

14U
5

27

OVER STATISTISCHE METHODEN
IN DE THEORIE DER QUANTA

DOOR

G. E. UHLENBECK



's-GRAVENHAGE
MARTINUS NIJHOFF

1927

BIBLIOTHEEK
GORLAEUS LABORATORIA

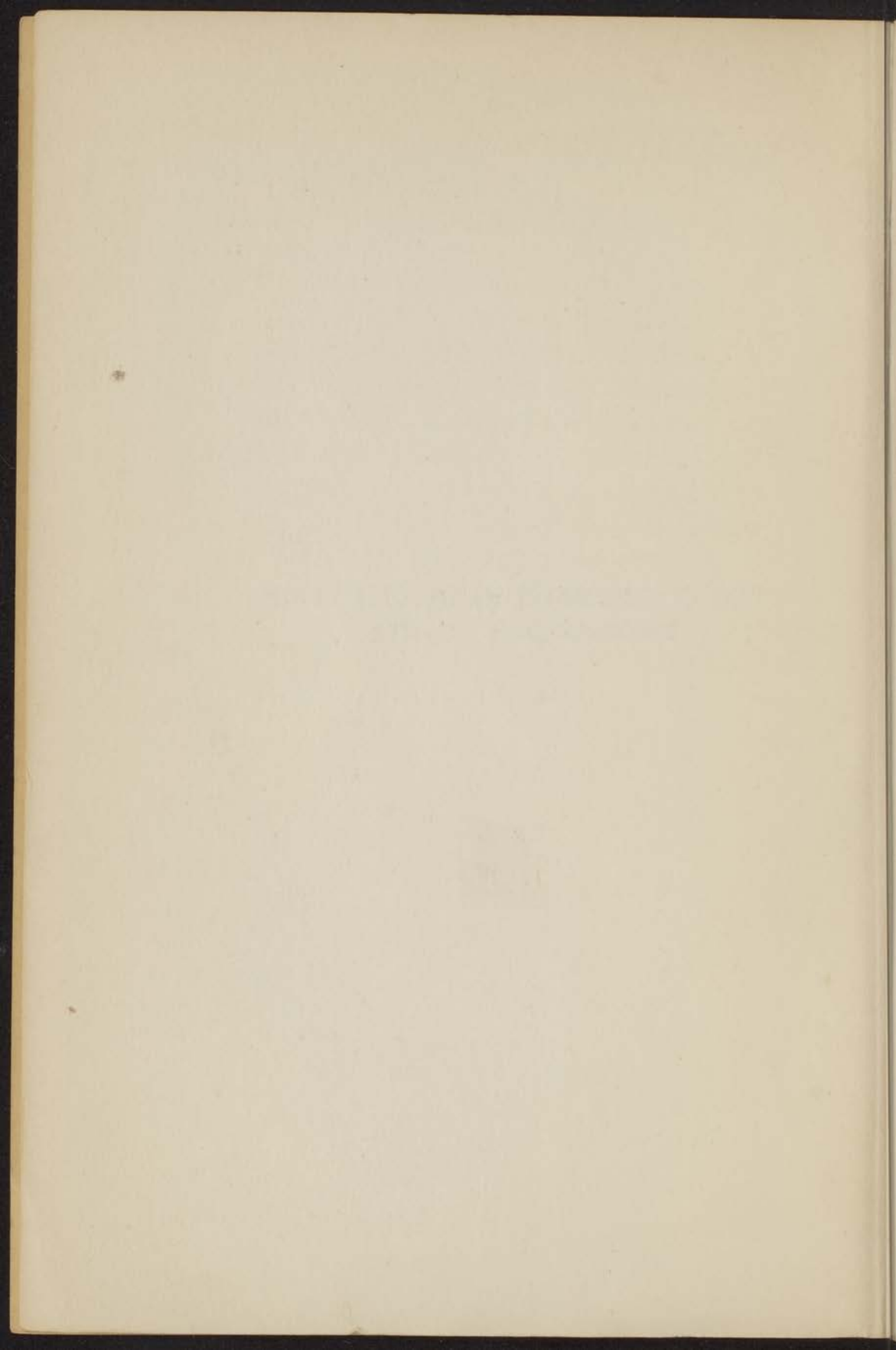
Postbus 9502
2300 RA LEIDEN
Tel.: 071 - 527 43 66 / 67

Universiteit Leiden



1 481 475 5

OVER STATISTISCHE METHODEN IN DE
THEORIE DER QUANTA



OVER STATISTISCHE METHODEN IN DE THEORIE DER QUANTA

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN
GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUUR-
KUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEI-
DEN OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS
Mr. E. M. MEIJERS, HOOGLEERAAR IN DE FA-
CULTEIT DER RECHTSGELEERDHEID, VOOR
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN OP DONDERDAG, 7 JULI 1927
DES NAMIDDAGS TE 3 UUR

DOOR

GEORGE EUGÈNE UHLENBECK

GEBOREN TE BATAVIA



UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK
LEIDEN.

's-GRAVENHAGE
MARTINUS NIJHOFF
1927

THE HISTORY OF THE
CITY OF BOSTON

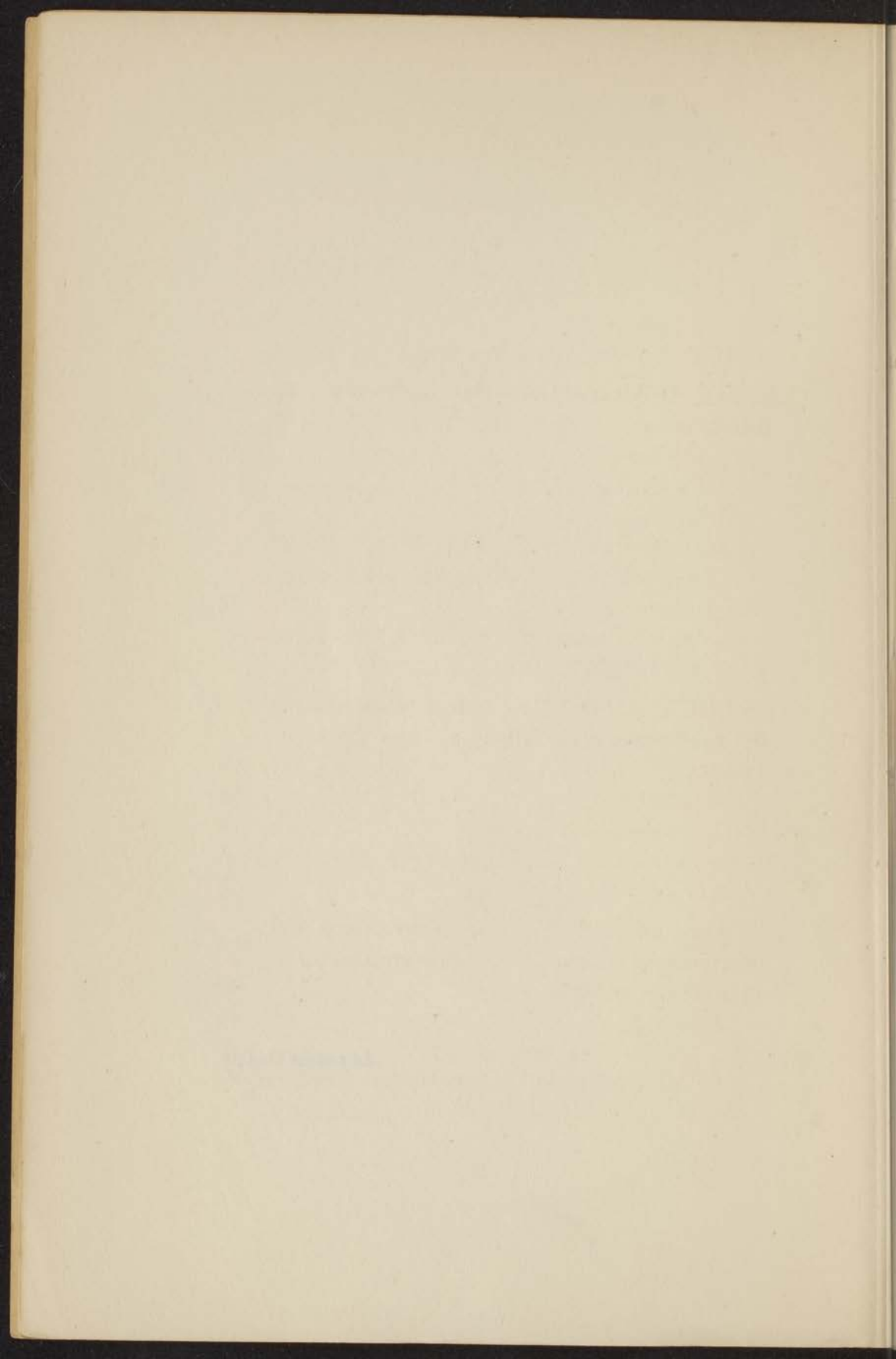
FROM THE FIRST SETTLEMENT
TO THE PRESENT TIME
BY
NATHANIEL BENTLEY

BOSTON: PUBLISHED BY
J. B. ALLEN, 1856.



THE HISTORY OF THE
CITY OF BOSTON
1856

Aan mijn Ouders



INHOUD

	Blz.
INLEIDING	XI
EERSTE HOOFDSTUK: De methoden van Boltzmann	1
§ 1. Inleiding	1
§ 2. De kinetische methode	7
§ 3. De statistische methode	12
§ 4. De veronderstellingen van Boltzmann bij de statistische afleiding der thermodynamische wetten	21
§ 5. De verhouding tusschen de kinetische en de statistische methode	26
TWEEDE HOOFDSTUK: Opmerkingen over de methoden van Gibbs en van Darwin-Fowler	28
§ 1. Inleiding	28
§ 2. De Methode van Gibbs	29
§ 3. De Methode van Darwin en Fowler	35
§ 4. Voorbeelden	38
DERDE HOOFDSTUK: De uitbreiding der statistische methode van Boltzmann op de theorie der quanta	42
§ 1. Inleiding	42
§ 2. De invoering der gewichten	44
§ 3. De adiabatische invariantie der gewichten	48
§ 4. De empirische bepaling der gewichten	53

	Blz.
VIERDE HOOFDSTUK: De nieuwere statistieken	57
§ 1. Inleiding en samenvatting	57
§ 2. De algemeene statistiek	60
§ 3. De samenhang met de thermodynamica	63
§ 4. De toestandsvergelijking	64
§ 5. De Boltzmann-statistiek	66
§ 6. De Bose-Einstein-statistiek	67
§ 7. De Fermi-Dirac-statistiek	71
§ 8. De interpretatie van de speciale keuze van $G(n_1, n_2, \dots)$	73
§ 9. De interpretatie in den Γ -aether	80
§ 10. De uitbreiding op andere gevallen	89

[Op verzoek van mijn promotor, Prof. Dr. P. Ehrenfest, komt in de plaats van de gebruikelijke voorrede, een korte levensschets.]

