Prozeß auch im umgekehrten Sinne verlaufen.

Man erkennt, wie vermöge der Existenz diskreter Eigenwellen durch die Koexistenzforderung sowohl die Vorstellung eines quantenhaften Energieaustausches wie auch die Vorstellung einer Unterteilung der Gesamtmaterie in bestimmte „Materieteile“ zwangsläufig hereinkommt. Wir wollen solche Materieteile, schon der bequemeren Sprechweise zuliebe, „Partikel“ nennen, ohne daß mit dieser Bezeichnung hier irgendwie die Vorstellung der diskreten, selbständigen, im Raume mückenschwarmartig bewegten Moleküle (Atome, Korpuskeln) der kinetischen Gastheorie verknüpft werden dürfte.

Der Koexistenzforderung wegen wird es notwendig sein, die in der Thermodynamik gewöhnlich auf Mole bezogenen Funktionen, und zwar vorerst die chemischen Potentiale, durch Division mit einer universellen Größe L — die natürlich die bekannte Loschmidtsche Zahl sein wird — auf die soeben eingeführten Partikel umzurechnen. Wir führen die Bezeichnungen ein:

$$M/L = m, \quad R/L = k, \quad mn = q, \quad (26)$$

worin m ersichtlich die Partikelmasse, k die Boltzmannsche Konstante und n die Anzahl der betreffenden Partikel je Volumeinheit, also die Partikeldichte bezeichnen. Sind n_0 bzw. n_1 die Partikeldichten des Gases im Normal- bzw. im angeregten Zustande, so sollen die Konzentrationen durch

$$c_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1} \quad (27)$$

definiert sein. Verstehen wir ferner unter $\hat{g}(p, T)$ die Enthalpie je Gaspartikel für das homogene Gas des Normalzustandes ($c_0 = 1$), und kann sich je eine Gaspartikel aus dem Normalzustande in den angeregten bzw. aus diesem in den Normalzustand zurückverwandeln, so fordert das Massen-

⁵ Man erinnere sich zur Veranschaulichung dieser Forderung etwa an die Verhältnisse bei Diracs unbeobachtbaren Elektronen negativer Energie.

wirkungsgesetz innerhalb des Raumes III bekanntlich:

$$\hat{g}_0 = \hat{g}(p, T) + kT \ln c_0 = \hat{g}(p, T) + \varepsilon - T\Delta s_0 + kT \ln c_1 = \hat{g}_1. \quad (28)$$

Hierin entspricht Δs_0 der Differenz der Entropiekonstanten in den beiden Zuständen, und wir schreiben

$$\Delta s_0 = (s_0)_1 - (s_0)_0 = -k\alpha. \quad (28')$$

Aus (27), (28) und (28') erhalten wir unmittelbar die wichtige Relation:

$$c_0 = \frac{1}{1 + e^{-\left(\frac{\varepsilon}{kT} + \alpha\right)}}. \quad (29)$$

Zur thermodynamischen Formulierung der Koexistenz dieses Gasteiles mit den Materiewellen im Raume II müssen wir auch $\hat{g}(p, T)$ explizit kennen. Nun ist bekanntlich:

$$\hat{g}(p, T) = \frac{(u + p - Ts)_{\text{Gas}}}{n} \quad (30)$$

und nach (1), (2), (3) und (26):

$$\frac{(u + p)_{\text{Gas}}}{n} = (\mu + 1)kT. \quad (30')$$

Für ein ideales Gas ergibt sich weiter als Entropiedichte

$$s_{\text{Gas}} = \varrho \left(c_v + \frac{R}{M} \right) \ln T - \varrho \frac{R}{M} \ln p + (s_0)_0 n; \quad (30'')$$

daraus folgt mit (2), (3), (26) und, da wegen der vorausgesetzten Druckgleichheit zwischen den Räumen I und III (vgl. die Abb. 1) gemäß (8)

$$p = \frac{\check{a}}{\mu} T^{\mu+1} \quad (31)$$

zutrifft:

$$\frac{s_{\text{Gas}}}{n} = (\mu + 1)k \ln T - k(\mu + 1) \ln T - k \ln \frac{\check{a}}{\mu} + (s_0)_0. \quad (30''')$$

Mit (30') und (30''') erhalten wir schließlich statt (30)

$$\hat{g}(p, T) = TC_{\text{Gas}}, \quad (32)$$

wenn die Konstante

$$C_{\text{Gas}} = \left[\mu + 1 - \ln \frac{\check{a}}{\mu} \right] k - (s_0)_0 \quad (32')$$

gesetzt wird.

