©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Beitrag zur intermediären Statistik

Von

P. Urban, Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. November 1943)

Im Anschlusse an einen Artikel von A. Sommerfeld über die Quantenstatistik und das Heliumproblem II in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft[1] werden die thermodynamischen Eigenschaften des entarteten und nichtentarteten „Gentile-Gases" gemeinsam für den nichtrelativistischen und relativistischen Fall abgeleitet. Weiters werden die Schwankungsgrößen unter Zugrundelegung der intermediären Statistik bestimmt und diskutiert.

1.

Wir wollen zuerst die Verteilungsformel der intermediären Statistik kurz ableiten. Zu diesem Zwecke denken wir uns den μ-Phasenraum derart in Gebiete eingeteilt, daß jedes Gebiet mit der Nummer k noch eine sehr große Zahl Z_k von Zellen enthält, die sich in der Energie nur wenig voneinander unterscheiden, so daß wir allen die Energie ε_k zuteilen können. Eine Verteilung der Gesamtheit ist nun dann bestimmt, wenn für jedes Gebiet nicht allein Z_k, sondern auch die Zahlen $Z_k^{(s)}$ bestimmt sind, welche angeben, wie viele Zellen des Gebietes k die Besetzungszahl s tragen. Entsprechend der von uns zugrunde gelegten Statistik nehmen wir an, daß die maximale Besetzungszahl einer Zelle gleich d sei. Zu einem bestimmten Z_k gehört daher wegen

$$\sum_{s=0}^{d} Z_k^{(s)} = Z_k \tag{1}$$

die Anzahl der Komplexionen

$\dfrac{Z_k\,!}{Z_k^{(0)}!\,Z_k^{(1)}!\,\ldots\,Z_k^{(d)}\,!}$. Daher ergibt sich als gesamte Zahl der

[1] Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Jahrgang 75, Heft 12, S. 1988 ex 1942: Die Quantenstatistik und das Problem des Heliums II von A. Sommerfeld.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Komplexionen das Produkt aller dieser Ausdrücke über alle k

$$W = \prod_{(k)} \frac{Z_k\,!}{Z_k^{(0)}!\, Z_k^{(1)}! \ldots Z_k^{(d)}!}. \tag{2}$$

Unter der Annahme, daß nicht allein die Z_k, sondern auch die $Z_k^{(s)}$ große Zahlen sind, erhalten wir mit Hilfe der Stirling'schen Formel:

$$H = -\ln W = \sum_{(k)} \sum_{s=0}^{d} Z_k^{(s)} \ln Z_k^{(s)} + \text{const.} \tag{3}$$

Um nun den wahrscheinlichsten Zustand zu ermitteln, bilden wir das Minimum des Ausdruckes (3) unter Berücksichtigung der Nebenbedingung (1) und der weiteren Nebenbedingungen:

$$\sum_{(k)} \sum_{s=0}^{d} s\, Z_k^{(s)} = N \text{ (Gesamtzahl der Teilchen)} \tag{4}$$

und

$$\sum_{(k)} \sum_{(s)} \varepsilon_k\, s\, Z_k^{(s)} = E \text{ (Gesamtenergie)}, \tag{5}$$

welche ausdrücken, daß die Gesamtzahl der Teilsysteme und die Gesamtenergie vorgegeben sind. Wir erhalten dann nach dem Lagrange'schen Verfahren durch Variationsbildung:

$$Z_k^{(s)} = C_k\, e^{-\lambda s - \mu s \varepsilon_k} = C_k\, e^{\alpha_k s}, \tag{6}$$

wobei $\alpha_k = -\lambda - \mu\, \varepsilon_k$ gesetzt wurde.

Hierin sind λ, μ und C_k willkürliche Konstanten. Dieser Ausdruck gibt die Anzahl der Zellen an, welche die Besetzungszahl s tragen und zur Energie ε_k gehören. Die im Mittel auf eine Zelle des k-ten Bereiches mit der Energie ε_k entfallende Besetzungszahl n_k beträgt dann:

$n_k = \frac{\sum\limits_{(s)} s\, Z_k^{(s)}}{Z_k} = \frac{\sum\limits_{(s)} s\, e^{\alpha_k s}}{\sum e^{\alpha_k s}}$; setzt man hierauf die Summen ein,

so erhält man nach einfacher Umformung und Umbenennung:

$$\begin{aligned} n_k &= \frac{d\, e^{\alpha_k (d+2)} - (d+1)\, e^{\alpha_k (d+1)} + e^{\alpha_k}}{(e^{\alpha_k (d+1)} - 1)(e^{\alpha_k} - 1)} = n(u) = \\ &= \left\{ \frac{1}{e^{\alpha + u} - 1} - \frac{d+1}{e^{(d+1)(u+\alpha)} - 1} \right\} \end{aligned} \tag{7}$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

und

$$N_k = Z_k \frac{d e^{\alpha_k (d+2)} - (d+1) e^{\alpha_k (d+1)} + e^{\alpha_k}}{(e^{\alpha_k (d+1)} - 1)(e^{\alpha_k} - 1)}, \tag{7a}$$

wobei $\mu = \frac{1}{kT}$, $\lambda = \alpha$ und $\frac{\varepsilon_k}{kT} = u$ gesetzt wurde. Dies ist nun die erforderliche Verteilungsfunktion in einer Form, wie sie G. Gentile[2] angegeben hat. Sie geht im Grenzfall $d = 1$ in die Fermi'sche, im Falle $d = \infty$ in die Bose'sche Verteilungsfunktion über. Außerdem hat sie, wie Sommerfeld (l. c.) in übersichtlicher Weise zeigt, an der Stelle $u = -\alpha$ keine Singularität wie die Bose'sche Funktion, sondern ist eine ganze transzendente Funktion.

2.

Bezeichnen wir mit E die gesamte Energie eines Partikels (inklusive Ruheenergie), so gilt bekanntlich nach der speziellen Relativitätstheorie:

$E = \frac{m c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}$ mit $\beta = \frac{v}{c}$. Nimmt man hiezu noch die Beziehung $p^2 = \frac{m^2 v^2}{1-\beta^2}$ für das Impulsquadrat, so ergibt eine kleine Umformung folgende Relation zwischen Geschwindigkeits- und Impulsquadrat:

$1 + \frac{p^2}{m^2 c^2} = \frac{1}{1-\beta^2}$; hiedurch erhält man einfach:

$$E = \frac{m c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} = m c^2 \sqrt{1 + \frac{p^2}{m^2 c^2}}. \tag{8}$$

Das Phasenvolumen, welches einem Raumvolumen V entspricht, ergibt sich für das Energieintervall von 0 bis E zu:

$\Phi = \int dx\, dy\, dz\, dp_x\, dp_y\, dp_z = V \int_0^E dv_p$; das einem Energieintervall E, $E + dE$ entsprechende Differential des Phasenvolumens ist daher: $d\Phi = V \int_E^{E+dE} dv_p$. Diesen Wert kann man nun bequem ermitteln, indem man die Komponenten selbst wieder als kartesische Ko-

---

[2] Nuove Cimento, *17*, 493, 1940; Ric. Scientifiche, *12*, 341, 1941; Rend. Seminar. Mat. e. Fisico di Milano, *15*, 1, 1941.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

ordinaten auffaßt, welche an der unteren Grenze der Gleichung $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = \frac{E^2}{c^2} - m^2c^2 = \frac{E^2 - m^2c^4}{c^2}$ genügen; dies ist aber die Gleichung einer Kugel vom Radius:
$r^2 = \frac{E^2 - m^2c^4}{c^2}$ und analog an der oberen Grenze eine Kugel vom Radius $r + dr$. Man erhält dann

$$d\Phi = V 4\pi r^2 dr = V 4\pi \frac{1}{c^3} (E^2 - m^2c^4)^{1/2} E\, dE =$$

$$= V \frac{4\pi}{c^3} (\varepsilon^2 + 2mc^2\varepsilon)^{1/2} (mc^2 + \varepsilon)\, d\varepsilon,$$ wobei wir $E - mc^2 = \varepsilon$ gesetzt haben. Die Anzahl der Zustände in $\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$ ist daher:

$$Z(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{d\,C(\varepsilon)}{d\varepsilon} d\varepsilon = V \frac{4\pi}{(ch)^3} (\varepsilon^2 + 2mc^2\varepsilon)^{1/2} (\varepsilon + mc^2)\, d\varepsilon. \quad (9)$$