Ik, George Eugène Uhlenbeck, ben den 6den December 1900 te Batavia geboren. Van September 1907 af kreeg ik te 's-Gravenhage lager onderwijs in de, onder leiding van K. Goudswaard staande, school voor M.U.L.O. in de van Hoornbeekstraat. Daarna bezocht ik de H.B.S. aan de Stadhouderslaan (Directeur Dr. C. C. Coolhaas), waar ik in Juli 1918 eindexamen deed. Hier heb ik vooral aan het natuurkunde-onderwijs van Dr. A. H. Borgesius zeer veel te danken; het heeft voor een groot deel de keuze van mijn studie bepaald. Na eerst eenigen tijd in Delft voor scheikundig ingenieur gestudeerd te hebben, ben ik in 1919 naar Leiden gegaan om theoretische natuurkunde te studeeren. Voor mijn candidaatsexamen in December 1920 heb ik daar de colleges en practica gevolgd van wijlen Prof. Dr. J. P. Kuenen, van Prof. Dr. J. C. Kluyver, Prof. Dr. W. van der Woude, Dr. J. Woltjer, Prof. Dr. K. Martin, Prof. Dr. F. A. H. Schreinemakers en Dr. W. P. Jorissen. Aan hen allen betuig ik hierbij mijn hartelijken dank. Dat ik Prof. Kuenen heb mogen leeren kennen, zal steeds als een bijzonder geluk in mijn herinnering blijven.

Na mijn candidaatsexamen bezocht ik het physisch colloquium en de colleges in de theoretische natuurkunde van Prof. Dr. P. Ehrenfest. Door de zoo boeiende en heldere wijze van behandeling en de talrijke discussies, waardoor wij zoo spoedig in levend contact kwamen met de moderne physica, heb ik zeer veel geleerd. Dat ik daarbij ook het Maandagochtend-college van Prof. Dr. H. A. Lorentz heb mogen volgen, beschouw ik als een bijzonder voorrecht. Ten slotte bezocht ik in dezen tijd ook nog de colleges in de wiskunde van Prof. Dr. J. C. Kluyver, Prof. Dr. W. van der Woude en Dr. J. Droste, die ik hierbij nogmaals hartelijk dank.

Gedurende mijn studie ben ik van September 1920 tot Juli 1921 tijdelijk leeraar in de wiskunde geweest aan het Stedelijk Gymnasium

te Leiden. Daarna heb ik, mede door toedoen van Prof. Ehrenfest, drie jaar in Rome les gegeven aan den zoon van Z. Exc. Mr. J. H. van Royen. Tevens had ik hier nog gelegenheid eenige colleges te volgen van Sen. Prof. Dott. V. Volterra en Prof. Dott. F. Enriques en mede ook door Prof. Dott. T. Levi-Civita, in aanraking te komen met verschillende jongere vakgenooten. Aan hen allen en aan verschillende anderen, waardoor ook deze tijd in Rome voor mijn algemeene vorming van zoo'n grooten invloed is geweest, denk ik met dankbaarheid terug.

In September 1922 deed ik in Leiden mijn doctoraal-examen en werd daar in September 1924, na mijn terugkomst uit Rome, assistent voor theoretische natuurkunde bij Prof. Ehrenfest. Aan de zoo aangename samenwerking hier, in den beginne vooral met mijn vriend S. Goudsmit en later met Prof. Ehrenfest heb ik te danken, dat ik betrekkelijk spoedig weer eenigszins vertrouwd ben geraakt met de laatste ontwikkelingsstadia der quantatheorie. Ook de talrijke besprekingen met Dr. J. Woltjer, Dr. O. Klein en Prof. Dr. H. A. Kramers zijn mij hierbij van zeer veel nut geweest. Dat ik in dezen tijd ook weer het college van Prof. Lorentz volgde, spreekt vanzelf. Verder bezocht ik nog eenige wiskundige colleges van Dr. J. Droste en Prof. Dr. J. Schouten en een college in de astrofysica van Dr. J. Woltjer.

Op raad van Prof. Ehrenfest ben ik in Mei 1927 eenigen tijd naar Kopenhagen en Göttingen gegaan, daartoe in staat gesteld door een ondersteuning van het Lorentzfonds. Ik ben zeer dankbaar, dat ik daardoor kennis kon maken met het Instituut voor Theoretische Natuurkunde van Prof. Dr. Niels Bohr.

Moeilijk valt het mij ten slotte allen te noemen, die mij, ook buiten mijn eigenlijke studie, geholpen hebben, mijn gezichtskring te verwijden. Zeer veel heb ik ook hierbij aan Prof. Ehrenfest te danken. Ook aan het dispuut Christiaan Huygens zal ik, in verband hiermee, menig aangename herinnering bewaren. In het bijzonder wil ik echter hier nog de vele gesprekken gedenken met mijn oom Prof. Dr. C. C. Uhlenbeck en met mijn vriend G. P. Nijhoff, waardoor ik zoo vaak tot eigen lectuur en nadenken ben aangespoord geworden.

INLEIDING

In het volgende zal beproefd worden een overzicht te geven van de nieuwere ontwikkeling der statistische methoden in de natuurkunde. Vooral zullen hierbij uitvoerig besproken worden de onderzoekingen van Bose, Einstein, Fermi, Dirac e. a. over de quanta-theorie van het ideale gas. Volgens deze z.g. nieuwe statistische methoden schijnen zeer diepgaande veranderingen in de resultaten der klassieke statistische mechanica aangebracht te moeten worden, hoewel een eigenlijke experimenteele bevestiging ervan nog ontbreekt. Ook om de consequenties van deze nieuwe opvattingen goed in te zien, scheen het mij niet overbodig den samenhang ervan met de fundamenteele ideeën en methoden van Boltzmann zoo duidelijk als mij mogelijk was weer te geven. Aan den anderen kant heb ik dan ook getracht het verband met de nieuwe quanta-mechanica (Heisenberg, Dirac, Schrödinger e.a.) te laten zien.

In Hoofdstuk I worden daarom in het kort nog eens de methoden van Boltzmann behandeld, vooral in samenhang met het fundamenteele probleem van Boltzmann: de verklaring van de tweede hoofdwet der thermodynamica. De grondslagen van deze methoden zijn vooral duidelijk geworden door het artikel van P. en T. Ehrenfest in de Encyclopädie der Math. Wiss. (Bd. IV, no. 32, 1911). Aan hun behandeling heb ik mij dan ook in hoofdzaak gehouden, en ik zal ook telkens er

naar verwijzen. Ik heb echter minder den nadruk gelegd op de kritiek, en meer getracht den overgang naar de theorie der quanta en naar de nieuwe statistieken zoo geleidelijk mogelijk te maken. Op de discussie van de ergoden- en quasi-ergoden-hypothese ben ik daarom niet ingegaan, en heb ook b.v. het bewijs van het theorema van Liouville niet gegeven.

In Hoofdstuk II wordt iets van de methoden van Gibbs en Darwin-Fowler besproken, waarbij deze enkel opgevat worden als *wiskundige* sommatie-methoden ter bepaling van den gemiddelden toestand.

In Hoofdstuk III komen we dan op de uitbreiding van de statistische methode van Boltzmann op de theorie der quanta. Hier heb ik slechts eenige fundamenteele problemen en resultaten van Ehrenfest en Bohr willen weergeven. Voor een uitvoerige behandeling (ook van de in Hfdst. I en II behandelde vragen) verg. men A. Smekal, Enc. der Math. Wiss. Bd. V, no. 26, 1925 en Handb. der Physik Bd. IX, p. 175, 1927.

In Hoofdstuk IV worden dan de bovengenoemde nieuwe statistische onderzoeken besproken.

Steeds zullen vooral de meer principieele vragen besproken worden. Voor alle toepassingen verwijzen we, behalve naar de bovengenoemde artikelen van Smekal en de bekende leerboeken van Boltzmann (Vorlesungen über Gastheorie) en van Jeans (The dynamical theory of Gases; we citeren naar den 3den druk), *vooral* naar het nieuwe leerboek van K. F. Herzfeld (Kinetische Theorie der Wärme, Bd. III, 2te Hälfte van Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik, Braunschweig 1925).

EERSTE HOOFDSTUK

De methoden van Boltzmann

§ 1. Inleiding

Het fundamenteele probleem van Boltzmann was de „verklaring” van de algemeene ervaringswetten der warmteleer uit moleculaire voorstellingen. Eigenlijk gelukt is dit dan voor gassen, hoewel ook hierbij nog allerlei moeilijkheden overbleven, welke vooral in het genoemde artikel van P. en T. Ehrenfest scherp zijn geformuleerd. Vooral ook, omdat Boltzmann voor de wisselwerking der moleculen de klassieke mechanica gebruikte en meestal ook eenvoudige molecuulmodellen nam (harde, elastische bollen; punten elkaar afstootend o. e. met de 5de macht van den afstand, enz.), zijn daarom tegenwoordig meer de algemeene *methoden* van belang. Deze zijn te verdeelen in:

a. de *kinetische* methode ¹⁾

b. de *statistische* methode ²⁾

Voor deze methoden kort te schetsen, zal ik eerst eenige algemeene hulpmiddelen ontwikkelen en het algemeene probleem van Boltzmann nader preciseeren. Steeds zal hierbij dus gebruik worden gemaakt van de

¹⁾ Bij P. en T. Ehrenfest: Die Kinetostatistik des Moleküls.
Bij Jeans: The method of collisions.

²⁾ Bij P. en T. Ehrenfest: Die Kinetostatistik des Gasmodells.
Bij Jeans: The statistical method.

klassieke mechanica en soms ook van *speciale molecuulmodellen*.