Koexistenz des Gases (Index Null) im Raume III mit den Materiewellen im Raume II — Temperaturgleichheit innerhalb des Gesamtsystems setzen wir ja dauernd voraus — bedingt noch (vgl. wieder Abb. 1) Gleichheit der entsprechenden chemischen Potentiale je Partikel bzw. je Eigenwelle, also gemäß (22), (28) und (32):

$$\begin{aligned} \hat{g}_0 &= T \left[C_{\text{Gas}} + k \ln c_0 \right] \\ &= \hat{g} = T \left[C + \frac{3}{4\pi\mu} \int F\left(\frac{\lambda}{T}\right) d\left(\frac{\lambda}{T}\right) \right]. \end{aligned} \quad (33)$$

3. Die de Broglie-Relation. Fermi-Diracsche Statistik

Um Gl. (33) zu erfüllen, müssen natürlich die Konstanten beiderseits gleich sein,

$$C_{\text{Gas}} = C, \quad (34)$$

was wir durch geeignete Wahl von $(s_0)_0$ in (32') stets erreichen können. Es verbleibt dann die Bedingung

$$k \ln c_0 = \frac{3}{4\pi\mu} \int F\left(\frac{\lambda}{T}\right) d\left(\frac{\lambda}{T}\right). \quad (35)$$

Nach (29) ist c_0 eine Funktion von ε/T , während in (35) rechter Hand eine Funktion von λ/T steht. Wir werden demgemäß

$$\lambda \sim \varepsilon \quad \text{oder} \quad \lambda = P\varepsilon \quad (36)$$

setzen. Da die Funktion $F(\lambda/T)$ vermöge (18) durch die Energiedichte der Materiestrahlung bestimmt wird, kann sie außer von λ/T und universellen Größen nur noch von Größen abhängen, welche die spezielle Natur des betrachteten Gases charakterisieren. Als solche Größen kommen, wie aus den Relationen (1) bis (3) hervorgeht, nur die dimensionslose Zahl μ und die Molmasse M bzw. die Partikelmasse m in Frage.

Hier ist nun der Ort, wo unsere spezielle, durch die Gl. (4) ausgedrückte Annahme

$$\mu = 3/2 \quad (4')$$

wesentlich wird. Nach (11) erhalten wir mit (4')

$$\lambda = 1/\lambda^2, \quad (11')$$

und gemäß (36) wird die Dimension

$$[VP] = \left[\frac{m^{1/2}}{l^2 m t^{-1}} \right]. \quad (37)$$

Da im Nenner eine Wirkung steht, wird man als universelle Konstante, wie schon bei der Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes (vgl. die unter Anm. 1 zitierte Arbeit), das Plancksche Wirkungsquantum h einführen. Im Zähler muß dann die Wurzel der Partikelmasse auftreten. Im Einklange mit der üblichen Normierung setzen wir:

$$VP = \frac{\sqrt{2m}}{h}, \quad (38)$$

oder gemäß (11') und (36)

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\sqrt{2m}\epsilon}{h}, \quad (39)$$

die bekannte de Broglie-Relation, welche wir aber konsequenterweise nicht als bekannt angenommen, was natürlich bequemer gewesen wäre, sondern unter vernünftigen Voraussetzungen abgeleitet haben.

Wir schreiben nun die bisher eingeführten Funktionen in der Form an, wie sie sich von λ/T mittels (11) und (36) auf ϵ/T umgerechnet ergeben:

$$Z = \frac{4\pi}{3} VP^\mu \epsilon^\mu, \quad (10')$$

$$dZ = \frac{4\pi}{3} P^\mu [\epsilon^\mu dV + \mu V \epsilon^{\mu-1} d\epsilon], \quad (12')$$

$$\dot{u} = \epsilon^{\mu+1} P^{\mu+1} \psi(\lambda/T) = \epsilon^{\mu+1} \psi(\epsilon/T), \quad (17')$$

$$\begin{aligned} P^{\mu+1} F(\lambda/T) &= P^{\mu+1} [(\mu+1) \psi(\lambda/T) + (\lambda/T) \psi'(\lambda/T)] \\ &= [(\mu+1) \psi(\epsilon/T) + (\epsilon/T) \psi'(\epsilon/T)] = f(\epsilon/T), \end{aligned} \quad (18'')$$

$$\begin{aligned} u(\epsilon, T) = \frac{\partial \dot{u}}{\partial \epsilon} &= \epsilon^\mu [(\mu+1) \psi(\epsilon/T) + (\epsilon/T) \psi'(\epsilon/T)] \\ &= \epsilon^\mu f(\epsilon/T), \end{aligned} \quad (18''')$$

$$\hat{g} = T \left[C + \frac{3}{4\pi\mu} P^{-\mu} \int f(\epsilon/T) d(\epsilon/T) \right], \quad (22')$$

$$S = V \epsilon^\mu \left[\int \frac{\epsilon}{T} \psi' \left(\frac{\epsilon}{T} \right) d \left(\frac{\epsilon}{T} \right) - \frac{4\pi}{3} P^\mu C \right]. \quad (23')$$