Die Anzahl der Zellen der Größe h^3 ergibt sich analog zu:

$$C(\varepsilon) = \frac{1}{h^3} V \frac{4\pi}{3} r^3 = \frac{4\pi}{3h^3c^3} V (\varepsilon^2 + 2mc^2\varepsilon)^{3/2}. \quad (10)$$

Wir wollen nunmehr zur Vereinfachung die beiden Grenzfälle nichtrelativistischer und relativistischer Fall behandeln: Im ersten Grenzfall wird die mittlere Energie des Teilchens im Vergleiche zur Ruheenergie vernachlässigt, so daß
$Z_{n.r}(\varepsilon)\, d\varepsilon = V \frac{2\pi (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2}}{h^3} d\varepsilon$ gilt, wogegen im relativistischen Falle umgekehrt $\frac{mc^2}{\varepsilon}$ als klein angesehen wird, so daß
$Z_{r.}(\varepsilon)\, d\varepsilon = V \frac{4\pi}{(ch)^3} \varepsilon^2 d\varepsilon$ zu setzen ist. Wir wollen nun, wie D. S. Kothari und B. N. Singh[3], der Einfachheit wegen beide Fälle zusammen behandeln, indem wir für

$$C \begin{cases} C_{n\,r} = \frac{2\pi (2m)^{3/2}}{h^3} (2m)^{3/2} & \text{oder} \\ C_r = \frac{4\pi}{(ch)^3} & \text{setzen; dann ist} \end{cases}$$

$$Z_{n.r}(\varepsilon) = V C_{n.r} \varepsilon^{1/2},$$
$$Z_r(\varepsilon) = V C_r \varepsilon^2 \text{ also: } Z(\varepsilon) = V.C.\varepsilon^{s-1}, \quad (11)$$

[3] D. S. Kothari und B. N. Singh, Proc. Roy. Soc. London, Vol., *178* (1941), S. 135. Wir schließen uns der sehr zweckmäßigen Bezeichnungsweise dieser Autoren an.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

wobei $s=\frac{3}{2}$ und $C=C_{n.r}$ im nichtrelativistischen Falle,

$s=3$ und $C=C_r$ im relativistischen Falle zu setzen ist. Schreibt man ferner die Verteilungsfunktion in der Form:

$$N(\varepsilon)=Z(\varepsilon)\left[\frac{1}{\frac{1}{A}e^u-1}-\frac{d+1}{\left(\frac{1}{A}\right)^{d+1}e^{(d+1)u}-1}\right]$$ an, mit $e^{-\alpha}=A$, so

erhält man für die Gesamtzahl der Teilchen:

$$N=VC\int_0^\infty \varepsilon^{s-1}\,d\varepsilon\left\{\frac{1}{\frac{1}{A}e^{\frac{\varepsilon}{kT}}-1}-\frac{d+1}{\frac{1}{A^{d+1}}e^{(d+1)\frac{\varepsilon}{kT}}-1}\right\} \tag{12}$$

und bei Transformation der Variabeln: $u=\frac{\varepsilon}{kT}$

$$N=VC(kT)^s\int_0^\infty u^{s-1}\,du\left\{\frac{1}{\frac{1}{A}e^u-1}-\frac{d+1}{\frac{1}{A^{d+1}}e^{(d+1)u}-1}\right\} \tag{12 a}$$

A hängt mit der freien Energie nach **Gibbs** durch die Relation $G=kNT\ln A$ zusammen; hiebei ist A von der Energie unabhängig. Wir setzen nun

$$A_0=\frac{1}{\Gamma(s)}\int_0^\infty u^{s-l}\,du\left[\frac{1}{\frac{1}{A}e^u-1}-\frac{d+1}{\left(\frac{1}{A}\right)^{d+1}e^{(d+1u)}-1}\right]= \tag{13}$$
$$=\frac{N}{VC(kT)^s\Gamma(s)}.$$

Die nun durchgeführte Behandlung der Integrale wird mittels Reihenentwicklung vorgenommen. Es wäre natürlich auch auf andere Arten möglich, die Abhängigkeiten herzuleiten, so z. B. nach dem Vorgange von **Gentile** mittels Rekursionsformel zur Ermittlung der Integrale unter Annahme eines richtigen Approximationsgesichtspunktes (l. c. Nuovo Cimento) oder aber durch eine geeignete Umformung, um das elegante Fowler'sche Verfahren (Sattelpunktsmethode) zur Anwendung bringen zu können. Wir wollen jedoch zeigen, daß es auch mit der Reihenentwicklung möglich ist, eine einfache Ableitung der charakteristischen Eigenschaften in ausreichender Näherung zu erhalten. Das zweite Integral in der Klammer können wir nun wegen $A\leqq 1$ (nicht

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

entartet und Grenzfall) und große d (im allgemeinen gleich N gesetzt) vereinfachen, indem wir

$\frac{1}{A^{d+1}} = \frac{1}{A}\left\{1+(A-1)\right\}^{-d} = \frac{d+1-dA}{A}$ setzen. Für $A = 1$ stimmt dies exakt, wie man leicht nachprüft. Hiedurch erhält man, wenn gleichzeitig, wie üblich $\frac{1}{\Gamma(s)}\int_0^\infty \frac{u^{s-1}\,du}{\frac{1}{A}e^u - 1} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A^n}{n^s}$ gesetzt wird, unter Verwendung der Transformation $(d+1)\,u = v$

$$A_0 = \sum \frac{A^n}{n^s} - \frac{1}{\Gamma(s)} \cdot \frac{1}{(d+1)^{s-1}} \int_0^\infty \frac{v^{s-1}\,dv}{\left(\frac{1}{A}\right)^{d+1} e^v - 1};$$

entwickelt man nun nach dem Binomialsatz, so ergibt sich:

$$A_0 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A^n}{n^s} - \frac{A}{\Gamma(s)\,(d+1)^s} \int_0^\infty v^{s-1} e^{-v}\,dv \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{d+e^{-v}}{d+1}\right)^n A^n =$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A^n}{n^s} - \frac{A}{\Gamma(s)\,(d+1)^s} \sum_{n=0}^{\infty} A^n \int_0^\infty \left(\frac{d+e^{-v}}{d+1}\right)^n v^{s-1} e^{-v}\,dv; \quad (14)$$

wobei Integration und Summation vertauscht wurde. Führt man die Integration gliedweise durch und verallgemeinert das Bildungsgesetz, so erhält man

$$A_0 = \sum_{n=1}^{\infty} A^n \left[\frac{1}{n^s} - \frac{1}{(d+1)^{s+n-1}} \sum_{r=0}^{n-1} d^r \binom{n-1}{r} \frac{1}{(n-r)^s}.\right]^{1} (14\,a)$$

---

[1] Diese Formel läßt sich nun leicht, mittels der bekannten Beziehung aus der Theorie der Gammafunktionen: $\frac{1}{r^z} = \frac{1}{\Gamma(z)}\int_0^\infty e^{-\tau r}\tau^{t-1}\,d\tau$ summieren und in folgende Integraldarstellung verwandeln:

$A_0 = \frac{A}{\Gamma(s)}\left[\int_0^\infty \frac{\tau^{s-1}\,d\tau}{e^\tau - A} - \frac{1}{(d+1)^{s-1}}\int_0^\infty \frac{\tau^{s-1}\,d\tau}{e^\tau(d+1-A^\tau)-A}\right]$; aus dieser läßt sich für große d- und kleine $(A-1)$-Werte ebenfalls eine Ausgangsformel zur Diskussion gewinnen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Für $A = 1$ erhalten wir als obere Grenze (direkt aus (12 a))

$$N^* = VC(kT)^s \left[\int_0^\infty \frac{u^{s-1}\, du}{e^u - 1} - (d+1) \int_0^\infty \frac{u^{s-1}\, du}{e^{(d+1)u} - 1} \right] =$$

$$= VC(kT)^s \Gamma(s) \left[\sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^s} - \frac{(d+1)}{\Gamma(s)} \int \frac{v^{s-1}\, dv}{(d+1)^s (e^v - 1)} \right] =$$

$$= VC(kT)^s \Gamma(s)\, \zeta(s) \left[1 - \frac{1}{(d+1)^{s-1}} \right] = VC(kT)^s \Gamma_{(s)}\, \overline{A}_0 \, . \, . \qquad (14b)$$

wobei wie üblich $\zeta(s)$ die Riemann'sche Zetafunktion bezeichnen soll. Setzt man in unsere Näherungsformel (14 a) $A = 1$, so stimmen die beiden Ausdrücke für A_0 sogar exakt überein. Dies kann leicht gezeigt werden: durch Vergleich sieht man, daß