Hebben wij een gas van N voorloopig identieke moleculen, ieder van r vrijheidsgraden, in een bekend uitwendig krachtveld. De configuratie en de beweging (in het kort de *phase*) hiervan ten tijde t is dan geheel vastgelegd door de rN coördinaten:

$$q_1^1, q_2^1, \dots, q_r^1; q_1^2, \dots, q_r^2; \dots, q_1^N, \dots, q_r^N$$

de rN momenten:

$$p_1^1, p_2^1, \dots, p_r^1; p_1^2, \dots, p_r^2; \dots, p_1^N, \dots, p_r^N$$

en eenige parameters a_1, a_2, \dots , die het uitwendig krachtveld bepalen (b.v. als het gas in een vat is, afgesloten door een zuiger, dan bepaalt b.v. a_1 den stand van de zuiger, verder a_2, a_3, \dots , b.v. de grootte en richting van uitwendige magnetische, elektrische of gravitatie velden). De verandering der phase met den tijd wordt uitgedrukt door de bewegingsvergelijkingen:

$$\frac{dq_s^k}{dt} = \frac{\partial E}{\partial p_s^k} \quad \frac{dp_s^k}{dt} = - \frac{\partial E}{\partial q_s^k} \quad (1)$$

De totale energie E is hierbij functie van de $2rN$ coördinaten en momenten, van de parameters a_1, a_2, \dots , maar *niet* van den tijd (het systeem is afgesloten). Op twee wijzen stelt men nu gewoonlijk de phase van het gas meetkundig voor, n.l.

1. als één punt in de $2rN$ -dimensionale Γ -ruimte q_1^1, \dots, p_r^N (phasenruimte van het gas); met den tijd doorloopt dit punt een bepaalde baan, die geheel gelegen is op het $(2rN - 1)$ -dimensionale energieoppervlak $E(q, p, a) = \text{constant}$.

2. als een verdeling van N punten in de r -dimensiona-

le μ -ruimte $q_1 \dots p_r$ (fasenruimte van het molecuul); deze kan nader gekarakteriseerd worden door de μ -ruimte te verdeelen in kleine, maar eindige, gelijke parallelpipeda ω_i , en aan te geven hoeveel punten in elk ervan ligt ¹⁾.

Bij de gewone behandeling der thermodynamica ²⁾ valt het zeer algemeene probleem van Boltzmann uiteen in de volgende groepen van vragen.

A. De interpretatie van de begrippen temperatuur en hoeveelheid warmte en van de hieraan ten grondslag liggende ervaringsfeiten. Hiertoe tracht Boltzmann (steeds voor een gas) het volgende aan te toonen.

Laat men het gas aan zichzelf over, waarbij het krachtveld $a_1, a_2 \dots$ constant wordt gehouden, dan zal vanzelf een *stationnaire* toestand ontstaan. Deze wordt dan precieser beschreven als de Maxwell-Boltzmann verdeling der N punten in de μ -ruimte; hierbij

¹⁾ Hoe men precies deze verdeling der μ -ruimte maakt, blijft bij al de beschouwingen van Boltzmann *willekeurig*. De cellen ω_i moesten slechts gelijk zijn; verder, 1°. zeer klein zijn in vergelijking met het makroskopische (dus experimenteële) onderscheidingsvermogen en tegelijkertijd 2°. zoo groot zijn, dat er nog een groot aantal punten in iedere cel ligt. Deze *vaagheid* bij de karakteriseering van een verdeling in de μ -ruimte is *zeer essentieel*. Voor de gevolgen zie § 3; het is alsof Boltzmann hier het bestaan van discrete quantatoestanden in de μ -ruimte reeds voorvoeld heeft!

²⁾ Verg. vooral H. A. Lorentz, Ges. Abh. no. XI, p. 202, 1887. Deze behandeling heeft m. i. het voordeel uit te gaan van zeer vaak gecontroleerde algemeene ervaringen. De moderne axiomatische behandeling (Caratheodory, Math. Ann. **67**, 355, 1909; T. Ehrenfest-Affanasjewa, ZS. f. Phys. **33**, 933 en **34**, 638, 1925, voor een overzicht zie M. Born, Phys. ZS. **22**, 218, 1921 en A. Landé, Handb. der Physik Bd. IX, p. 281, 1927) is voor de formulering van het statistisch probleem nog niet gebruikt.

is het aantal punten n_i gelegen in de cel ω_i gegeven door:

$$n_i = \alpha e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (2)$$

waarbij ε_i de energie is van een molecuul in de cel ω_i (daar wij met een gas te doen hebben, hangt het enkel van i en niet van de verdeling der overige moleculen af); α en β zijn constanten, welke worden bepaald door:

$$\sum_i n_i = N \quad (3)$$

$$\sum_i \varepsilon_i n_i = E \quad (4)$$

Veronderstel het gas nu in den stationnairen toestand en veranderen wij het krachtveld door een kleine verandering δa (ter afkorting schrijven wij slechts één parameter). De energie zal dan door twee oorzaken veranderen. Denkt men eerst de moleculen gefixeerd in den stand, dien deze in den oorspronkelijken stationnairen toestand hadden, dan is de kracht op een molecuul in de cel ω_i uitgeoefend:

$$X_i = \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial a} \quad (5)$$

en dus de totale arbeid bij de verandering δa op het gas uitgeoefend:

$$\delta A = \sum_i n_i X_i \delta a = \sum_i n_i \delta \varepsilon_i \quad (6)$$

Dit correspondeert met den uitwendigen arbeid. Laat men nu de moleculen los, dan zal een nieuwe stationnaire toestand ontstaan.

De verandering der energie hierbij is:

$$\delta Q = \sum_i \varepsilon_i \delta n_i \quad (7)$$

en correspondeert met de toe- of afgevoerde warmte.

De totale verandering der energie is dus:

$$\delta E = \sum_i n_i \delta \varepsilon_i + \sum_i \varepsilon_i \delta n_i = \delta A + \delta Q \quad (8)$$

Bij deze definitie der toegevoegde warmte is dan tegelijk de eerste hoofdwet der thermodynamica verkregen.

Ten slotte toont Boltzmann, dat, indien twee gassen van verschillende structuur en verschillende N en E , beide in hun stationnairen toestand in thermisch contact worden gebracht (geen uitwisseling der moleculen, wel uitwisseling van energie), de *noodzakelijke* en *volgende* voorwaarde voor den stationnairen toestand van het geheel, is de gelijkheid van β_1 en β_2 . Zijn dus twee gassen ieder met een derde in thermisch evenwicht, dan zijn ze het ook onder elkaar. Is $\beta_1 < \beta_2$, dan zal warmte van het eerste gas naar het tweede vloeien. Dus is β als empirische temperatuur te nemen en moet een universeele, monotoon afnemende functie zijn van de in de thermodynamica gebruikte temperatuur.

B. De verklaring van de tweede hoofdwet voor *reversibele* processen. Hiervoor toont Boltzmann aan, dat bij een kleine verandering δa , $\beta \delta Q$ een totale differentiaal is van de grootheid:

$$-H = - \sum_i n_i \log n_i \quad (9)$$

Dit volgt direct uit de verdeelingswet (2), want:

$$-\delta H = \beta \sum_i \varepsilon_i \delta n_i - (1 + \log \alpha) \sum_i \delta n_i$$

en vanwege (3) is $\sum_i \delta n_i = 0$, en dus $-\delta H = \beta \sum_i \varepsilon_i \delta n_i = \beta \delta Q$. De volledige analogie met de thermodyna-

mische formules kan nu op drie verschillende wijzen worden voltooid.

1. Uit de verdeelingswet (2) en de uitdrukking (5) voor de kracht kan men afleiden, dat bij een ideaal gas (d. i. een gas waarvan de moleculen slechts de drie translatie-vrijheidsgraden hebben) in een vat van volume v de druk op den wand:

$$p = \frac{N}{\beta v} \quad (10)$$

Vergelijking met de ideale gaswet geeft dan direct:

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (11)$$

en dus volgt voor de entropie:

$$S_1 - S_2 = -k (H_1 - H_2) \quad (12)$$

waarin k de z.g. *constante van Boltzmann*, d. i. de gasconstante per molecuul.

2. Zonder de ideale gaswet te gebruiken, kan men de absolute temperatuur door (11) *definieeren* en dan volgt (12) en de ideale gaswet ¹⁾.

3. Ten slotte kan men de entropie, of beter het entropieverschil $S_1 - S_2$ door (12) *definieeren* en dan zijn (11) en de ideale gaswet gevolgen ¹⁾.

C. De verklaring van de tweede hoofdwet voor *irreversibele* processen. Hiertoe is dus nog aan te toonen, dat de door (12) gegeven entropie bij een irreversibel proces, dus b.v. bij den overgang van het systeem naar zijn evenwichtstoestand, steeds toeneemt, of wel dat de functie H hierbij steeds afneemt.

¹⁾ Uit de algemeene eigenschappen van β en H volgt dat door deze definities de temperatuur en de entropie al de vereischte thermodynamische eigenschappen hebben.

§ 2. De kinetische methode

Beter is het misschien, om zooals Jeans doet, dit de methode der botsingen te noemen, want deze spelen hierbij een essentieele rol. De methode werd door Maxwell en Boltzmann ontwikkeld naar aanleiding van de vraag om aan te toonen: 1°. dat als de algemeene verdeelingswet (2) bestaat, deze door de botsingen niet wordt verstoord, 2°. dat elke andere verdeelingswet *door* de botsingen ten slotte in (2) overgaat.

Bij de beantwoording van deze vragen wordt gebruik gemaakt van een aantal veronderstellingen te verdeelen in:

a. hypothesen over de waarschijnlijkheid of beter veelvuldigheid van bepaalde botsingen, samengevat als de z.g. „Stoszzahlansatz” ¹⁾.

b. Hypothesen over de structuur en wisselwerking der moleculen. Vooral deze veronderstellingen kunnen thans niet goed meer volgehouden worden; ze kunnen voor ons doel worden vervangen door de hypothese van de *microscopische reversibiliteit* ²⁾ hoewel dit eigenlijk een *wijder* veronderstelling is ³⁾.