Aus (22') und (33) folgt jetzt statt (35)

$$k \ln c_0 = \frac{3}{4\pi\mu} P^{-\mu} \int f \left(\frac{\epsilon}{T} \right) d \left(\frac{\epsilon}{T} \right) \quad (35')$$

und mit Benützung von (29)

$$\begin{aligned} k \frac{1}{c_0} \frac{\partial c_0}{\partial (\epsilon/T)} &= \frac{e^{-\left(\frac{\epsilon}{kT} + \alpha\right)}}{1 + e^{-\left(\frac{\epsilon}{kT} + \alpha\right)}} \\ &= \frac{3}{4\pi\mu} P^{-\mu} f(\epsilon/T). \end{aligned} \quad (40)$$

Diese Relation, in (18''') eingesetzt, ergibt

$$u(\epsilon, T) = \frac{4\pi\mu}{3} P^\mu \frac{\epsilon^\mu}{e^{\left(\frac{\epsilon}{kT} + \alpha\right)} + 1} \quad (41)$$

und mit (4') und (38)

$$u(\epsilon, T) = \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{\frac{\epsilon}{kT} + \alpha} + 1}. \quad (41')$$

Die erhaltene Energieverteilungsfunktion ist, wie man sieht, mit jener der Fermi-Diracschen Statistik identisch.

4. Die Bose-Einsteinsche Statistik

Nachdem wir die de Broglie-Relation für die Wellenlängen der Materie-Strahlung herausgearbeitet haben, würde uns im übrigen, wenn wir lediglich noch die konstante Entropiedifferenz zwischen angeregtem und unangeregtem Gas zuließen, eine einfache Wiederholung der bei der Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes (vgl. Anm. 1) durchgeführten Überlegungen zur Energieverteilungsfunktion der Bose-Einsteinschen Statistik führen. Während es dort aber naheliegend war, noch ein besonderes „Strahlungsgas“ (Photonengas) einzuführen, erschiene die analoge Einführung jetzt völlig unmotiviert. Es entsteht demgemäß die Frage, ob wir nicht lediglich mit dem Gasgemisch aus in unangeregten und angeregten Zuständen befindlichem Gas durchzukommen vermögen. Irgendeine Erweiterung unserer Voraussetzungen müssen wir natürlich vornehmen, wenn wir zu einer anderen Energieverteilungsfunktion gelangen sollen. Diese Erweiterung kann ersichtlich in ungezwungener Weise nur bewerkstelligt werden, indem wir mehrere Anregungsstufen zulassen. Da ferner ϵ für die je-

weilige Grenzwellenlänge im Raume II charakteristisch ist, kann es sich dabei nur um ganze Multipla von ε handeln. Selbstverständlich brauchen wir im Falle von r Anregungsstufen auch r „chemische“ Gleichgewichtsrelationen, wenn, was wir doch verlangen müssen, die Gleichgewichtskonzentrationen bestimmte Werte besitzen sollen. Die einfachste, naheliegendste und ungezwungene Annahme, die wir machen können, besteht offenbar in der Wiederholung der Gleichgewichtsforderung (28) für je zwei benachbarte Anregungsstufen:

$$\hat{g}(p, T) + kT \ln c_K = \hat{g}(p, T) + \varepsilon - T \Delta s_0 + kT \ln c_{K+1} \quad (42)$$

mit

$$\Delta s_0 = (s_0)_{K+1} - (s_0)_K = -k\alpha. \quad (42')$$

Aus (42) erhält man

$$\frac{c_K}{c_{K+1}} = e^{\frac{\varepsilon}{kT} + \alpha} \quad (42'')$$

und somit

$$\begin{aligned} c_1 &= c_0 e^{-\left(\frac{\varepsilon}{kT} + \alpha\right)}, \\ c_2 &= c_1 e^{-\left(\frac{\varepsilon}{kT} + \alpha\right)} = c_0 e^{-2\left(\frac{\varepsilon}{kT} + \alpha\right)}, \\ &\dots\dots\dots, \\ c_r &= c_{r-1} e^{-\left(\frac{\varepsilon}{kT} + \alpha\right)} = c_0 e^{-r\left(\frac{\varepsilon}{kT} + \alpha\right)}. \end{aligned} \quad (43)$$

Die Gln. (43) ergeben für die gesuchte Konzentration des Gases im Normalzustande

$$c_0 = 1 - \sum_{K=1}^r c_K = \frac{1 - e^{-\left(\frac{\varepsilon}{kT} + \alpha\right)}}{1 - e^{-(r+1)\left(\frac{\varepsilon}{kT} + \alpha\right)}}. \quad (44)$$