$\zeta(s) = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{(d+1)^n} \sum_{r=0}^{n-1} d^r \binom{n-1}{r} \frac{1}{(n-r)^s}$ gelten muß, wobei $\zeta(s) =$

$= \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^s}$ ist. Wir bezeichnen die rechte Seite für den Augenblick

mit $F(d)$. Dann ist $F(o) = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^s} = \zeta(s)$. Bildet man nunmehr

$F'(d)$ zu

$$F'(d) = \sum_{n=1}^\infty \frac{-n}{(d+1)^{n+1}} \sum_{r=o}^{n-1} d^r \binom{n-1}{r} \frac{1}{(n-r)^s} +$$

$$+ \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{(d+1)^n} \sum_{r=o}^{n-1} r\, d^{r-1} \binom{n-1}{r} \frac{1}{(n-r)^s} = -\mathrm{I} + \mathrm{II},$$

so kann man durch Substitution von $r \to r' - 1$ in I und $n - 1 \to n'$ in II zeigen, daß $\mathrm{I} = \mathrm{II}$ ist, wodurch $F'(d) = 0$ folgt. Daraus ergibt sich: $F(d) = \text{const.} = F(0) = \zeta(s)$, was zu beweisen war.

Die minimale Temperatur (Entartungstemperatur) T_0 ergibt sich zu:

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$$T_0 = \frac{1}{k}\left[\frac{N}{VC\ \Gamma(s)\ \zeta(s)\left[1 - \frac{1}{(d+1)^{s-1}}\right]}\right]^{1/s}. \tag{15}$$

Ferner ist die Zahl der Teilchen in der kondensierten Phase gleich:

$$N_0 = N - N^* = N\left[1 - \frac{\zeta(s)\left[1 - \frac{1}{(d+1)^{s-1}}\right]}{A_0}\right] = N\left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^s\right], \tag{16}$$

also formal mit der Formel beim Bose-Einstein-Gas übereinstimmend. Wir können nun zwischen zwei verschiedenen Fällen unterscheiden:

1. Nicht entartet: $(A_0 < \overline{A}_0)$.

Verteilungsgesetz: $N(\varepsilon) = VC\,\varepsilon^{s-1}\left\{\frac{1}{\frac{1}{A}e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} - \frac{d+1}{\frac{1}{A}^{d+1} e^{(d+1)\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}\right\}.$

2. Entarteter Fall: $A_0 > \overline{A}_0$ $(A = 1)$.

Verteilungsgesetz: $\varepsilon = 0$; $N_0 = N\left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^s\right]$,

Verteilungsgesetz: $\varepsilon \neq 0$; $N(\varepsilon) = VC\,\varepsilon^{s-1}\left\{\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} - \frac{d+1}{e^{(d+1)\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}\right\}.$

Man kann nun leicht aus dem Verteilungsgesetz die thermodynamischen Eigenschaften ableiten. Zu diesem Zwecke benötigen wir die Reihenumkehrung von A_0. Für $A < 1$ galt die Formel (14 *a*). Wir setzen nunmehr an:
$A = a_1 A_0 - a_2 A_0^2 - a_3 A_0^3 - a_4 A_0^4 -$ und bekommen die Koeffizienten zu:

$$a_1 = \frac{1}{1-\frac{1}{(d+1)^s}} \qquad a_2 = a_1^3 \left[\frac{1}{2^s} - \frac{d+\frac{1}{2^s}}{(d+1)^{s+1}}\right];$$

$$a_3 - = 2a_1^5 \left[\frac{1}{2^s} - \frac{d+\frac{1}{2^s}}{(d+1)^{s+1}}\right]^2 + a_1^4 \left[\frac{1}{3^s} - \frac{d^2+\frac{d}{2^{s-1}}+\frac{1}{3^s}}{(d+1)^{s+2}}\right];$$

$$a_4 = a_1^7 \left[\frac{1}{2^s} - \frac{d+\frac{1}{2^s}}{(d+1)^{s+1}}\right]^2 \left\{\frac{1}{2^s} + \frac{4}{2^s} - \frac{d+\frac{1}{2}^s}{(d+1)^{s+1}} - \right.$$

$$\left. - \frac{4\left(d+\frac{1}{2^s}\right)}{(d+1)^{s+1}}\right\} + \frac{a_1^5}{4^s} + a_1^6 \left[\frac{1}{2^s} - \frac{d+\frac{1}{2^s}}{(d+1)^{s+1}}\right] \left\{\frac{3}{(d+1)^{s+2}}\left(d^2 + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{d}{2^{s-1}} + \frac{1}{3^s}\right) - \frac{1}{3^{s-1}}\right\} + a_1^6 \left[\frac{1}{3^s} - \frac{d^2+\frac{d}{2^{s-1}}+\frac{1}{3^s}}{(d+1)^{s+2}}\right]$$

$$\left\{\frac{2\left(d+\frac{1}{2^s}\right)}{(d+1)^{s+1}} - \frac{1}{2^{s-1}}\right\}; \; a_5 = \qquad \text{usw.},$$

welche im Grenzfalle $d \to \infty$ (Bose, Einsteinfall) in die bereits bekannten Werte:

$$a_1 = 1; \; a_2 = \frac{1}{2^s}; \; a_3 = \frac{1}{3^s} - \frac{2}{4^s}; \; a_4 = \frac{1}{4^s} - \frac{5}{6^s} + \frac{5}{8^s}$$

von Kothari-Singh (l. c.) übergehen. Wir bilden nun den später gebrauchten Differentialquotienten:

$$\frac{dA}{dA_0} = \sum_{n=1} \frac{1}{nA^{n-1}[s]} = \frac{A}{\Sigma n A^n [s]}, \tag{17}$$

wobei wir mit $[s]$ den eckigen Klammerausdruck in (14*a*) bezeichnen wollen. (Diese Abkürzung wird sich später als sehr praktisch erweisen.)

Ferner gilt:

$$\left(\frac{\partial A_0}{\partial T}\right)_V = -\frac{sA_0}{T}; \; \left(\frac{\partial A_0}{\partial V}\right)_T = -\frac{A_0}{V};$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$$-\frac{T}{s}\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -V\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -\frac{T}{s}\left(\frac{dA}{dA_0}\right)_V \left(\frac{\partial A_0}{\partial T}\right)_V = \\ = \frac{A_0}{\sum\limits_{n=1} n A^{n-1}[s]}. \tag{18}$$

Wir bezeichnen nach F. London[1] die Werte, welche $A = 1$, bzw. $A_0 = \zeta(s)\left(1 - \frac{1}{(d+1)^{s-1}}\right) - 0$ entsprechen, mit dem Index $+1$, daher gilt:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{dA}{dA_0}\right)_{+1} &= \frac{1}{\zeta(s-1) - \Sigma n \Delta_s}, \\ \frac{T_0}{s}\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{+1} = V\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{+1} &= \frac{-\zeta(s) + \Sigma \Delta_s}{\zeta(s-1) - \Sigma n \Delta_s}, \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

wenn man einfach für $-[s] + \frac{1}{n^s} \rightarrow \Delta_s$ setzt. Hiebei geht Δ_s für $d \rightarrow \infty$ gegen Null, so daß wieder Übereinstimmung mit Bose vorhanden ist. Analog findet man auch:

$$\left(\frac{d^2 A}{d A_0^2}\right)_{+1} = \frac{\Sigma n (1-n)[s]}{(\Sigma n [s])^3}, \tag{20}$$

was für $d \rightarrow \infty$ in

$$\left(\frac{d^2 A}{ds\, A_0^2}\right)_{+1} = \frac{\zeta(s-1) - \zeta(s-2)}{[\zeta(s-1)]^3} \tag{20a}$$

und

$$T_0^2 \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}\right)_{+1} = s\,\zeta(s)\left[\frac{1}{(d+1)^{s-1}}\right]\left\{\frac{s+1}{\Sigma n [s]} + \right. \\ + \frac{s\,\zeta(s)\left[1 - \frac{1}{(1+d)^{s-1}}\right]\Sigma n [s]}{(\Sigma n [s])^3} - \\ \left. - \frac{s\,\zeta(s)\left[1 - \frac{1}{(1+d)^{s-1}}\right]\Sigma n^2 [s]}{(\Sigma n [s]^3}\right\}, \tag{21}$$

welcher Ausdruck für $d \rightarrow \infty$ in den bekannten Bose'schen

---

[1] F. London, Phys. Rev. *54*, 947, 1938.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$$T_0^2\left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}\right)_{+1} = s\,\zeta(s)\left\{\frac{s+1}{\zeta(s-1)} + \frac{s\,\zeta(s)\,\zeta(s-1)}{[\zeta(s-1)^3} - \right.$$
$$\left. - \frac{s\,\zeta(s)\,\zeta(s-2)}{[\zeta(s-1)]^3}\right\} \tag{21 a}$$

übergeht.