De formulering en verhouding van deze hypothesen en den gang van het bewijs, ziet men het gemakkelijkst

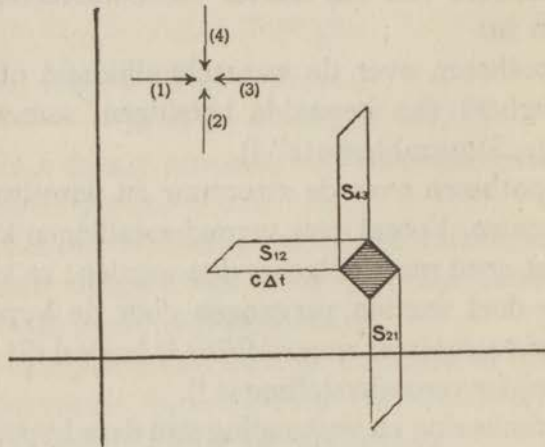
¹⁾ Bij Jeans: the assumption of molecular chaos. Wij gebruiken deze onderstelling hier in een iets anderen, *engeren* vorm.

²⁾ Verg. R. C. Tolman, Proc. Nat. Acad. **11**, 436, 1925; men noemt deze hypothese ook wel „the principle of detailed balancing”. Verg. daar ook voor een historisch overzicht en de verdere literatuur over deze hypothese.

³⁾ In zoover, dat bij den ouden vorm der „Stoszzahlansatz” en b.v. bij niet bolvormige elastische moleculen, aan het principe der microscopische reversibiliteit niet voldaan wordt. Verg. noot ¹⁾ p. 11.

bij het volgende „wind-bosch” model van P. en T. Ehrenfest ¹⁾.

In het vlak van teekening bewegen zich een groot aantal N puntvormige „wind” moleculen, krachtvrij op de elastische botsingen na, tegen de quadratische „boomen”. Deze liggen geheel vast met den diagonalen exakt langs de x - en y -as; ze liggen gelijkmatig dicht, maar verder willekeurig over het vlak verspreid zoodat de gemiddelde afstand groot is in vergelijking met de lengte a van de zijden.



Hebben de windmoleculen alle dezelfde absolute snelheid c , en ten tijde $t = 0$ de volgende bewegingsrichtingen:

$$(1) \rightarrow, (2) \uparrow, (3) \leftarrow, (4) \downarrow$$

dan zal dit door de botsingen steeds zoo blijven, *alleen* veranderen de aantallen N_1, N_2, N_3, N_4 der moleculen

¹⁾ L. c. § 5.

in de vier verschillende bewegingsrichtingen. Wij hebben nu te bewijzen, dat de „Maxwell” verdeeling:

$$N_1 = N_2 = N_3 = N_4 = \frac{N}{4}$$

1°. stationnair is, 2°. uit elke andere verdeeling ontstaat. Wij hebben hiervoor na te gaan de verandering der aantallen N_i door de botsingen. Zij $A_{12} \Delta t$ het aantal botsingen in den tijd Δt , waardoor een windmolecuul van de bewegingsrichting (1) in de richting (2) overgaat. Is Z het totale aantal „boomen” dan zegt de „Stoszzahlansatz” (in den hier gebruikten engeren zin) dat:

$$A_{12} \Delta t = a_{12} N_1 Z \Delta t$$

waarin a_{12} een constante (in zekeren zin een „overgangswaarschijnlijkheid”) is, die de „Stoszzahlansatz” in den ouden vorm nog bepaalde met behulp van de hypothesen b als de verhouding van het parallelogram S_{12} (zie fig. p. 8) tot het totale vrije oppervlak. Evenzoo is het aantal botsingen in Δt van de richting (2) naar richting (1):

$$A_{21} \Delta t = a_{21} N_2 Z \Delta t$$

Nemen wij nu aan, dat $a_{12} = a_{21}$ (principe der microscopische reversibiliteit; bij de „Stoszzahlansatz” in den ouden vorm werd dit *vanzelfsprekend*, daar $S_{12} = S_{21}$), dan ziet men direct dat in den stationnair toestand $N_1 = N_2$ is en dat elke andere verdeeling van N_1 en N_2 hierin overgaat.

Voor het algemeene geval gaat het bewijs als volgt: Ter vereenvoudiging zullen wij slechts *geen uitwendig*

krachtveld aannemen ¹⁾ en dus alleen naar de verdeling in de *momentenruimte* $p_1 \dots p_r$ vragen; de verdeling over de *configuratie-ruimte* $q_1 \dots q_r$ is nu uniform. Zij f_i het aantal momentenpunten in de cel $\omega_i^{(m)}$ van de momentenruimte en zij λ_i de kinetische energie van een punt hierin. Beschouw nu de botsingen van deze moleculen met andere gelegen in de cel $\omega_j^{(m)}$; volgens de „Stoszzahlansatz” is het aantal botsingen in den tijd Δt waarbij na den stoot de moleculen zijn in de cellen $\omega_k^{(m)}$ en $\omega_l^{(m)}$:

$$A_{ij}^{kl} \Delta t = a_{ij}^{kl} f_i f_j \Delta t \quad (13)$$

Evenzoo is het aantal inverse stooten:

$$A_{kl}^{ij} \Delta t = a_{kl}^{ij} f_k f_l \Delta t$$

Volgens het principe der microscopische reversibiliteit is $a_{ij}^{kl} = a_{kl}^{ij}$. In den stationnairen toestand is dus:

$$f_i f_j = f_k f_l \quad (14)$$

Dit is een functionaalvergelijking voor $f(\lambda)$, die geldt bij de nevenvoorwaarde:

$$\lambda_i + \lambda_j = \lambda_k + \lambda_l \quad (15)$$

Men bewijst gemakkelijk, dat de eenige oplossing is:

$$f(\lambda) = \alpha e^{-\beta \lambda} \quad (16)$$

Waarmee het eerste deel is bewezen. Voor het tweede gedeelte definieeren wij met Boltzmann weer de functie H door:

$$H = \sum_i f_i \log f_i \quad (17)$$

¹⁾ Bij het algemeene geval moet men de z.g. Boltzmannsche transportvergelijking afleiden (zie b.v. Jeans Ch. VII verg. (519)). Het tweede deel van het algemeene bewijs (d. i. het bewijs voor de *eenduidigheid* der oplossing van de Boltzmannvergelijking) en dat in ons geval door het H-theorema wordt geleverd, geeft dan veel meer moeilijkheden.

Daar f_i door twee oorzaken verandert (de directe en de inverse stooten) volgt direct voor de verandering van H in den tijd Δt :

$$\frac{\Delta H}{\Delta t} = \sum_{ij kl} a_{ij}^{kl} (1 + \log f_i) (f_k f_l - f_i f_j)$$

Verwisselen wij i en j , en nemen wij de middelwaarde van de twee uitdrukkingen, dan volgt daar a_{ij}^{kl} zeker symmetrisch in i en j is:

$$\frac{\Delta H}{\Delta t} = \frac{1}{2} \sum_{ij kl} a_{ij}^{kl} (2 + \log f_i f_j) (f_k f_l - f_i f_j)$$

Verwisselen wij nu i, j met k, l en nemen wij weer de middelwaarde, dan volgt wegens $a_{ij}^{kl} = a_{kl}^{ij}$:

$$\frac{\Delta H}{\Delta t} = \frac{1}{4} \sum_{ij kl} a_{ij}^{kl} (\log f_i f_j - \log f_k f_l) (f_k f_l - f_i f_j) \quad (18)$$

waaruit volgt, dat H steeds afneemt tot de verdeling (16) is bereikt.

Het analoge bewijs bij den vroegeren vorm der „Stoszahlansatz“ voor een gas met bolvormige, elastische moleculen, vindt men b.v. bij Jeans Ch. II. Bij niet bolvormige moleculen is er bij de gewone behandeling een moeilijkheid vanwege het niet bestaan van den inversen (of restitueerenden) stoot ¹⁾.

¹⁾ H. A. Lorentz, Ges. Abh. no. VI, p. 124. De inverse stoot is nl. niet hetzelfde als de stoot, dien men zou krijgen door dadelijk na den directen stoot de snelheden om te keeren. Bij den ouden vorm van de „Stoszahlansatz“ moest men nu *cyklen* van botsingen beschouwen (verg. Boltzmann, Gastheorie Bd. II Kap. VII). Hier zou dus het principe der microscopische reversibiliteit *niet* gelden; schrijven wij het kort $a_{12} = a_{21}$, dan zou het vervangen moeten worden door:

$$a_{12} + a_{23} + \dots + a_{n-1, n} = a_{1, n}$$

Het principe is dus voor het bewijs niet *noodzakelijk*, maar wel *voedende*.

Wij zien, dat hiermede nu alles (zie de inleiding) is verkregen voor de „verklaring” van de wetten der thermodynamica uit moleculaire voorstellingen¹⁾. Zelfs *meer* hebben wij gevonden n.l. in principe iets over de *snelheid*, waarmee de evenwichtstoestand wordt bereikt (zie form. 18) een vraag waar de thermodynamica nooit een antwoord op *kan* geven.

De *kritiek* tegen deze resultaten²⁾, vooral door Loschmidt en Zermelo ontwikkeld, ontstond vooral toen het conflict werd gevoeld tusschen de *omkeerbaarheid* van elke individueele botsing en het *eenzijdig verloop* van den toestand van het heele gas. Draait men dus op een gegeven moment alle snelheden om, dan moet in den nu volgenden tijd Δt de functie H wel toenemen (*bezwaar van Loschmidt*). Verder was door Poincaré aangetoond, dat elk mechanisch systeem na een zeer langen tijd (de „periode” van Poincaré) weer nagenoeg in zijn oorspronkelijken toestand moet terugkomen. Nam dus eerst H af, dan moet ze na een zekeren tijd wel weer toenemen (*bezwaar van Zermelo*).

Deze kritiek richt zich vooral tegen het voortdurend gebruik der „Stoszzahlansatz”. In antwoord hierop nu ontwikkelde Boltzmann de statistische methode.

§ 3. De statistische methode

Bij zijn poging om een betere afleiding te vinden

¹⁾ Uitgezonderd het bewijs van de temperatuurseigenschappen. Hier toe moet men een of ander, natuurlijk steeds wat gekunsteld, mechanisme verzinnen voor de koppeling van twee systemen. Verg. b.v. L. Boltzmann en G. Bryan, Wien. Ber. **103**, 1125, 1894; ook bij Herzfeld Kap. I, p. 14 weergegeven.