Die weiteren Überlegungen und Folgerungen stimmen mit jenen der vorangegangenen Nummer überein und man erhält

$$\begin{aligned} k \frac{1}{c_0} \frac{\partial c_0}{\partial \left(\frac{\varepsilon}{T}\right)} &= \frac{e^{-\left(\frac{\varepsilon}{kT} + \alpha\right)}}{1 - e^{-\left(\frac{\varepsilon}{kT} + \alpha\right)}} \\ - \frac{(r+1) e^{-(r+1)\left(\frac{\varepsilon}{kT} + \alpha\right)}}{1 - e^{-(r+1)\left(\frac{\varepsilon}{kT} + \alpha\right)}} &= \frac{3}{4\pi\mu} P^{-\mu} f\left(\frac{\varepsilon}{T}\right). \end{aligned} \quad (45)$$

⁶ G. Gentile, Nuovo Cimento **17**, Nr. 10 [1940].

Dieses Ergebnis entspricht genau der von G. Gentile jr.⁶ vorgeschlagenen Verallgemeinerung der Bose-Statistik. Wir wollen im folgenden in üblicher Weise die Idealisierung $r = \infty$ einführen und können das um so eher tun, als G. Schubert⁷ kürzlich die Unbedenklichkeit dieser Voraussetzung für die Bose-Statistik nachwies.

Setzen wir (45) mit dieser Vereinfachung in (18''') ein, so erhalten wir statt (41) der vorigen Nummer

$$u(\varepsilon, T) = \frac{4\pi\mu}{3} P^\mu \frac{\varepsilon^\mu}{e^{\frac{\varepsilon}{kT} + \alpha} - 1} \quad (46)$$

und mit (4') und (38)

$$u(\varepsilon, T) = \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\frac{\varepsilon}{kT} + \alpha} - 1}, \quad (46')$$

somit genau die Energieverteilungsfunktion der Bose-Einsteinschen Statistik.

Auf den inneren Zusammenhang unserer Ansätze mit denen der beiden Quantenstatistiken kommen wir weiter unten noch zurück.

5. Allgemeine Diskussion der Ergebnisse

Wir erkannten schon in Abschnitt 2, wie durch die Forderung der Koexistenz von Gas und Materie-Wellen eine Art von „Partikel“-Vorstellung dem vorerst rein kontinuierlich-theoretisch aufgefaßten Gase zwangsläufig aufgeprägt wird. Diese von der Wellenvorstellung auf das koexistierende Gas unseres Gedankenexperimentes hinübergreifende Partikelvorstellung entspricht den thermodynamischen Verhältnissen der klassischen Formulierung; grundsätzlich andere Beziehungen treten jedoch auf, wenn die Energieverteilungsfunktion der materiellen Wellenstrahlung selbst mit der einer Partikelgesamtheit identifiziert wird. Das geht schon aus dem Umstande hervor, daß wir zu *zwei* untereinander verschiedenen Energieverteilungsfunktionen gelangt sind.

Der Übergang von der Wellen- zur Partikelvorstellung erfolgt jetzt, indem wir *jeder Partikel* eines bestimmten Energieintervalles, ε bis $\varepsilon + d\varepsilon$, die Energie ε zuschreiben. Für die Anzahl der Teilchen je Volumeinheit innerhalb des genann-

⁷ G. Schubert, Z. Naturforschg. **1**, 113 [1946].

ten Intervalles ergibt sich dann aus (41') bzw. (46'):

$$\begin{aligned} \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial u}{\partial \varepsilon} d\varepsilon &= \frac{u(\varepsilon, T)}{\varepsilon} d\varepsilon \\ &= \frac{2\pi [2m]^{3/2}}{h^3} \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\frac{\varepsilon}{kT} + \alpha} + 1} d\varepsilon = dn(\varepsilon, T) = dn_\varepsilon. \end{aligned} \quad (47)$$

Die Gesamtzahl $n(T)$ der Teilchen je Volumeneinheit, also die Partikeldichte, wird somit durch

$$n(T) = \int_0^\infty \frac{2\pi [2m]^{3/2}}{h^3} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT} + \alpha} + 1} \quad (48)$$

bestimmt. Bei gegebener Temperatur legt demnach $n(T)$ die Konstante α fest und umgekehrt α die Anzahl $n(T)$. Da bei uns, abweichend von den statistischen Ableitungen, α zunächst eine nicht nur von ε , sondern auch von T und V , d. h. eine von allen Zustandsvariablen unabhängige Konstante bedeutet, wird gemäß (48) bei konstantem T die Partikeldichte selbst konstant. Das war zu erwarten. Da nach den Voraussetzungen des Abschn. 1 die Energiedichte der materiellen Hohlraumstrahlung und mit ihr, gemäß Gl. (3), auch der Druck lediglich eine Funktion der Temperatur, also unabhängig von V ist, muß die Partikeldichte bei konstantem T , aber wechselndem verfügbarem Volumen, genau so konstant bleiben, wie im Falle eines mit einer kondensierten Phase bei konstanter Temperatur koexistierenden Dampfes (vgl. Anm. 3). Der Absorption bzw. Emission von materieller Strahlung bei isothermen Volumenänderungen des betrachteten Hohlraumes entspricht demnach ein Ausscheiden von Partikeln aus dem Hohlraum bzw. ein Eintreten solcher in diesen.