Letzterer ist, wie Kothari und Singh anführen, im Falle $s = \frac{2}{3}$ gleich $-2{,}441$ und für $s = 3$ dagegen $-\infty$.

3.

Wir wollen nunmehr die Energie E und den Druck p berechnen,

$$E = \int \varepsilon N(\varepsilon)\, d\varepsilon. \tag{22}$$

Wir führen wie früher eine dimensionslose Größe B_0 ein durch

$$B_0 = \frac{E}{\Gamma(s+1)\ CV\ (KT)^{s+1}} = \frac{E}{NskT} A_0, \tag{23}$$

$$E = \int VC(kT)^{s+1}\ u^s du \left\{\frac{1}{\frac{1}{A} e^u - 1} - \frac{d+1}{\left(\frac{1}{A}\right)^{d+1} e^{(d+1)u} - 1}\right\} =$$
$$= VC(kT)^{s+1}\Gamma(s+1)\ A_0^*, \tag{24}$$

wobei A_0^* aus unserem A_0 hervorgeht, indem an Stelle von s, $s+1$ gesetzt wird. Im Grenzfalle $A = 1$ ist

$$A_0^* = \bar{A}_0^* = \zeta(s+1)\left[1 - \frac{1}{(d+1)^s}\right]. \tag{25}$$

Man sieht nun, daß

$$B_0 = \frac{E}{\Gamma(s+1)\, CV\, (kT)^{s+1}} = A_0^* \tag{26}$$

gilt und

$$B_0 = \sum_{n=1}^{\infty} A^n \left\{\frac{1}{n^{s+1}} - \frac{1}{(d+1)^{s+n}} \sum_{r=o}^{n-1} d^r \binom{n-1}{r} \frac{1}{(n-1)^{s+1}}\right\} =$$
$$= p_1 A_0 + p_2 A_0^2 + p_3 A_0^3 + \ldots, \tag{27}$$

wobei

$$p_1 = b_1 - \frac{a_1}{(d+1)^{s+1}},\ p_2 = -b_2 + \frac{a_2}{(d+1)^{s+1}} - \frac{a_1^2\left[d + \frac{1}{2^{s+1}}\right]}{(d+1)^{s+2}},$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$$p_3 = -b_3 + \frac{a_3}{(d+1)^{s+1}} + \frac{2\,a_1\,a_2\left[d+\frac{1}{2^{s+1}}\right]}{(d+1)^{s+2}} - a_1^3\,\frac{\left[d+\frac{d}{2^s}+\frac{1}{3^{s+1}}\right]}{(d+1)^{s+3}}$$

usw. und $b_1 = a_1$; $b_2 = a_2 - \frac{a_1^2}{2^{s+1}}$; $b_3 = a_3 + \frac{a_1\,a_2}{2^s} - \frac{a_1^3}{3^{s+1}}$; $b_4 =$

$$= a_4 - \frac{a_2^2}{2^{s+1}} + \frac{a_1\,a_3}{2^s} + \frac{a_1^2\,a_2}{3^s} - \frac{a_1^4}{4^{s+1}}; \qquad \text{usw. gilt.}$$

Im nichtentarteten Falle erhält man ($A<1$) für $B_0 < \zeta\,(s+1)\cdot\left[1-\frac{1}{(d+1)^s}\right]$ schließlich:

$$\frac{E_+}{NskT} = \frac{B_0}{A_0} = p_1 + p_2\,A_0 + p_3\,A_0^2 + p_4\,A_0^3 - \ldots \tag{28}$$

Im entarteten Grenzfalle ($A=1$) $B_0 = \zeta\,(s+1)\left\{1-\frac{1}{(d+1)^s}\right\}$ dagegen:

$$\frac{E_-}{N} = \frac{VC\,(kT)^{s+1}\,\Gamma_{(s+1)}\,B_0}{N} = skT\,\frac{B_0}{A_0} = \frac{skT}{A_0}\,\zeta(s+1)\left[1-\frac{1}{(d+1)^s}\right]. \tag{29}$$

Letzterer Ausdruck stellt die Energie pro Teilchen dar. Die Größe $N-N_0$ gibt die Anzahl von Teilchen an, welche nicht der kondensierten Phase angehören; die Energie, welche auf ein solches Teilchen entfällt, ist nun

$$\frac{E_-}{N-N_0} = \frac{skT\,\zeta_{(s+1)}}{\zeta(s)}\;\frac{\left[1-\frac{1}{(d+1)^s}\right]}{\left[1-\frac{1}{(d+1)^{s-1}}\right]}. \tag{30}$$

Im Grenzfall $d\to\infty$ ergibt sich daraus wieder zwanglos:

$$\frac{E_-}{N-N_0} = \frac{skT\,\zeta_{(s+1)}}{\zeta(s)} = kT\,\frac{s\,\zeta^{(s+1)}}{\zeta(s)} = \begin{cases} 0{,}770\,kT & \text{für } s=\frac{3}{2} \\ 2{,}701\,kT & \text{für } s=3 \end{cases} \tag{30a}$$

in Übereinstimmung mit Kothari und Singh. Nun ist der Druck gegeben durch die Formel:

$$p = \frac{E}{sV}. \tag{31}$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Im nichtentarteten Falle ergibt sich daraus ($A<1$) mit (28)

$$p_+ = \frac{E_+}{sV} = n\,k\,T\,[p_1 + p_2\,A_0 + p_3\,A_0^2 + p_4\,A_0^3 + \ \ldots], \qquad (32)$$

wobei $n = \frac{N}{V}$ die Teilchenzahl pro Volumen 1 darstellt. Im Entartungsfalle erhält man ($A = 1$)

$$p_- = \frac{E_-}{sV} = \Gamma(s)\,C\,(kT)^{s+1}B_0 = C\,\Gamma(s)\,(kT)^{s+1}\,\zeta(s+1)\left[1 - \frac{1}{(d+1)^s}\right]. \qquad (32a)$$

Wir sehen, daß p_- vom Volumen unabhängig ist, im Gegensatz zu p_+, was mit dem Ergebnis bei F. London (l. c.) übereinstimmt. Nun sollen die Ausdrücke für die verschiedenen spezifischen Wärmen berechnet werden. Indem man (23) differenziert und (18) benützt, erhält man für die spezifische Wärme bei konstantem Volumen C_v im nichtentarteten Falle:

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v = Nsk\,\frac{\partial}{\partial T}\left(T\,\frac{B_0}{A_0}\right) = Nsk\,\frac{B_0}{A_0} + NskT\,\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{B_0}{A_0}\right);$$

$$\frac{C_v}{Nk} = \frac{s_{(s+1)}\,B_0}{A_0} - \frac{s^2\,\Sigma\,n\,A^{n-1}\,[s+1]}{\Sigma\,n\,A^{n-1}\,[s]}, \text{ daher für } A<1$$

$$\frac{C_{v+}}{Nk} = \frac{s_{(s+1)}\,B_0}{A_0} - \frac{s^2}{\Sigma\,nA^{n-1}\,[s]}\,\Sigma\,n\,A^{n-1}\,[s+1], \qquad (33)$$

wobei wieder zur Vereinfachung $[s+1]$ für $[s]$ mit $s \to s+1$ gesetzt wurde. Wir müssen noch $\frac{C_{v+}}{NK}$ als Reihe in A_0 darstellen; da $\frac{B_0}{A_0}$ schon als solche bestimmt wurde (siehe (28)), brauchen wir nur den Quotienten im zweiten Gliede umrechnen. Fassen wir dann alle Potenzen in A_0 zusammen, so erhalten wir nach elementarer Rechnung:

$$\frac{C_{v+}}{sNk} = (s+1)\,p_1 - s\,n_0 + n_1\,A_0 + n_2\,A_0^2 + \ldots, \qquad (34)$$

wobei wir gesetzt haben:

$$p_1 = b_1 - \frac{a_1}{(d+1)^{s+1}};\ n_0 = \frac{1 - \frac{1}{(d+1)^{s+1}}}{1 - \frac{1}{(d+1)^s}},\ n_1 = -\,b_2\,(s+1) +$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$$+\frac{a_2(s+1)}{(d+1)^{s+1}}-\frac{a_1^2(s+1)\left(d+\frac{1}{2^{s+1}}\right)}{(d+1)^{s+2}}-\frac{2m_1 s a_1}{1-\frac{1}{(d+1)^s}},$$

$$m_1=\frac{1}{2^{s+1}}-\frac{1}{(d+1)^{s+2}}\left(d+\frac{1}{2^{s+1}}\right)-\frac{1-\frac{1}{(d+1)^{s+1}}}{1-\frac{1}{(d+1)^s}}$$

$$\left(\frac{1}{2^s}-\frac{d+1/2^s}{(d+1)^{s+1}}\right);\ n_2=(s+1)\,p_3+\frac{2sa_2 m_1}{1-\frac{1}{(d+1)^s}}-$$

$$-\frac{s m_2}{1-\frac{1}{(d+1)^s}}a_1^2;\ m_2=3\left\{\frac{1}{3^{s+1}}-\frac{1}{(d+1)^{s+3}}\left(\frac{1}{3^{s+1}}+\frac{2d}{2^{s+1}}+d^2\right)\right\}-$$

$$-3\left\{\frac{1}{3^s}-\frac{1}{(d+1)^{s+2}}\left(\frac{1}{3^s}+\frac{2d}{2^s}+d^2\right)\right\}\frac{\left[1-\frac{1}{(d+1)^{s+1}}\right]}{\left[1-\frac{1}{(d+1)^s}\right]}-$$

$$-\frac{4}{1-\frac{1}{(d+1)^s}}\left[\frac{1}{2^{s+1}}-\frac{1}{(d+1)^{s+2}}\left(d+\frac{1}{2^{s+1}}\right)\right]\left[\frac{1}{2^s}-\right.$$

$$\left.-\frac{1}{(d+1)^{s+1}}\left(d+\frac{1}{2^s}\right)\right]+4\frac{1-\frac{1}{(d+1)^{s+1}}}{\left[1-\frac{1}{(d+1)^s}\right]^2}$$

$\cdot\left[\frac{1}{2^s}-\frac{1}{(d+1)^{s+1}}\left(d+\frac{1}{2^s}\right)\right]^2\ldots$, d $\rightarrow\infty$ liefert hieraus richtig:

$$\frac{C_{v+}}{sNk}=1+(s-1)\,b_2\,A_0+(2s-1)\,b_3\,A_0^2+ \\ +(3s-1)\,b_4\,A_0^3+ \tag{34a}$$

Im Falle $A=1$, also $A_0=\zeta(s)\left(1-\frac{1}{(d+1)^{s-1}}\right)$, reduziert sich unsere Formel (33) auf

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$$\frac{C_{v+1}}{Nk}=\frac{s\,(s+1)\,\zeta\,(s+1)}{\zeta\,(s)}\cdot\frac{\left[1-\frac{1}{(d+1)^{s}}\right]}{\left[1-\frac{1}{(d+1)^{s-1}}\right]}-$$

$$-s^2\,\frac{\sum\limits_{n=1}^{\infty}\left\{\frac{1}{n^s}-\frac{1}{(d+1)^{s+n}}\sum\limits_{r=0}^{n-1}d^r\binom{n-1}{r}\frac{1}{(n-r)^{s+1}}\right\}}{\sum\limits_{n=1}^{\infty}\left\{\frac{1}{n^{s-1}}-\frac{n}{(d+1)^{s+n-1}}\sum d^r\binom{n-1}{r}\frac{1}{(n-r)^{s}}\right\}} \tag{35}$$

mit dem Spezialfall $d\to\infty$ zu:

$$\frac{C_{v+1}}{Nk}=\frac{s\,(s+1)\,\zeta\,(s+1)}{\zeta\,(s)}-s^2\,\frac{\zeta\,(s)}{\zeta\,(s-1)}. \tag{35a}$$

Im Entartungsfalle $\left(A_0<\zeta\,(s)\,(1-\frac{1}{(d+1)^{s-1}})\right)$ mit $A=1$ erhält man wegen (29)

$$\frac{C_{v-}}{Nk}=\frac{s\,(s+1)\,\zeta\,(s+1)}{A_0}\left(1-\frac{1}{(d+1)^{s}}\right) \tag{36}$$

und für den Grenzpunkt selbst $\left(A_0=\zeta\,(s)\,(1-\frac{1}{(d+1)^{s-1}})\right)$

$$\frac{C_{v-1}}{Nk}=\frac{s\,(s+1)\,\zeta\,(s+1)}{\zeta\,(s)}\cdot\frac{\left[1-\frac{1}{(d+1)^{s}}\right]}{\left[1-\frac{1}{(d+1)^{s-1}}\right]}. \tag{36a}$$

Die Unstetigkeit der spezifischen Wärme an dieser Stelle ist daher

$$\frac{C_{v-1}-C_{v+1}}{Nk}=s^2\,\frac{[\zeta\,(s)-\Sigma\,n\,\Delta_{s+1}]}{[\zeta\,(s-1)-\Sigma\,n\,\Delta_s]}. \tag{37}$$

Für $s-1<1$ wird $\zeta\,(s-1)=\infty$ und diese Unstetigkeit verschwindet! Im nichtrelativistischen Falle ist daher: $(s={}^3/_2)$
$s-1=\frac{1}{2}<1$

$$C_{v-1}-C_{v+1}=0, \tag{38}$$

im relativistischen Falle $s=3$ hingegen:

$$\frac{C_{v-1}-C_{v+1}}{Nk}=9\,\frac{[\zeta\,(3)-\Sigma\,n\,\Delta_4]}{[\zeta\,(2)-\Sigma\,n\,\Delta_3]}, \tag{38a}$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

welcher Wert für $d \to \infty$ in $9 \frac{\zeta(3)}{\zeta(2)} = 6{,}576$ in Übereinstimmung mit Kothari-Singh übergeht.

Für die Ableitung der spezifischen Wärme nach der Temperatur erhalten wir ferner

$$T_0 \left(\frac{d\left(\frac{Cv+}{Nk}\right)}{dT} \right)_{+1} = \frac{s^2 (s+1)\, \zeta(s+1)}{\zeta(s)} \; \frac{\left[1 - \frac{1}{(d+1)^s}\right]}{\left[1 - \frac{1}{(d+1)^{s-1}}\right]} -$$

$$- \frac{s^2 (s+1) [\zeta(s) - \Sigma\, n\, \Delta_{s+1}]}{\zeta(s-1) - \Sigma\, n\, \Delta_s} +$$

$$+ \frac{s^3 [\zeta(s-1) - \Sigma\, n^2 \Delta_{s+1}] \left[\zeta(s) \left(1 - \frac{1}{(d+1)^{s-1}}\right)\right]}{[\zeta(s-1) - \Sigma\, n\, \Delta_s]^2} -$$

$$- s^3 \frac{[\zeta(s) - \Sigma\, n\, \Delta_{s+1}]\, [\zeta(s-2) - \Sigma\, n^2 \Delta_s] \left[\zeta(s) \left(1 - \frac{1}{(d+1)^{s-1}}\right)\right]}{[\zeta(s-1) - \sum_{[n=1]}^{\infty} n\, \Delta_s]^3} \tag{39}$$

mit dem Wert für $d \to \infty$

$$T_0 \left(\frac{d\left(\frac{Cv+}{Nk}\right)}{dT} \right)_{+1} = s^2 (s+1) \frac{\zeta(s+1)}{\zeta(s)} - \frac{s^2 (s+1)\, \zeta(s)}{\zeta(s-1)} + \frac{s^3 \zeta(s)}{\zeta(s-1)} -$$