²⁾ Verg. P. en T. Ehrenfest l. c. § 7, ook voor de verdere literatuur.

voor de algemeene verdeelingswet (2), trachtte Boltzmann eerst den evenwichtstoestand *algemeen* te karakteriseeren. Hij heeft hiertoe weer *twee* wegen ingeslagen.

I. De evenwichtstoestand is de „*waarschijnlijkste*” toestand, d. w. z. de toestand, die bij de gegeven energie E ¹⁾ het vaakst gerealiseerd kan worden.

II. De evenwichtstoestand is de *gemiddelde* toestand, waarin het systeem bij zijn beweging (steeds met de gegeven energie E) gedurende een onbegrensd langen tijd zich bevindt.

Bij de verdere behandeling worden door Boltzmann eenige groepen van onderstellingen ingevoerd, waarvan een aantal wel, andere weer niet noodzakelijk zijn voor de „verklaring” van de algemeene wetten der warmteleer. Wij zullen ze in § 4 nader opsommen en nu eerst in het kort de beschouwingen van Boltzmann weergeven ²⁾.

¹⁾ Beter is het misschien om hierbij steeds een heel klein energie-interval ΔE te beschouwen. Verder kunnen er behalve de nevenvoorwaarde $\sum_i \epsilon_i n_i = E$ ook nog *andere* dynamische nevenvoorwaarden zijn, hoewel die meestal niet worden beschouwd. B.v. wanneer wij een eenatomig gas hebben in een bol met volkomen gladden binnenwand en het gas roteert in zijn geheel b.v. om de x -as, dan blijft ook het totale moment van hoeveelheid van beweging $X = \sum_i n_i \chi_i$ van het gas om de x -as constant. Dit komt er dus als nevenvoorwaarde bij, en de verdeelingswet wordt dan:

$$n_i = \alpha e^{-\beta \epsilon_i - \gamma \chi_i}$$

waar de constante γ uit $\sum_i n_i \chi_i = X$ bepaald moet worden. (verg. b.v. H. A. Lorentz, Entropie en Waarschijnlijkheid (bew. door C. A. Crommelin) p. 15.

²⁾ Vooral naar P. en T. Ehrenfest §§ 12 en 13.

I. Karakteriseering van den stationnaireren toestand als waarschijnlijksten toestand.

Zij de toestand Z weer gedefinieerd als de verdeling n_1, n_2, \dots der N punten over de onderling gelijke, kleine cellen ω_i der μ -ruimte. Men ziet nu gemakkelijk in:

1. Bij één gegeven punt in de Γ -ruimte hoort één bepaalde toestand Z .

2. Bij een gegeven toestand Z behoort omgekeerd echter een $2rN$ -dimensionaal continuum van punten in de Γ -ruimte (de z.g. Z -ster) met het volume:

$$W(Z) = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} [\omega]^N \quad (19)$$

als $[\omega]$ het volume der cellen ω_i is.

Dit volume $W(Z)$ beschouwen wij nu met Boltzmann als maat voor de z.g. *thermodynamische waarschijnlijkheid* van den toestand Z , als maat dus voor het aantal wijzen, waarop de toestand Z gerealiseerd kan worden. Om den evenwichtstoestand te vinden, hebben wij nu het *maximum* van $W(Z)$ te zoeken bij gegeven N en E , dus bij de nevenvoorwaarden (3) en (4). Gebruiken wij de Stirlingsche approximatie ¹⁾:

$$\log x! \approx x (\log x - 1) \quad (20)$$

dan volgt:

$$\begin{aligned} \log W(Z) &= - \sum n_i \log n_i + N \log N + N \log [\omega] \\ &= -H + \text{const.} \end{aligned} \quad (21)$$

Bepaalt men nu het maximum van $\log W(Z)$ bij de

¹⁾ Voor de kritiek hierop verg. K. Lichtenecker, Phys. ZS. **20**, 12, 1919; men kan aantoonen (zie E. Schrödinger, Sitzber. d. Preusz. Akad. 1925, p. 434), dat men door de Stirlingsche approximatie automatisch van (27) op (38) is overgegaan, dus eigenlijk van den waarschijnlijksten op den gemiddelden toestand.

nevenvoorwaarden (3) en (4) dan volgt direct de algemeene verdeelingswet (2). Verder blijkt, dat $W(Z)$ enorm snel afneemt zoodra de toestand eenigszins van de verdeeling (2) afwijkt ¹⁾.

In hoever is nu hiermee een verklaring voor de thermodynamische wetten gevonden? Zooals in de inleiding (§ 1) zullen wij deze vraag weer in drieën verdeelen.

a. Wordt de waarschijnlijkste toestand (2) ook in den loop van den tijd bereikt? Essentieel is het hierbij allereerst op te merken, dat *elke functie van den toestand Z als functie van de phase (q, p) beschouwd, discontinu is* ²⁾. Bij de beweging van het Γ -punt op het energieoppervlak $E(q, p, a) = E$, zal het telkens van de eene Z -ster in een andere komen en hierbij veranderen de getallen n , op een discontinue wijze. Nemen wij nu aan:

1. Op het hyperoppervlak $E(q, p, a) = E$ is de inhoud van het gedeelte gelegen binnen de maximale Z -ster, die overeenkomt met de Maxwell-Boltzmann-verdeeling (2), ook *zeer veel* grooter dan de gedeelten binnen elke andere Z -ster gelegen.

2. De tijd, gedurende welke het Γ -punt bij zijn beweging zich op een gedeelte van het energieoppervlak bevindt, is evenredig met den inhoud hiervan.

Wij zien dan dat door deze onderstellingen het sys-

¹⁾ Voor het geval van de gelijkmatige verdeeling over de ruimte bij een eenatomig gas zonder uitwendig krachtveld, is deze bewering nader bewezen bij Jeans p. 45—50.

²⁾ Verg. P. en T. Ehrenfest § 12 c.

teem, indien het in zijn waarschijnlijksten toestand is, er *bijna voortdurend* in zal blijven; verder dat *bijna steeds* ook de waarschijnlijkste toestand uit elken anderen toestand bereikt zal worden. Ze komt dus vrijwel met den evenwichtstoestand overeen.

De temperatuurseigenschappen toont men als volgt aan. Heeft men twee gassen, en zij de toestand van ieder weer gegeven door de verdeling n_1, n_2, \dots resp. m_1, m_2, \dots over de cellen ω_1^i resp. ω_2^i der μ_1 -resp. μ_2 -ruimte. De thermodynamische waarschijnlijkheid voor de twee gassen samen is dan weer het volume van de $(\Gamma_1 + \Gamma_2)$ -ruimte:

$$W(Z) = W(Z_1) \cdot W(Z_2) = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \cdot \frac{M!}{m_1! m_2! \dots} [\omega_1]^N [\omega_2]^M \quad (22)$$

Dit nu moet een maximum zijn bij de gegeven aantallen moleculen N en M , dus bij de nevenvoorwaarden:

$$\sum_i n_i = N \quad , \quad \sum_i m_i = M \quad (23)$$

en verder bij de gegeven *totale energie* der beide gassen dus bij de nevenvoorwaarde:

$$\sum_i (\epsilon_i' n_i + \epsilon_i'' m_i) = E \quad (24)$$

Dan volgt:

$$n_i = \alpha_1 e^{-\beta \epsilon_i'} \quad m_i = \alpha_2 e^{-\beta \epsilon_i''} \quad (25)$$

waarbij de constanten α_1, α_2 en β uit de nevenvoorwaarden bepaald moeten worden. Men ziet, de *koppeling* der beide gassen is uitgedrukt door het bestaan van *één* energievoorwaarde in plaats van twee, en dit is ook de grond voor het optreden van slechts *één* con-

stante β of voor het gelijk worden van β_1 en β_2 , dus voor de temperatuurseigenschappen.

b. Het bewijs voor de tweede hoofdwet bij reversibele processen gaat als in de inleiding. Wij zien dat wij voor de entropie ook kunnen schrijven:

$$S_1 - S_2 = k \log \frac{W_{\max}^{(1)}}{W_{\max}^{(2)}} \quad (26)$$

of als wij niet op de constanten letten:

$$S = k \log W_{\max} \quad (27)$$

Door invulling der verdeling (2) in de uitdrukking voor $\log W(Z)$ vinden wij nog voor de vrije energie ($\psi = E - TS$)

$$\psi = -NkT \log K \quad (28)$$

waarin K de z.g. *toestandssom* voorstelt en gedefinieerd is door

$$K = \sum e^{-\beta \epsilon_i} \quad (29)$$

c. Bij het onderzoek van de afname van $H(Z) = -\log W(Z)$ met den tijd, moet men er vooral op letten, dat $H(Z)$ een discontinue functie van de phase (q, p) is. Als functie van den tijd is dus de $H(Z)$ -kromme *trapvormig*; nemen wij hierop een *discrete reeks* van punten met het constante verschil Δt in de absissen en noemen wij deze puntreeks de *H-kurve*, dan kunnen wij nu het *H*-theorem als volgt samenvatten:

1. Elke *H*-kurve loopt van al haar hooger gelegen punten *bijna steeds direct* naar beneden.

2. Dit geldt zoowel als men de kurve van links naar rechts, als van rechts naar links doorloopt.

3. Overigens verloopt de *H*-kurve *bijna steeds zeer dicht* bij de minimumwaarde.

Wij zien dat vrijwel de tweede hoofdwet is verkregen. Bij deze formulering verdwijnen de bezwaren van Loschmidt en Zermelo ¹⁾ (verg. verder § 5).