Darin liegt insofern eine Besonderheit, als die Strahlung ihre Energie bei den genannten Prozessen in Form von Wärme restlos nach außen abgibt bzw. von außen bezieht und dementsprechend dabei auch die den Materiewellen äquivalenten bzw. als solche vorausgesetzten „Gaspartikel“ ins Unbeobachtbare verschwinden bzw. aus dem Unbeobachtbaren zurückkehren müssen*.

Dieser Umstand braucht uns nicht zu befremden, wenn wir berücksichtigen, daß die Gasphase

die Eigenschaften eines idealen Gases normalerweise keineswegs bis zur Koexistenz mit einer kondensierten Phase, also im Zustande eines gesättigten Dampfes, beibehält. Für die Zulässigkeit unseres Gedankenexperimentes genügt aber die Denkbarekeit des Grenzfalles⁹.

Diesem Verschwinden und Wiederinertreten der Partikel entspricht das Nullwerden des chemischen Potentials der *Gesamtstrahlung*. Andernfalls müßten ja die Teilchenanzahländerungen mit energetischen Veränderungen der Form $\hat{g} dZ$ verknüpft sein, ein solches Glied tritt aber in Gl. (5), also in der Energiebilanz der Gesamtstrahlung, nicht auf.

Um die Zusammenhänge restlos zu durchschauen, berechnen wir aus (10') und (22'), indem wir beachten, daß sich \hat{g} auf den jeweiligen Höchstwert von ε bezieht, für die *Teilstrahlung* des Raumes II:

$$\begin{aligned} G &= \hat{g} Z = V \frac{4\pi}{3} P^\mu \varepsilon^\mu T \\ &\cdot \left[C + \frac{3}{4\pi\mu} P^{-\mu} \int f\left(\frac{\varepsilon}{T}\right) d\left(\frac{\varepsilon}{T}\right) \right] = V \hat{g}. \end{aligned} \quad (49)$$

Da ein endlicher Wert der Konstanten C für $\varepsilon = \infty$ einen unendlich großen Wert von \hat{G} bzw. \hat{g} bedingen würde, werden wir

$$C = 0 \quad (50)$$

wählen, und es wird dann die Enthalpiedichte der Teilstrahlung

$$\hat{g} = \frac{\varepsilon^\mu}{\mu} T \int_0^{\varepsilon/T} f\left(\frac{\varepsilon}{T}\right) d\left(\frac{\varepsilon}{T}\right). \quad (51)$$

Mit Rücksicht auf (35') zusammen mit (29) bzw. (44) ergibt (51) tatsächlich

$$\lim_{\varepsilon = \infty} \hat{g} = g = 0, \quad (52)$$

wenn g die Enthalpiedichte der *Gesamtstrahlung* bezeichnet.

⁹ Die Möglichkeit eines derartigen Prozesses wurde seinerzeit (1926) von A. Einstein ventiliert, als er glaubte, daß $n(T)$ bei gegebenem T im Falle der Bose-Einstein'schen Statistik (wegen des negativen Vorzeichens im Nenner) einem Maximalwerte zustrebe. Das Gas müßte sich dann, wenn man es isotherm komprimiert, wie ein gesättigter Dampf verhalten, und Einstein spricht von einem „gesättigt idealen Gase“.

* Mit einer analogen Erscheinung hatten wir es übrigens schon bei der Koexistenz unseres Gases im Raume III mit den Materiewellen im Raume II zu tun.