$$- \frac{s^3 [\zeta(s)]^2 \zeta(s-2)}{[\zeta(s-1)]^3} \tag{39 a}$$

und

$$T_0 \left[\frac{d\left(\frac{Cv-}{Nk}\right)}{dT} \right]_{-1} = \frac{s^2 (s+1)\, \zeta(s+1) \left[1 - \frac{1}{(d+1)^s}\right]}{\zeta(s) \left[1 - \frac{1}{(d+1)^{s-1}}\right]} \tag{40}$$

mit dem Grenzwert $d \to \infty$

$$T_0 \left[\frac{d\left(\frac{Cv-}{Nk}\right)}{dT} \right]_{-1} = \frac{s^2 (s+1)\, \zeta(s+1)}{\zeta(s)} = \left\{ \begin{array}{ll} 2{,}888 & \text{für } s = 3/2 \\ 32{,}41 & \text{für } s = 3 \end{array} \right\}. \tag{40 a}$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Aus der bekannten thermodynamischen Beziehung: $C_p - C_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ folgt nun, da im entarteten Falle der Druck vom Volumen unabhängig ist, wie wir bereits in (32 *a*) gesehen haben, daß C_p unendlich wird. Im nichtentarteten Falle ergibt sich für den Kompressibilitätskoeffizienten:

$$k_+ = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \Gamma(s)(kT)^{s+1} C A_0 \frac{\Sigma n A^{n-1}[s+1]}{\Sigma n A^{n-1}[s]} =$$

$$= \frac{NkT}{V} \frac{\Sigma n A^{n-1}[s+1]}{\Sigma n A^{n-1}[s]} = \tag{41}$$

$$= \frac{NkT}{V}\left[n_0 + \frac{2 m_1 a_1}{\left[1+\frac{1}{(d+1)^s}\right]} A_0 + \left(\frac{-2 m_1 a_2 + a_1^2 m_2}{1+\frac{1}{(1+d)^s}}\right) A_0^2 + \right] \tag{41 a}$$

und für $d \rightarrow \infty$

$$K_+ = \frac{NkT}{V}\left\{1 - 2 b_2 A_0 - 3 b_3 A_0^2 - \ldots\right\}. \tag{41 b}$$

Für den Grenzfall $A_0 = \zeta(s)\left(1 - \frac{1}{(d+1)^{s-1}}\right)(A=1)$,

$$K_{+1} = \frac{NkT}{V} \cdot \frac{[\zeta(s) - \Sigma n \Delta_{s+1}]}{[\zeta(s-1) - \Sigma n \Delta_s]}; \tag{42}$$

und für $d \rightarrow \infty$

$$k_{+1} = \frac{NkT}{V} \frac{\zeta(s)}{\zeta(s-1)} = \begin{cases} 0 \text{ für } s = 3/2 \\ \frac{NkT}{V} 0{,}731 \text{ für } s = 3. \end{cases} \tag{42 a}$$

Das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen $\varkappa = \frac{C_p}{C_v}$ erhalten wir analog für den nichtentarteten Fall:

$$\varkappa_+ = \frac{s+1}{s} \frac{B_0}{A_0} \frac{\Sigma n A^{n-1}[s]}{\Sigma n A^{n-1}[s+1]} = \frac{s+1}{s}\left\{ p_1 \frac{\left[1 - \frac{1}{(1+d)^s}\right]}{\left[1 - \frac{1}{(d+1)^{s-1}}\right]} + \right.$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$$+A_0\left[p_2\frac{\left[1-\dfrac{1}{(d+1)^s}\right]}{\left[1-\dfrac{1}{(d+1)^{s-1}}\right]}+2\,p_1\frac{m_1\,a_1}{1-\dfrac{1}{(d+1)^{s-1}}}\right]+$$

$$+A_0^2\left[p_3\frac{1-\dfrac{1}{(d+1)^s}}{1-\dfrac{1}{(d+1)^{s-1}}}+2\,p_2\,m_1\frac{a_1}{1-\dfrac{1}{(d+1)^{s-1}}}+\right.$$

$$\left.+p_1\left(-\frac{2\,a_2\,m_1}{1-\dfrac{1}{(d+1)^{s-1}}}+a_1^2\,m_2\frac{1}{1-\dfrac{1}{(d+1)^{s-1}}}\right)\right]+A_0^3(\ldots)+\Bigg\} \tag{43}$$

und für den Grenzfall $A=1$ bzw. $A_0=\zeta(s)\left(1-\dfrac{1}{(d+1)^{s-1}}\right)$

$$\varkappa_{+1}=\frac{s+1}{s}\;\frac{\zeta(s+1)\left[1-\dfrac{1}{(d+1)^s}\right][\zeta(s-1)-\Sigma\,n\,\Delta_s]}{\zeta(s)\left[1-\dfrac{1}{(d+1)^{s-1}}\right][\zeta(s)-\Sigma\,n\,\Delta_{s+1}]}. \tag{43 a}$$

Hiezu im Falle der Bose-Statistik:

$$\varkappa_{+1}=\frac{s+1}{s}\;\frac{\zeta(s+1)\,\zeta(s-1)}{[\zeta(s)]^2}=\left\{\begin{array}{ll}\infty, & \text{für } s={}^3/_2\\ 1{,}645, & \text{für } s=3\end{array}\right\}. \tag{43 b}$$

Wir wenden uns nunmehr den anderen thermodynamischen Funktionen zu: das sind die freie Energie nach Gibbs (G), nach Helmholtz (F), ferner Entropie (S) und Enthalpie (H). Diese sind durch die Gleichungen $G=H-ST$ und $F=E-ST$ miteinander verknüpft. Wie bereits erwähnt wurde, läßt sich G durch den Entartungsparameter A ausdrücken. ($G=kNT\ \ln A$.) Daher verschwindet G im Falle der Entartung $A=1$. Am Schlusse unserer Ausführungen wollen wir diese Funktionen für die verschiedenen Fälle zusammenstellen:

$$\left.\begin{aligned}
&G_- = 0; H_- = S_- T = \frac{(s+1)\,N k\,T}{A_0}\,\zeta(s+1)\left(1 - \frac{1}{(d+1)^s}\right);\\
&S_{-1}\,T_0 = H_{-1} = \frac{(s+1)\,\zeta(s+1)\left(1 - \frac{1}{(d+1)^s}\right) N k\,T_0}{\zeta(s)\left(1 - \frac{1}{(d+1)^{s-1}}\right)};\\
&\frac{G_+}{N k\,T} = \ln A = p_1 \quad \ln A_0 + 2\,p_2\,A_0 + \frac{3}{2}\,p_3\,A_0^2 + \\
&\ldots - \Sigma\,\Delta_s\,A^n; \frac{F_+}{N k\,T} = p_1(\ln A_0 - 1) + p_2\,A_0 + \frac{p_3}{2}\,A_0^2 + \ldots\\
&\ldots - \sum_{(n)} A^n\,\Delta_s; \ \frac{S_+}{N k} = -p_1 \ln A_0 + p_1(s+1) + (s-1)\,p_2\,A_0 + \\
&\qquad + \frac{(2\,s-1)}{2}\,p_3\,A_0^2 + \qquad + \sum_{(n)} A^n \Delta_s
\end{aligned}\right\} \quad (44)$$

und für $d \to \infty$ daraus:

$$\frac{S_{-1}}{Nk} = (s+1)\,\frac{\zeta(s+1)}{\zeta(s)} = \begin{Bmatrix} 1{,}284 \text{ für } s = {}^3/_2 \\ 3{,}602 \text{ für } s = 3 \end{Bmatrix};$$

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{G_+}{N k\,T} = \ln A = \ln A_0 - 2 b_2\,A_0 - {}^3/_2 \quad b_3\,A_0^2 - \\
&\frac{F_+}{N k\,T} = -1 + \ln A_0 - b_2\,A_0 - \frac{b_3}{2}\,A_0^2 - \ldots;\\
&\frac{S_+}{Nk} = -\ln A_0 + (s+1) - (s-1)\,b_2\,A_0 - \frac{(2s-1)}{2}\,b_3\,A_0^2 -
\end{aligned}\right\} \quad (44\,a)$$

Hiebei wurde von folgenden Übergängen Gebrauch gemacht: $p_1 \to b_1 = a_1 = 1$; $p_2 \to -b_2$; $p_3 \to -b_3$; ... für $d \to \infty$.