II. Karakteriseering van den evenwichtstoestand als den gemiddelden toestand ²⁾.

De toestand Z zij weer gegeven door de verdeling n_1, n_2, \dots der N punten over de onderling gelijke, kleine cellen ω_i der μ -ruimte. Wij hebben al gezien, dat hiermee overeenkomt een $2rN$ -dimensionaal continuum van punten in de Γ -ruimte met het volume $W(Z)$. Stel het oppervlak van het stuk dat deze Z -ster uit het energieoppervlak $E(q, p, a) = E$ snijdt, $W_E(Z)$. Wij hebben al ondersteld, dat de tijd $t(Z)$ gedurende welke het Γ -punt bij zijn beweging zich op $W_E(Z)$ bevindt, evenredig met $W_E(Z)$ is. Het tijdgemiddelde van n_i , b.v. wordt dus gegeven door:

$$\bar{n}_i = \frac{\sum n_i W_E(Z)}{\sum W_E(Z)} \quad (30)$$

waarbij gesommeerd moet worden over alle toestanden Z , die bij de gegeven energie $E = \sum_i n_i \varepsilon_i$ mogelijk zijn. Wij gaan nu nog een stap verder. Wij veronderstellen n.l. dat de tijd $t(Z)$, gedurende welken de toe-

¹⁾ Verg. P. en T. Ehrenfest §§ 14 en 16. Voor een eenvoudig model van een H -kurve zie P. Ehrenfest, Phys. ZS. **8**, 311, 1907, en E. Schrödinger en F. Kohlrausch, Phys. ZS. **27**, 306, 1926.

²⁾ Deze opvatting van den evenwichtstoestand en de onderstelling dat $t(Z)$ evenredig is met $W(Z)$ is weer sterk op den voorgrond getreden door de verhandelingen van Einstein (Ann. d. Ph. **33**, 1275, 1910) en van Darwin en Fowler (Phil. Mag. **44**, 450, 1922; verdere literatuur zie Hfdst. II).

standsverdeling Z is gerealiseerd, niet alleen evenredig is met $W_E(Z)$ maar ook met de *thermodynamische waarschijnlijkheid* $W(Z)$ zelf¹⁾. Voor het tijdgemiddelde van n_i volgt dan dus:

$$\bar{n}_i = \frac{\sum n_i W(Z)}{\sum W(Z)} \quad (31)$$

waarbij het somteeken dezelfde beteekenis als boven heeft. *Wij zullen zulke sommaties in het vervolg steeds door een \mathcal{S} voorstellen en het aantal nevenvoorwaarden hierbij steeds door eenzelfde aantal accenten aangeven.* Wij schrijven dus:

$$\bar{n}_i = \frac{1}{C} \mathcal{S}'' n_i W(Z) \quad (32)$$

waarbij:

$$C = \mathcal{S}'' W(Z) \quad (33)$$

De twee accenten hebben dan betrekking op de nevenvoorwaarden (3) en (4).

Men kan nu aantonen, dat werkelijk (32) de Maxwell-Boltzmann-verdeeling voor \bar{n}_i geeft. Wij zullen het bewijs hier niet geven, maar verwijzen hiervoor naar Hfdst. II, waar wij eenige algemeene methoden zullen bespreken om zulk soort sommaties uit te voeren.

Beschouwen wij nu weer even in het kort de verklaring van de wetten der thermodynamica.

a. Wij hebben gezien, dat de door (32) bepaalde *gemiddelde* toestand samenvalt met den *waarschijnlijksten* toestand. Langs dezen *omweg* kan men dus zeggen dat is aangetoond, dat de gemiddelde toestand in den loop van den tijd uit elken toestand bijna steeds

¹⁾ Zie noot 2 op blz. 18.

wordt bereikt. Wij kunnen nu verder wat scherper nagaan, in hoever het systeem nu ook bijna voortdurend in dezen gemiddelden of waarschijnlijksten toestand blijft. Evenals wij in (32) het gemiddelde van n_i berekend hebben, kunnen wij n.l. nu het gemiddelde van b.v. het kwadraat der afwijkingen van den gemiddelden toestand \bar{n}_i berekenen.

$$\begin{aligned} \overline{(n_i - \bar{n}_i)^2} &= \overline{n_i^2} - 2\overline{n_i \bar{n}_i} + \overline{\bar{n}_i^2} = \overline{n_i^2} - \bar{n}_i^2 = \\ &= \frac{1}{C} \sum n_i^2 W(Z) - \bar{n}_i^2 \end{aligned} \quad (34)$$

Het blijkt dan, dat $\overline{(n_i - \bar{n}_i)^2}$ van dezelfde grootteorde wordt als \bar{n}_i zelf. Men vindt zelfs exact:

$$\overline{(n_i - \bar{n}_i)^2} = \bar{n}_i \quad (35)$$

De gemiddelde absolute afwijking $|\overline{n_i - \bar{n}_i}|$ wordt dus van de orde $n_i^{\frac{1}{2}}$ en is dus klein in vergelijking met n_i . De verdeelingswet (2) noemt men daarom een *normale eigenschap* van het systeem ¹⁾. Op dezelfde wijze kan men nog allerlei andere middelwaarden berekenen. Onder *de fluctuatie* van een functie φ van den toestand Z verstaat men gewoonlijk de grootte:

$$\sigma = \frac{\overline{\varphi^2} - \bar{\varphi}^2}{\bar{\varphi}} \quad (36)$$

Uit (35) volgt dus dat de fluctuatie van n_i gelijk $\frac{1}{n_i}$ is.

De koppeling van twee systemen wordt weer uitgedrukt door het bestaan van *één* energievoorwaarde voor de beide systemen samen. Hierop berusten dan weer alle temperatuurseigenschappen hoewel de rekening wat anders verloopt.

¹⁾ Volgens Jeans p. 73 en Darwin en Fowler l. c. p. 456.

b. Voor de entropie kunnen wij nu schrijven:

$$S_1 - S_2 = k \log \frac{C_1}{C_2} \quad (37)$$

of wanneer wij niet op de constanten letten:

$$S = k \log \mathfrak{S}'' W(Z) \quad (38)$$

c. Ook de discussie van het H -theorema kan nu weer wat verscherpt worden door de berekening b.v. van de gemiddelde absolute afwijking van H uit zijn maximale waarde.

§ 4. De veronderstellingen van Boltzmann bij de statistische afleiding der thermodynamische wetten

Wij kunnen deze in drie groepen verdeelen.

I. Allereerst hebben wij een aantal veronderstellingen gemaakt om te bewijzen, dat de waarschijnlijkste toestand werkelijk wordt bereikt en verder om den gemiddelden toestand uit te rekenen. Men kan deze wel samenvatten in de enkele veronderstelling van Einstein, dat *de tijd $t(Z)$ gedurende welken een bepaalde toestand Z gerealiseerd is, evenredig is met de thermodynamische waarschijnlijkheid $W(Z)$ van dezen toestand*. Nader geanalyseerd valt dit bij de Boltzmannsche keuze van $W(Z)$ uiteen in de volgende beweringen.

a. $W_E(Z)$ is evenredig met $W(Z)$; dit is een geometrische stelling, waarvan een bewijs nooit gegeven is.

b. $t(Z)$ is evenredig met $W_E(Z)$; dit heeft Boltzmann nader getracht te bewijzen door de z.g. *ergodenhypothese*. Volgens deze hypothese is een gas een ergodisch mechanisch systeem, d. w. z. het Γ -punt gaat bij de onbegrensde voortzetting der beweging ten slotte

door elk punt van het energieoppervlak $E(q, p, a) = E$. Hieruit en uit het theorema van Liouville volgt dan direct het gestelde. Kon men dus nog uit de algemeene bewegingsvergelijkingen (1) tenminste de *mogelijkheid* van ergodische mechanische systemen afleiden, dan had men een geheel *mechanisch* bewijs verkregen. Door Plancherel¹⁾ en Rosenthal²⁾ is echter de *onmogelijkheid* van ergodische systemen aangetoond³⁾. Beter is het daarom misschien voorloopig de veronderstelling van Einstein zonder nadere analyse aan te nemen, vooral ook omdat bij de uitbreiding op de theorie der quanta (Hfdst. III en IV) voor de analoge veronderstelling zelfs het uitgangspunt van het bewijs (in het klassieke geval de bewegingsvergelijkingen (1)) nog niet goed bekend is⁴⁾.

II. Wij komen nu tot de onderstellingen, welke den grondslag vormen voor de keuze van:

$$W(Z) = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} [\omega]^N$$

¹⁾ M. Plancherel, Ann. d. Ph. **42**, 179, 1913.

²⁾ A. Rosenthal, Ann. d. Ph. **42**, 1061, 1913.

³⁾ Daarentegen zijn wel mogelijk z.g. *quasi-ergodische*, mechanische systemen, d. w. z. systemen, waarbij het Γ -punt bij zijn beweging elk punt van het energieoppervlak willekeurig dicht nadert. (verg. P. en T. Ehrenfest l. c. noot 89a). Een voorbeeld, waarvoor het quasi-ergodisch zijn streng bewezen kon worden, is het eerst gegeven door E. Artin, Abh. Math. Sem. Hamburg 3 (1924), p. 170. E. Fermi (Phys. ZS. **24**, 261, 1923) heeft later hetzelfde bewezen voor een zeer algemeene klasse van mechanische systemen.

⁴⁾ Voor de rol van de ergoden-hypothese in de onderzoekingen van Maxwell, Boltzmann en Gibbs, vergelijkte men weer het artikel van P. en T. Ehrenfest. Verder onderzoek hierover is gedaan door A. Szarvassi, Denkschr. d. Akad. Wien **95**, 391, 1918; R. v. Mises, Phys. ZS. **21**, 225 en 256, 1920; P. Höflich, ZS. f. Phys. **41**, 636, 1927. Verg. hiervoor ook het Encyclopädie-artikel van A. Smekal. (Bd. V, no. 28).

als maat voor de thermodynamische waarschijnlijkheid van den toestand Z .

Beschouwen wij hier eerst nader den factor $[\omega]^N$ in deze uitdrukking. Dit is de bijdrage tot de thermodynamische waarschijnlijkheid geleverd door elke, zoo te zeggen, *individueele verdeling* d. w. z. waarbij n_1 bepaalde moleculen in ω_1 , n_2 bepaalde moleculen in ω_2 , enz. zijn. Wij kunnen dus zeggen, dat de bijdrage van elke individueele verdeling gelijk is aan het overeenkomstig volume $[\omega]^N$ in de Γ -ruimte. Het is nu duidelijk, dat in deze maat voor de thermodynamische waarschijnlijkheid van een individueele verdeling, een zekere *willekeur* is. Waarom neemt men b.v. niet het volume in de (q, \dot{q}) -ruimte inplaats van in de Γ -ruimte, of anders een willekeurige functie van het volume? Men kan slechts nog aantonen, dat indien men *eischt*, dat de thermodynamische waarschijnlijkheid van elke individueele verdeling in den loop van den tijd tenminste niet verandert, de keuze van het volume der Γ -ruimte *geoorloofd* is. De keuze van het volume in de (q, \dot{q}) -ruimte b.v. vervalt dan al. Echter kan men *niet* aantonen, dat het volume der Γ -ruimte dan de *eenigst mogelijke* maat voor de thermodynamische waarschijnlijkheid wordt. Slechts wanneer men de ergoden-hypothese aanneemt, is dit het geval. Wij zullen het bewijs van deze beweringen hier niet geven ¹⁾; alle zijn eenvoudige gevolgen van het theorema van Liouville, dat weer een gevolg is van de bewegingsvergelijkingen (1).