Wir wollen jetzt die Entropiedichte \hat{s} bzw. s der Teil- bzw. Gesamt-Materiestrahlung explizit berechnen. Wir setzen hier

$$\varepsilon/T = x \quad (53)$$

und bemerken, daß $F(x)$ und $\Psi(x)$ nach (18) und (18'') ebenso zusammenhängen wie $f(x)$ und $\psi(x)$, so daß wir die Umformungen (24) bis (25) unmittelbar verwenden können. Wegen (50) und mit (24'') erhalten wir aus (23')

$$\hat{s} = \varepsilon^{3/2} \int_0^x \psi'(x) dx = \varepsilon^{3/2} \left\{ \frac{5}{3} x^{-3/2} \cdot [\text{const} + \int x^{3/2} f(x) dx] - \frac{2}{3} \int f(x) dx \right\}. \quad (54)$$

Da nach (17') und (25) einerseits

$$\hat{u} = T^{5/2} x^{5/2} \psi(x) = T^{5/2} [\text{const} + \int x^{3/2} f(x) dx] \quad (55)$$

zutrifft und man andererseits aus (18''') bei konstantem T

$$\hat{u} = \int_0^\varepsilon u(\varepsilon, T) d\varepsilon = T^{5/2} \int_0^x x^{3/2} f(x) dx \quad (55')$$

erhält, muß für die von uns gewählten Integrationsgrenzen die Konstante in (55), somit auch in (54), gleich Null gesetzt werden. Ein Blick auf (51) und (52) lehrt uns, daß das letzte Glied in (54) für die Integrationsgrenzen $x = 0$ bis ∞ verschwindet. Dementsprechend verbleibt mit (55')

$$s = \lim_{x \rightarrow \infty} \hat{s} = \frac{5}{3} T^{3/2} \int_0^\infty x^{3/2} f(x) dx = \frac{5}{3} \frac{u}{T}, \quad (56)$$

also für die Gesamtentropie der Gesamt-Materiestrahlung

$$S = \frac{5}{3} V \frac{u}{T} = \frac{5}{3} \frac{U}{T}. \quad (56')$$

Für das Folgende ist es wichtig, daß

$$S - \frac{U}{T} = \Phi(T, V) \quad (57)$$

ein thermodynamisches Potential darstellt. Mit Rücksicht auf

$$dS = \frac{1}{T} (dU + p dV) \quad (58)$$

folgt ja

$$\frac{p}{T} dV + \frac{U}{T^2} dT = d\Phi \quad (59)$$

und demnach

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = \frac{U}{T^2}, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial V} = \frac{p}{T}. \quad (59')$$

Kennen wir Φ als Funktion von T und V , so erhalten wir aus (59') U und p und vermöge (57) auch

$$S = \Phi + T \frac{\partial \Phi}{\partial T}. \quad (57')$$

Wenn wir die durch

$$N = n V \quad (60)$$

definierte Gesamtanzahl der Partikel als bei Zustandsänderungen konstant bleibend ansehen, also über das „gesättigt ideale Gas“ hinausgehen wollen, müssen wir die Konstante α nachträglich als Zustandsfunktion auffassen.

Aus Gl. (55') erhalten wir, wenn wir noch die Abhängigkeit der Funktion f von α explizit anschreiben,

$$U = V \lim_{x \rightarrow \infty} \hat{u} = V T^{5/2} \int_0^\infty x^{3/2} f\left(\frac{x}{k} + \alpha\right) dx. \quad (61)$$

Als neue Integrationsvariable führen wir nun

$$\frac{x}{k} + \alpha = w \quad (62)$$

ein, dann geht (61) in

$$U = V (k T)^{5/2} \int_0^\infty (w - \alpha)^{3/2} f(w) dw \quad (61')$$

über. Die α -Abhängigkeit von U , bei Konstanthaltung der übrigen Variablen, ergibt sich also zu

$$\begin{aligned} d_\alpha U &= \frac{\partial U}{\partial \alpha} d\alpha \\ &= \left[-\frac{3}{2} V (k T)^{5/2} \int_\alpha^\infty (w - \alpha)^{1/2} f(w) dw \right] d\alpha \\ &\quad + \left[-V (k T)^{5/2} (w - \alpha)^{3/2} f(w) \right]_{\text{für } w=\alpha} d\alpha. \end{aligned} \quad (63)$$

Der zweite Klammerausdruck ist ersichtlich gleich Null, und es verbleibt mit Berücksichtigung von (48), (41') bzw. (46') und (18''')

$$d_{\alpha} U = -\frac{3}{2} V k T n(T) d\alpha. \quad (63')$$

Aus (56') und (57) folgt

$$\Phi(T, V) = \frac{2}{3} \frac{U}{T} \quad (64)$$

und somit

$$d_{\alpha} \Phi = -V k n d\alpha = -N k d\alpha. \quad (65)$$

Bei variablem α tritt demnach zu $d_{VT} \Phi$, dem der expliziten Abhängigkeit von V und T entsprechenden Differential, noch der Ausdruck (65). Da alle unsere Deduktionen ein konstantes α voraussetzen, müssen wir das zusätzliche Glied kompensieren, indem wir

$$\tilde{\Phi} = \frac{2}{3} \frac{U}{T} + N k \alpha \quad (66)$$

bilden, worin jetzt die Gesamtanzahl N der Partikel als *konstante* Größe betrachtet werden soll. Tatsächlich erhalten wir nunmehr gemäß (64), (65) und (66)

$$\begin{aligned} d\tilde{\Phi} &= d_{VT} \left(\frac{2}{3} \frac{U}{T} \right) + d_{\alpha} \left(\frac{2}{3} \frac{U}{T} \right) + N k d\alpha \\ &= d_{VT} \left(\frac{2}{3} \frac{U}{T} \right) = d\Phi. \end{aligned} \quad (66')$$