4. Die Schwankungsgrößen der intermediären Statistik.

Die Theorie der Schwankungserscheinungen wurde bereits durch R. Fürth[1] auf Probleme der neueren Quantenstatistik angewandt. In der erwähnten Arbeit wird die Aufgabe behandelt, die Größe der zeitlichen und räumlichen Schwankungen von

[1] R. Fürth, Zs. f. Phys., Bd. 48, S. 323, 1928.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

makroskopischen Zustandsgrößen eines idealen Gases zu ermitteln. Es wird darauf hingewiesen, daß zwei Wege zur Lösung dieses Problems beschritten werden können: Erstens nach der Methode der Wahrscheinlichkeitsrechnung, zweitens unter Zuhilfenahme der klassischen statistischen Mechanik. Bekanntlich versagen aber die klassischen Beziehungen bei tiefen Temperaturen immer mehr, wenn man sich dem absoluten Nullpunkt nähert, es tritt jene Erscheinung auf, welche allgemein als Entartung bezeichnet wird. Die Annahmen, welche bis jetzt über das Entstehen dieser Entartung gemacht wurden, beruhen einesteils auf der Entartungstheorie von Bose-Einstein, andernteils auf der von Fermi-Dirac; die mit diesen beiden Theorien verknüpften Statistiken wurden von R. Fürth (l. c.) als Grundlage zur Berechnung der Schwankungsgrößen verwandt. Im folgenden soll ein Beitrag zur Schwankungstheorie insofern gegeben werden, als wir die Grundgedanken der intermediären Statistik zur Berechnung der Schwankungsgrößen heranziehen wollen. Die so erhaltenen Formeln lassen sich dann durch Grenzübergang auf die Fürth'schen Formeln zur Bose-Einstein- und Fermi-Dirac-Theorie vereinfachen. Auch bei dieser „Zwischenstatistik" wird, von rein korpuskularem Standpunkt aus betrachtet, von der klassischen Annahme der gegenseitigen Unabhängigkeit der Teilsysteme abgegangen und eine statistische Beeinflussung zugrunde gelegt.

Grenzen wir ein Volumen im Raume ab und sei w_1 die Wahrscheinlichkeit, eine Partikel in diesem Volumen anzutreffen, $w_2 = 1 - w_1$ die dazugehörige Gegenwahrscheinlichkeit, so gilt bekanntlich nach Newton für die Wahrscheinlichkeit, n Teilchen im Volumen anzutreffen: $w(n) = \binom{N}{n} w_1^n w_2^{N-n}$; hiebei bedeutet N die Gesamtzahl der Teilchen und es gilt $\sum\limits_{(n)} w(n) = 1$ als Wahrscheinlichkeitsdefinition. In unserem Falle muß man nun, wie bei allen Quantenstatistiken, wegen der Ununterscheidbarkeit der Teilchen, die Komplexionszahl $\binom{N}{n}$ weglassen; (dies ist die Grundannahme aller Entartungstheorien), außerdem müssen wir berücksichtigen, daß höchstens d-Teilchen im Volumen angetroffen werden können. Daher gilt:

$$w(0) = w_2^N$$

$$\text{und } w(d+1) = w(d+2) = \ldots = w(N) = 0!$$

$$w(1) = w_1 w_2^{N-1}$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$$w(2) = w_1^2 \, w_2^{N-2} \qquad\qquad \sum_{n=0}^{d} w(n) = 1.$$

$$\underline{w(d) = w_1^d \, w_2^{N-d}}.$$

Der gewöhnliche Mittelwert der im gegebenen Volumen vorhandenen Teilchen ergibt sich nun zu:

$$\bar{n}_i = \sum_{n_i=0}^{d} n_i \, w(n_i) = \sum_{n=0}^{d} n \, w(n) = \frac{\sum\limits_{n_i=s}^{d} n_i \, w(n_i)}{\sum\limits_{n_i=0}^{d} w(n_i)}; \text{ und}$$

analog für den quadratischen Mittelwert:

$\bar{n}_i = \dfrac{\Sigma \, n_i^2 \, w(n_i)}{\Sigma \, w(n_i)}$. Setzen wir nunmehr aus der Newton'schen Formel ein, kürzen durch w_2^N, und setzt man ferner für $\dfrac{w_1}{w_2} = \alpha$ ein, so erhält man (wenn man gleichzeitig einfacherweise den Index i wegläßt)

$$n = \frac{\alpha \dfrac{d}{d\alpha}\left(\dfrac{\alpha^{d+1}-1}{\alpha-1}\right)}{\dfrac{\alpha^{d+1}-1}{\alpha-1}} = \frac{\alpha^{d+1}(d+1)}{\alpha^{d+1}-1} - \frac{\alpha}{\alpha-1} \tag{45}$$

und

$$\bar{n}^2 = \bar{n} + \frac{\alpha^2(\alpha-1)}{\alpha^{d+1}-1}\left\{\frac{d(d+1)\,\alpha^{d-1}}{\alpha-1} - \frac{2(d+1)\,\alpha^d}{(\alpha-1)^2} + \frac{2(\alpha^{d+1}-1)}{(\alpha-1)^3}\right\} =$$

$$= \bar{n} + \left(n + \frac{\alpha}{\alpha-1}\right)\left(d - \frac{2\,\alpha}{\alpha-1}\right) + \frac{2\,\alpha^2}{(\alpha-1)^2}. \tag{46}$$

Im Falle der Bose-Statistik gehen die beiden Gleichungen über in $(d \to \infty)$ $\quad \bar{n} = \dfrac{\alpha}{1-\alpha}$ und

$\bar{n}^2 = \dfrac{\alpha(1+\alpha)}{(1-\alpha)^2}$; während im Falle der Fermi-Statistik $d \to \infty$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$$\bar{n} = \frac{\alpha}{\alpha+1} \text{ und } \bar{n^2} = \frac{\alpha}{\alpha+1} = \bar{n} \text{ ist.}$$

Wir können nun auch das mittlere relative Schwankungsquadrat bilden, welches durch

$\bar{\delta}_i^2 = \frac{\overline{n_i^2} - \bar{n}_i^2}{\bar{n}_i^2}$ definiert ist. Da das Gleichgewicht eines Systems nur ein statistisches ist, sind die Zahlen n_i zeitlich variabel, sie schwanken um die Mittelwerte $\bar{n}_i$; es wird daher die Streuung des Verteilungsgesetzes am besten durch die Schwankungsgröße $\bar{\delta}_i^2$ definiert. Man erhält hienach:

$$\bar{\delta}^2 = \frac{1}{\bar{n}} - 1 + \frac{1}{\bar{n}^2} \frac{\alpha^2(\alpha-1)}{\alpha^{d+1}-1} \left\{ \frac{d(d+1)\alpha^{d-1}}{\alpha-1} - 2\frac{(d+1)\alpha^d}{(\alpha-1)^2} + \right.$$
$$\left. + \frac{2(\alpha^{d+1}-1)}{(\alpha-1)^3} \right\} \tag{47}$$

Diese Formel geht ebenfalls im Falle der Bose-Statistik $d \to \infty$ in die bereits bekannte

$\bar{\delta}^2 = \frac{1}{\alpha} = \frac{1+\bar{n}}{\bar{n}} = 1 + \frac{1}{\bar{n}}$ über und im Falle der Fermi'schen Statistik $d \to 1$ in

$$\bar{\delta}^2 = \frac{1}{\bar{n}} - 1 + 0 = \frac{\alpha+1}{\alpha} - 1 = \frac{1}{\alpha}.$$

Nun wollen wir die Dichteschwankungen berechnen; denkt man sich nämlich aus dem Gesamtsystem ein kleines Volumen herausgenommen, und betrachtet die Anzahl der darin enthaltenen Teilchen unabhängig von ihrer Energie, so bleibt diese Zahl infolge der Wärmebewegung nicht konstant, sondern wird um einen Mittelwert $\bar{n}$ Schwankungen ausführen. Für diese erhält man

$$\bar{\delta}_\rho^2 = \frac{1}{\bar{n}^2} \sum_i \bar{\delta}_i^2 \bar{n}_i^2. \tag{48}$$

Die Ableitung dieser Relation wird als bekannt vorausgesetzt.