Om dezelfde onderstelling over de thermodynami-

¹⁾ Verg. hiervoor P. en T. Ehrenfest l.c. vooral noot 170.

sche waarschijnlijkheid der individueele verdeling nog iets anders te formuleeren, zullen wij de beschouwing van § 3 nog iets wijzigen, door de cellen ω_i der μ -ruimte niet alle even groot te nemen ¹⁾. Zijn de volumina resp. $[\omega_1], [\omega_2], \dots$ dan wordt nu de waarschijnlijkheid van een individueele verdeling $[\omega_1]^{n_1} [\omega_2]^{n_2} \dots$ en dus:

$$W(Z) = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} [\omega_1]^{n_1} [\omega_2]^{n_2} \dots \quad (39)$$

Men vindt nu voor de verdelingswet:

$$n_i = \alpha [\omega_i] e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (40)$$

Men ziet gemakkelijk in, dat dit in de afleiding van de thermodynamische wetten geen verandering brengt. Ook de eigenlijke *eigenschappen* van het gas, zooals de toestandsvergelijking, de soortelijke warmte, enz. blijven onveranderd.

Men kan nu de keuze van $[\omega_1]^{n_1} [\omega_2]^{n_2} \dots$ voor de waarschijnlijkheid van een individueele verdeling nog anders uitdrukken door te zeggen, dat de bijdrage van *één* molecuul in de cel ω_i tot de thermodynamische waarschijnlijkheid gelijk is aan het *volume* $[\omega_i]$ van de cel. Hierin is uitgedrukt, dat, zoo te zeggen, de voorkeur van een molecuul voor een bepaalde cel enkel wordt bepaald door de grootte van de cel. Men zegt dan ook wel, *het gewicht* of *de waarschijnlijkheid à priori* van een bepaald gebied in de μ -ruimte is gelijk aan het volume van dit gebied.

Zooals wij hebben gezien, kan deze onderstelling ge-

¹⁾ Natuurlijk moeten deze nog wel voldoen aan de beide voorwaarden genoemd in noot 1, op blz. 2.

deeltelijk uit het theorema van Liouville worden bewezen. Voor de „verklaring” van de thermodynamische wetten is ze niet noodig; wel hangen de eigenschappen van het gas van haar af. (verg. verder Hfdst. III).

III. Wij komen nu tot den factor $G(n_1, n_2, \dots) = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots}$ in de uitdrukking voor de thermodynamische waarschijnlijkheid. Het geeft aan het aantal *individuele* verdeelingen, n_1, n_2, \dots die in een *willekeurige* verdeling n_1, n_2, \dots zijn bevat. Het volgt direct uit de veronderstelling van de *onafhankelijkheid* der gasmoleculen. Wij kunnen dit ook nog anders uitdrukken, door ons eerst alle moleculen afzonderlijk in N identieke vaten, onder invloed van N identieke krachtvelden, voor te stellen. Wij zullen dit een *ensemble van moleculen* noemen. Hiervoor geldt nu zonder twijfel, dat een willekeurige verdeling n_1, n_2, \dots uit $\frac{N!}{n_1! n_2! \dots}$ individueele verdeelingen n_1, n_2, \dots bestaat. Wij kunnen dus ook zeggen, dat Boltzmann een gas opvat als een ensemble van moleculen. Hoewel dit vanzelfsprekend lijkt, is het misschien toch wel goed te bedenken, dat dit niet bewezen is, maar meer direct schijnt te volgen uit het beeld van het gas als bestaande uit N kleine corpuskels en uit de mechanische natuur van de botsingen hiertusschen.

Resumeerende kunnen wij dus zeggen, dat afgezien van de structuur van het gas en van de mechanische natuur der wisselwerkingen, men *alle* resultaten van Boltzmann kan verkrijgen door de volgende *drie* fundamenteele veronderstellingen:

I. De tijd $t(Z)$ gedurende welken een bepaalde toestand Z is gerealiseerd, is evenredig met de thermodynamische waarschijnlijkheid $W(Z)$ van den toestand.

II. Het gewicht van een bepaald gebied in de μ -ruimte is gelijk aan het volume van dit gebied.

III. Een gas is op te vatten als een ensemble van moleculen. Voor de afleiding der thermodynamische wetten is dan eigenlijk alleen de eerste onderstelling direct noodzakelijk ¹⁾.

§ 5. De verhouding tusschen de kinetische en de statistische methode

Het mooie van de kinetische methode is, dat het door de beschouwing van de wisselwerking der moleculen alles tracht te verklaren, speciaal voor de tweede hoofdwet, een inzicht tracht te geven in de wijze, waarop in den loop van den tijd de toestand van het gas verandert, naar een bepaalden evenwichtstoestand streeft. Zoo hebben wij dan ook een volledige analogie gekregen met de algemeene wetten van de thermodynamica.

Echter blijkt al uit de bezwaren van Loschmidt en Zermelo, dat wij hierbij in tegenspraak zijn gekomen met de grondonderstelling van de *omkeerbaarheid van het elementaire proces*. En verder hebben wij ook eigenlijk *te veel bewezen*. De ervaring leert n.l. dat de thermodynamische wetten niet *streng* gelden, maar in zekeren zin werkelijk slechts het waarschijnlijkste of het gemiddelde verloop voorstellen. Dit blijkt uit het bestaan der *fluctuatie verschijnselen*, d. z. kleine „toe-

¹⁾ Verg. echter Hfdst. III § 3.

vallige" schommelingen om den evenwichtstoestand; de Brownsche beweging is hiervan het meest bekende voorbeeld ¹⁾). Zooals wij gezien hebben, kan de statistische methode hiervan rekenschap geven.

Men kan nu de statistische methode gebruiken om de kinetische methode te verscherpen, speciaal b.v. om de fluctuaties uit te rekenen van het aantal botsingen om de meest waarschijnlijke waarde, waarvan wij dan kunnen onderstellen, dat deze door de „Stoszahlansatz" wordt bepaald. Weinig is echter in deze richting reeds gedaan ²⁾).

¹⁾ Voor een overzicht zie G. L. de Haas-Lorentz. Die Brownsche Bewegung (Braunschweig 1913); R. Furth, Die Schwankungserscheinungen in der Physik (Samml. Vieweg, Heft 48).

²⁾ Verg. P. en T. Ehrenfest l. c. § 18.

TWEEDE HOOFDSTUK

Opmerkingen over de methoden van Gibbs en van Darwin-Fowler

§ 1. Inleiding.

Wij zullen hier *niet* ingaan op de algemeene probleemstelling en methoden, welke door Gibbs in zijn bekend werk „Elementary principles in statistical mechanics” ontwikkeld zijn geworden ¹⁾. Voor de vraag in hoever hierin het probleem van de verklaring der thermodynamische wetten voor algemeene systemen is opgelost, vergelijkte men vooral het derde deel van het Encyclopädie-artikel van P. en T. Ehrenfest.

Wij zullen slechts een bepaalde *opvatting* trachten uiteen te zetten, n.l. dat wij hier te doen hebben met een *wiskundige* methode ter berekening van de sommaties met nevenvoorwaarden, welke, zooals wij gezien hebben, voor de bepaling van den gemiddelden toestand noodig zijn. Het principe van de methode is dan, dat men de uitvoering der sommaties sterk vereenvoudigt, doordat men zich vrij maakt van de nevenvoorwaarden op een wijze analoog aan de invoering van den discontinuen factor van Dirichlet ²⁾.

¹⁾ Voor een overzicht vergelijkte men vooral H. A. Lorentz. Ges. Abh. No. IX, p. 276.

²⁾ Deze opvatting van het werk van Gibbs uit het gezichtspunt van de statistische methode van Boltzmann, vindt men het eerst in de

Daarna zullen wij nog een *tweede* methode bespreken ter berekening van de sommaties met nevenvoorwaarden. Het principe van deze methode, de invoering van een z.g. *voortbrengende functie* („*fonction génératrice*”), gaat op Laplace ¹⁾ terug. De toepassing op tal van problemen der kinetische gastheorie is dan vooral aan Darwin en Fowler ²⁾ te danken.

§ 2. De methode van Gibbs

Het wiskundig probeem, dat wij ter bepaling van den gemiddelden toestand op te lossen hebben, is de berekening van sommen van den vorm:

$$G = \sum'' W(n_1, n_2, \dots) g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots \quad (41)$$

$$\bar{n}_i = \frac{1}{G} \sum'' n_i W(n_1, n_2, \dots) g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots \quad (42)$$

$$\overline{n_i^p n_j^q} = \frac{1}{G} \sum'' n_i^p n_j^q W(n_1, n_2, \dots) g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots \quad (43)$$

enz. Hierbij zijn n_1, n_2, \dots geheele getallen, $W(n_1,$

dissertatie van L. S. Ornstein (Leiden, 1908). Verg. verder P. en T. Ehrenfest I. c. § 22b, en vooral W. Pauli, ZS. f. Phys. **41**, 81, 1927, waar wij ons in hoofdzaak bij zullen aansluiten.

¹⁾ Laplace, *Theorie Analytique des Probabilités*, p. 97.

²⁾ Wij geven hier een lijst der verhandelingen van Darwin en Fowler met een korte karakteriseering van den inhoud.