Die Verifizierung der den *beiden* Bedeutungen von α entsprechenden allgemeinen Ansätze und Folgerungen an dem Falle des nicht entarteten Gases

$$\alpha \gg 1 \quad (67)$$

kann hier wegen Raummangels nur angedeutet werden. Mit Rücksicht auf (66') und (59') erhält man in beiden Fällen

$$U = \frac{3}{2} N k T, \quad p = n k T, \quad (68)$$

wobei von den mit (67) aus (55') bzw. (48) folgenden Näherungswerten

$$U = \frac{3}{2} V \frac{(2 m \pi)^{3/2}}{h^3} (k T)^{5/2} e^{-\alpha}, \quad (68')$$

$$N = V \frac{(2 m \pi)^{3/2}}{h^3} (k T)^{3/2} e^{-\alpha}$$

ausgegangen wird.

Hingegen unterscheiden sich S und \tilde{S} wegen (57') und vermöge (64) und (66) um eine Konstante. —

Man erhält aus (68') den dem Falle (67) entsprechenden Näherungswert von α und mit diesem aus (57'), (59') und (66)

$$\tilde{S} = N k \left\{ \frac{5}{2} \ln T - \ln p + \ln \left[\frac{(2 \pi m)^{3/2}}{h^3} (k e)^{5/2} \right] \right\}. \quad (69)$$

Für die Entropiekonstante ergibt sich somit genau der Sackur-Tetrodesche Wert. — S unterscheidet sich von \tilde{S} gemäß (66) um $N k \alpha$. — Daß $k \alpha$ dabei die Rolle einer zusätzlichen Entropiekonstante je Partikel spielt, war wegen der Relation (28') zu erwarten.

Auch die Berücksichtigung von „potentieller“ Energie U_{pot} , die außerhalb der durch (39) gegebenen Zuordnung steht und zu letzterer, die dann zur Unterscheidung „kinetische“ Energie U_{kin} genannt wird, noch hinzukommt, kann hier nur kurz erwähnt werden. Unsere Rechnungsgrundlagen bleiben unverändert, wenn sich U_{pot} schon aus den ursprünglichen Ansätzen (5) und (9) heraushebt. Das geschieht, wenn sich für umkehrbare Zustandsänderungen eine Arbeit angeben läßt, derart, daß

$$dU_{\text{pot}} + d'A^* = 0 \quad (70)$$

und im besonderen, falls

$$dU_{\text{pot}} + p_{\text{pot}} dV = 0, \quad p_{\text{pot}} = -\frac{dU_{\text{pot}}}{dV} \quad (70')$$

zutrifft, worin p_{pot} einen zusätzlichen Druck bezeichnet.

Beispielsweise folgt aus dem Ansatz

$$U_{\text{pot}} = -\frac{a}{V}, \quad p_{\text{pot}} = -\frac{a}{V^2}. \quad (71)$$

Dürften wir zusätzlich annehmen, daß im Volumen V , der materiellen Strahlung, aus irgendeinem Grunde jeweils nur der Raum $V' = V - b$ tatsächlich zur Verfügung steht, so erhielten wir mit (68) und (71) für den *Gesamtdruck*

$$p_{\text{gesamt}} = n k T + p_{\text{pot}} = \frac{N}{V-b} k T - \frac{a}{V^2}, \quad (72)$$

also die van der Waalssche Zustandsgleichung. Das in (69) auftretende p entspräche natürlich jetzt $n k T = \frac{N}{V-b} k T$, wie es für das van der Waalssche

Gas sein soll. — Erwähnt sei schließlich noch, daß, solange $\frac{U_{\text{pot}}}{k T N}$ für festes N nur von T und V abhängt, die Möglichkeit, im Rahmen unserer Voraussetzungen die Schreibweise

$$\frac{\varepsilon}{e^{kT}} + \alpha = \frac{1}{e^{kT}} \left(\varepsilon + \frac{U_{\text{pot}}}{N} \right) + \alpha' \quad (73)$$

zu verwenden, gewisse Verallgemeinerungen nahelegt, auf deren Erörterung wir jedoch hier verzichten müssen.