Setzt man darin aus (45) (46) ein, so ergibt sich

$$\bar{\delta}_\rho^2 = \frac{1}{\bar{n}}\lambda, \text{ wobei } \lambda = 1 - \frac{1}{n}\sum_i \left[\bar{n}_i^2 - \frac{\alpha_i^2(\alpha_i-1)}{\alpha_i^{d+1}-1}\left\{ \frac{d(d+1)\,\alpha_i^{d-1}}{\alpha_i-1} - 2\,\frac{(d+1)\,\alpha_i^d}{(\alpha_i-1)^2} + 2\,\frac{(\alpha_i^{d+1}-1)}{(d_i-1)^3} \right\}\right] - $$

$$= 1 - \frac{1}{n}\sum_i [n_i^2 - f(\alpha_i)]. \tag{49}$$

Im Falle der Bose'schen Statistik ergibt sich richtig daraus:

für $d \to \infty \quad \lambda = 1 + \frac{\Sigma\,\bar{n}_i^2}{\bar{n}}$.

Im Falle der Fermi-Statistik $d = 1$ hingegen erhält man ebenfalls übereinstimmend mit den direkten Rechnungen:

$$\lambda = 1 - \frac{\Sigma\,\bar{n}_i^2}{\bar{n}}.$$

Die Größe λ wird als Entartungsfaktor bezeichnet und ist für ein nicht entartetes System gleich 1. Diesen Entartungsfaktor wollen wir für die intermediäre Statistik berechnen, auch für den Fall, daß das Verteilungsgesetz bekannt ist. Bisher haben wir nur von der Festsetzung Gebrauch gemacht, daß höchstens d-Teilchen in einer Zelle sein können. Nunmehr wollen wir unsere Verteilungsfunktion in der Form

$$\bar{n}_i = \frac{1}{C\,e^{\frac{\varepsilon_i}{kT}} - 1} - \frac{(d+1)}{C^{d+1}\,e^{(d+1)\frac{\varepsilon_i}{kT}} - 1} \tag{50}$$

heranziehen. Als Nebenbedingung wird $\Sigma\,\bar{n}_i = \bar{n}$ genommen. Für ein ideales einatomiges Gas gilt bekanntlich folgende Beziehung für die Energieniveaus:

$$\varepsilon_i = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{4\pi v}{3}\right)^{-2/3} i^{2/3}, \tag{51}$$

die von der Art der Statistik unabhängig ist. Wir müssen nun aus (50) und (51) in die Gleichung für λ einsetzen. Beschränken wir uns auf schwache Entartung, so können wir bekanntlich die Summen durch Integrale ersetzen und wir erhalten, wenn wir noch die Größe

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$$y = \frac{h^3}{(4\pi m k T)^{3/2}} = \frac{\bar{n}}{v} \tag{52}$$

einführen,

$$\bar{n} = \frac{\bar{n}}{2^{3/2} C y} + \frac{\bar{n}}{8 C^2 y} - \frac{\bar{n}}{C^{d+1}(d+1)^{1/2} y\, 2^{3/2}} - \frac{\bar{n}}{8 C^{2(d+1)} (d+1)^{1/2} y}. \tag{53}$$

Hieraus kann man angenähert $\frac{1}{C}$ berechnen und erhält:

$$\frac{1}{C} = 2^{3/2} y + y^2 2^{3/2} \left\{ \frac{2^{3/2}}{d(d+1)^{1/2}} - 1 \right\} + \\ + y^3 \left\{ 2 \left[\frac{8}{d(d+1)^{1/2}} - 2^{3/2} \right] \left[\frac{1}{d(d+1)^{1/2}} - 1 \right] + \\ + \frac{8}{(d+1)^{1/2} d} \left(1 - \frac{1}{d} \right) \right\} + \ldots \tag{54}$$

Ferner ergibt sich

$$\Sigma\, \bar{n}_i^2 = \bar{n} \left\{ \frac{1}{8} \left[8y + 2^4 y^2 \left(\frac{2^{3/2}}{d(d+1)^{1/2}} - 1 \right) \right] + \frac{2^{3/2}}{2^{1/2} 3^{3/2}} y^2 + \ldots \right\}. \tag{55}$$

Wir erhalten schließlich

$$\lambda = 1 - \left[y + 2y^2 \left(\frac{2^{3/2}}{d(d+1)^{1/2}} - 1 \right) + \ldots - \frac{1}{\bar{n}} \sum_i f(\alpha_i) \right], \tag{56}$$

wobei $f(\alpha_i)$ nach (49) zur Abkürzung gesetzt wurde.

Im Falle $d = 1$ ergibt sich richtig:

$\lambda = 1 - y - \ldots$, da $f(\alpha_i) = 0$ ist und für $d \to \infty$

$\lambda = 1 + y \ldots$, da $f(\alpha_i) = 2\bar{n}_i^2$ ist.

Da auch die Energie E der im abgegrenzten Teilvolumen enthaltenen Teilchen zeitlich schwanken wird (um den Mittelwert $\bar{E}$), wollen wir auch die Größe dieser Energieschwankung ermitteln. Es gilt

$$E = \Sigma\, \varepsilon_i n_i, \quad \bar{E} = \varepsilon_i \bar{n}_i \tag{57}$$

und wir erhalten

$$\bar{\delta}_E^2 = \overline{\left(\frac{E - \bar{E}}{\bar{E}} \right)^2} = \frac{\overline{E^2} - \bar{E}^2}{\bar{E}^2} = \frac{1}{\bar{E}^2} \sum_i \delta_i^2\, \bar{n}_i^2\, \varepsilon_i^2\,. \tag{58}$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.zobodat.at / biologiezentrum.at

Es ergibt sich

$$\bar{E} = \frac{3\,k\,T\,\bar{n}}{2}\left[1+y\left(\frac{2^{3/2}}{d\,(d+1)^{1/2}}-\frac{1}{2}\right)+\ldots-\frac{2^{\frac{3d}{2}}}{(d+1)^{3/2}}\,y^d\right], \qquad (59)$$

mit den beiden Grenzfällen

$$d=1;\bar{E}=\frac{3\,kT\,\bar{n}}{2}\left[1+\frac{y}{2}\right] \text{ und für } d\to\infty\ \bar{E}=\frac{3\,kT\,\bar{n}}{2}\left[1-\frac{y}{2}\right],$$

in Übereinstimmung mit den bekannten Formeln der Gasentartungstheorien. Ferner

$$\sum_i \varepsilon_i^2 \bar{n}_i = \frac{15}{4}\,\bar{n}\,(kT)^2\left(1+y\left\{\frac{2^{3/2}}{d\,(d+1)^{1/2}}-\frac{3}{4}\right\}-\frac{2^{\frac{3d}{2}}}{(d^{+1})^{5/2}}\,y^d\right) \qquad (60)$$

und

$$\sum_i \varepsilon_i^2\,\overline{n_i^2} = \frac{15}{4}\,\bar{n}\,(kT)^2\,\frac{y}{4}\left[1+2\,y^2\left\{\frac{2^{3/2}}{d\,(d+1)^{1/2}}-1\right\}+\quad .\right]. \qquad (61)$$

Schließlich als Ergebnis

$$\bar{\delta}_E^2 = \frac{15}{4}\,\frac{\bar{n}}{\bar{E}^2}\,(kT)^2\left\{1+y\left(\frac{2^{3/2}}{d\,(d+1)^{1/2}}-\frac{3}{4}\right)-\frac{2^{\frac{3d}{2}}}{(d+1)^{5/2}}\,y^d+\right.$$

$$\left.+\frac{y}{4}[1+\ldots]\right\}. \qquad (62)$$

Auch hier stimmt sowohl der Fall $d=1$ (Fermi)

$$\bar{\delta}_E^2 = \frac{15}{4}\,\frac{\bar{n}}{\bar{E}^2}\,(kT)^2\left\{1+\frac{y}{2}\right\} \text{ als auch der Fall Bose } d\to\infty$$

$$\bar{\delta}_E^2 = \frac{15}{4}\,\frac{\bar{n}}{\bar{E}^2}\,(kT)^2\left\{1-\frac{y}{2}\right\} \text{ mit den bekannten Formeln überein.}$$

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1943

Band/Volume: 152_2a

Autor(en)/Author(s): Urban P.

Artikel/Article: Beitrag zur intermediären Statistik. 111-135