6. Beziehungen zwischen unseren Ansätzen und jenen der Quantenstatistiken

Die Gesamtzahl der im Raume II jeweils vorhandenen Eigenwellen beträgt Z , die Gesamtzahl der im Raume III jeweils vorhandenen Partikel soll jetzt durch

$$N = n V_{\text{III}} = (n_0 + n_1 + n_2 + \dots) V_{\text{III}} \quad (74)$$

$$= N_0 + N_1 + N_2 + \dots$$

bezeichnet werden.

Da die insgesamt aus dem Raume III verschwindenden Partikel in ebenso viele materielle Eigenwellen des Raumes II übergehen müssen und umgekehrt, so folgt:

$$dZ = -dN. \quad (75)$$

Wegen $V_{\text{II}} = \text{const}$ folgt aus (12'), (38) und mit $\mu = 3/2$

$$dZ = \frac{4\pi}{3} P^\mu \mu V_{\text{II}} \epsilon^{\mu-1} d\epsilon = \frac{2\pi (2m)^{3/2}}{h^3} V_{\text{II}} \epsilon^{1/2} d\epsilon, \quad (76)$$

was genau der in den Quantenstatistiken auf das gleiche Energie-Intervall entfallenden Anzahl der Zellen von der Größe h^3 entspricht¹⁰. Wir halten fest: Ändert sich N im Raume III um eine Einheit, so steigt oder sinkt auch die Anzahl der „Zellen“ um eine Einheit. Nun wird für die Fermi-Dirac'sche Statistik nach (27), (29), (74) und (75) bei gegebener, konstant gehaltener Temperatur:

$$dZ = -dN = -\frac{dN_1}{c_1} = -\left(1 + e^{\frac{\epsilon}{kT} + \alpha}\right) dN_1, \quad (77)$$

und es ergibt sich nach (41), (75), (76) und (77) als Energiezuwachs im Raume II

$$dU_{\text{II}} = dZ \frac{\epsilon}{e^{\frac{\epsilon}{kT} + \alpha} + 1} = -(0 \cdot dN_0 + \epsilon dN_1). \quad (78)$$

Es sei hier darauf hingewiesen, daß der Wert von μ in (78) — ebenso in (80) — nur dZ beeinflusst. Für die Bose-Einsteinsche Statistik erhalten wir

¹⁰ Vgl. etwa C. Schaefer, Einführung in die theoret. Physik, 2. Aufl., 2. Bd., S. 624, Formel 196.

aus (43), (44) (mit $r = \infty$) und (74) nach leichter Rechnung:

$$\epsilon dN_1 + 2\epsilon dN_2 + \dots = dN \frac{\epsilon}{e^{\frac{\epsilon}{kT} + \alpha} - 1} \quad (79)$$

und somit gemäß (46), (75), (76) und (79)

$$dU_{\text{II}} = dZ \frac{\epsilon}{e^{\frac{\epsilon}{kT} + \alpha} - 1}$$

$$= -(0 \cdot dN_0 + \epsilon dN_1 + 2\epsilon dN_2 + \dots). \quad (80)$$

Die Formeln (78) und (80) führen zu einer physikalisch recht interessanten Interpretation. Sind nämlich die Partikel des Raumes III mehr als nur ein durch die Koexistenz mit den Materiewellen des Raumes II dem Gaskontinuum des Raumes III äußerlich aufgezwungener, rechnerischer Zuordnungsbehelf, dann muß nach Abschluß je eines Einzelumwandlungsprozesses *genau eine* Partikel aus dem Raume III verschwinden sein. Je nachdem, ob das eine unangeregte Partikel war oder eine der K -ten Anregungsstufe, hat die betreffende Eigenwellenlänge des Raumes II keine Energie oder das Energiequant $K\epsilon$ empfangen. Da wir jeder Partikel des Raumes II die des zugehörigen Bereiches entsprechende Energie ϵ zuschreiben mußten, heißt das, quantenstatistisch gesprochen: Im Falle der Fermi-Dirac'schen Statistik kann jede Zelle nur von *einer* oder keiner Partikel, im Falle der Bose-Einsteinschen Statistik jedoch von *beliebig vielen* Partikeln besetzt sein.

Soweit laufen die der hier vorgetragenen Theorie und die den Quantenstatistiken zugrundeliegenden Voraussetzungen und Unterscheidungen weitgehend parallel, wobei allerdings nicht vergessen werden darf, daß die Veränderung lediglich *einer* der Partikelanzahlen N_K stets die vorhandenen gewesenen Gleichgewichtskonzentrationen stören muß. Eine auch im Raume III in aller Strenge festgehaltene Partikelvorstellung zwingt eben naturgemäß zu statistischer Behandlung. Dort aber, wo die statistische Methode der Quantenstatistiken einsetzt, nämlich bei der Ermittlung der *Verteilungsfunktionen*, tritt bei uns an die Stelle der statistischen die neue, die *thermodynamische Methode*.