C. G. Darwin and R. H. Fowler: *Phil. Mag.* **44**, 450, 1922 (de algemeene methode en verschillende voorbeelden); *Phil. Mag.* **44**, 823, 1922 (discussie der verklaring van de thermodynamische wetten); *Proc. Cambr. Soc.* **21**, 262, 1922 (toepassing op de stralings- en kristaltheorie door de beschouwing der eigentrillingen); *Proc. Cambr. Soc.* **21**, 392, 1922 (algemeene berekening der fluctuaties);

R. H. Fowler: *Phil. Mag.* **45**, 1 en 497, 1923 (dissociatie evenwicht).

C. G. Darwin and R. H. Fowler: *Proc. Cambr. Soc.* **21**, 730, 1923 (algemeene methode).

R. H. Fowler: *Proc. Cambr. Soc.* **22**, 861, 1925 (niet-ideale gassen); *Phil. Mag.* **1**, 845, 1926 (idem); *Proc. Roy Soc.* **113**, 432, 1926 (nieuwere statistieken).

n_2, \dots) een bepaalde functie van de *oneindig veel* variabelen n_1, n_2, \dots ; g_1, g_2, \dots zijn constanten. Gesommeerd moet worden over alle waarden van n_i van nul tot oneindig, met inachtnaam van een aantal nevenvoorwaarden (door het aantal accenten aangegeven), die bij de hier behandelde problemen steeds *lineair* in de variabelen n_i zijn; zij zijn b.v. van den vorm:

$$\sum_i a_i n_i = A$$

$$\sum_i b_i n_i = B \quad (44)$$

enz.

Het *principe* van de approximatie-methode van Gibbs ziet men nu het gemakkelijkst, wanneer men niet oneindig veel veranderlijke maar een eindig aantal z neemt en verder in plaats van de sommatie, een integratie beschouwt. Voor de eenvoud nemen wij ook maar *één* nevenvoorwaarde, welke wij dan echter niet lineair veronderstellen. Te berekenen is dan dus:

$$G(A_0) = \int_{A=A_0} \dots \int W(x_1 \dots x_z) dx_1 \dots dx_z \quad (45)$$

waarbij de integraal te nemen is over het hyperoppervlak:

$$A(x_1 \dots x_z) = A_0 \quad (46)$$

Vatten wij $W(x_1 \dots x_z)$ als de dichtheid van een in de ruimte verdeelde materie op, dan hebben wij dus het *gewicht* van het oppervlak (46) uit te rekenen. Onderstel nu, dat $G(A_0)$ met A_0 zeer snel toeneemt, dan is het duidelijk dat de functie $G(y) e^{-\alpha y}$ een *zeer scherp maximum* zal hebben, waarvan de ligging bepaald wordt door:

$$\alpha - \frac{1}{G} \frac{dG}{dy} = 0 \quad (47)$$

Bepalen wij nu α zoo, dat dit maximum samenvalt met A_0 , dan zal met goede benadering:

$$G(A_0)e^{-\alpha A_0} \approx \int_0^{\infty} dy G(y)e^{-\alpha y}$$

of:

$$G(A_0)e^{-\alpha A_0} \approx \int dy e^{-\alpha y} \int_{A=y} \dots \int W(x_1 \dots x_z) dx_1 \dots dx_z$$

$$\approx \int \dots \int W(x_1 \dots x_z) e^{-\alpha A(x_1 \dots x_z)} dx_1 \dots dx_z \quad (48)$$

waarbij nu over de *heele ruimte* geïntegreerd mag worden. Wij hebben ons dus vrijgemaakt van de nevenvoorwaarde (46). De aanschouwelijke beteekenis van (48) is, dat wij door de vermenigvuldiging van het gewicht $G(y)$ van de verschillende oppervlakken $A(x_1 \dots x_z) = y$ met den factor $e^{-\alpha y}$ en door de geschikte keuze van α het *totale gewicht* (48) van de dichtheidsverdeeling $W e^{-\alpha A}$ in hoofdzaak is opgehoopt bij het oppervlak $A(x_1 \dots x_z) = A_0$ en daardoor ongeveer gelijk $G_0(A)e^{-\alpha A_0}$ wordt.

Natuurlijk is door (48) nog niet veel gewonnen, omdat voor de bepaling van α wij $G(y)$ zouden moeten kennen. Wij kunnen nu echter de bepaling van α *anders uitdrukken*¹⁾, n.l. doordat wij *het zwaartepunt* van de dichtheidsverdeeling $W e^{-\alpha A}$ bepalen en dan *eischen* dat dit *op het oppervlak* $A(x_1 \dots x_z) = A_0$ komt te liggen. Of wel α is zoo te kiezen, dat de coördinaten X_i van het zwaartepunt:

$$X_i = \frac{1}{G(A_0)e^{-\alpha A_0}} \int \dots \int x_i W e^{-\alpha A} d\tau$$

¹⁾ Bedenkt men dat de entropie wordt gegeven door:

$$S = k \log G$$

dan kan men zeggen, dat anderzijds (47) en de analoge vergelijkingen bij meer parameters de *thermodynamische beteekenis* der parameters geeft. Verg. W. Pauli l. c.

waarbij $d\tau = dx_1 \dots dx_z$, voldoen aan de nevenvoorwaarde (46). Stellen wij nu, analoog (42):

$$\bar{x}_i = \frac{1}{G(A_o)} \int_{A=A_o} \dots \int x_i W d\tau \approx \frac{1}{G(A_o) e^{-\alpha A_o}} \int \dots \int x_i W e^{-\alpha A} d\tau$$

dan ziet men dus, dat $\bar{x}_i \approx X_i$ zoodat wij ook kunnen zeggen, dat α zóó te kiezen is, dat $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots$ voldoen aan de nevenvoorwaarde (46).

Het is duidelijk dat deze approximatie-methode direct uitgebreid kan worden, indien wij meer nevenvoorwaarden hebben. Stel b.v. behalve (46) nog $B(x_1 \dots x_z) = B_o$, $C(x_1 \dots x_z) = C_o$ enz. Wij vermenigvuldigen dan de dichtheid W met $e^{-\alpha A - \beta B - \gamma C}$ integreeren nu over de *heele ruimte* en krijgen dan $G(A_o, B_o, C_o) e^{-\alpha A_o - \beta B_o - \gamma C_o}$ indien α, β, γ zoo bepaald zijn, dat de coördinaten van het zwaartepunt van de dichtheidsverdeling $W e^{-\alpha A - \beta B - \gamma C}$ aan de nevenvoorwaarden voldoen. Bij *lineaire* nevenvoorwaarden (van den vorm (44)) en bij eenige algemeene onderstellingen over de functie W , kunnen wij dan ook nog wel een schatting maken van de *fout* bij deze besprekingswijze van $G(A_o, B_o, C_o)$; wij zullen hier echter niet op ingaan.

Geheel dezelfde methode kan men nu ook gebruiken bij de berekening der sommen, (41), (42) en (43). Het zich vrijmaken van de nevenvoorwaarden (44) wordt hierbij vaak *successief* gedaan.

Wij krijgen zoo achtereenvolgens:

$$\begin{aligned} G e^{-\alpha A} &\approx \int' W e^{-\alpha \sum_i a_i n_i} g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots = \\ &= \int' W \prod_i g_i^{n_i} z_i^{n_i} = G_1 \end{aligned} \quad (49)$$

waarbij $z_i = e^{-\alpha a_i}$. De constante α moet bepaald worden uit $\sum a_i \bar{n}_i = A$, waarbij:

$$\begin{aligned}\bar{n}_i e^{-\alpha A} &= \frac{1}{G} \sum n_i W \prod_i g_i^{n_i} z_i^{n_i} = \\ &= \frac{1}{G} \frac{\partial G_1}{\partial \log z_i}\end{aligned}$$

of:

$$\bar{n}_i = \frac{1}{G_1} \frac{\partial G_1}{\partial \log z_i} \quad (50)$$

Dan volgt verder:

$$\overline{n_i^p n_j^q} = \frac{1}{G_1} \frac{\partial^{p+q} G_1}{(\partial \log z_i)^p (\partial \log z_j)^q} \quad (51)$$

Geheel analoge formules vinden wij dan, wanneer wij ons van de volgende nevenvoorwaarde vrijmaken. Men krijgt:

$$G e^{-\alpha A - \beta B} = \sum W \prod_i g_i^{n_i} y_i^{n_i} = G_2 \quad (49')$$

waarbij $y_i = e^{-\alpha a_i - \beta b_i}$; α en β moeten worden bepaald

uit $\sum_i a_i \bar{n}_i = A$, $\sum_i b_i \bar{n}_i = B$ waarbij:

$$\bar{n}_i = \frac{1}{G_2} \frac{\partial G_2}{\partial \log y_i} \quad (50')$$

en dan volgt weer:

$$\overline{n_i^p n_j^q} = \frac{1}{G_2} \frac{\partial^{p+q} G_2}{(\partial \log y_i)^p (\partial \log y_j)^q} \quad (51')$$

Zoo kan men doorgaan. De hierbij optredende sommen G, G_1, G_2, \dots noemt men gewoonlijk *toestandssommen*; men kan ze dan b.v. nog onderscheiden door te spreken van de toestandssom 0^{de}, 1^{ste}, 2^{de}, . . . orde. Onder *de* toestandssom verstaat men gewoonlijk diegene, waarbij men zich *enkel van de energievoorwaarde* vrijgemaakt heeft. Op een schatting van de fout, zullen wij hier weer niet ingaan ¹⁾.

¹⁾ Verg. voor een speciaal geval b.v. W. Pauli l. c.

Als *toepassing* zullen wij hier enkel de in Hfdst. I, § 3 genoemde resultaten afleiden. Hierbij was $g_i = [\omega_i]$, en:

$$W(n_1, n_2, \dots) = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots}$$

De nevenvoorwaarden waren:

$$\sum_i \varepsilon_i n_i = E \quad \sum_i n_i = N$$

is weer $y_i = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}$, dan volgt direct:

$$\begin{aligned} G_2 &= N! \prod_i \frac{1}{n_i!} y_i^{n_i} [\omega_i]^{n_i} = \\ &= N! \prod_i \sum_{n_i=0}^{\infty} \frac{1}{n_i!} y_i^{n_i} [\omega_i]^{n_i} = N! \prod_i e^{y_i [\omega_i]} \end{aligned}$$

en dus:

$$\bar{n}_i = \frac{1}{G_2} \frac{\partial G_2}{\partial \log y_i} = [\omega_i] y_i = [\omega_i] e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}$$

waarbij α en β weer uit de nevenvoorwaarden bepaald moeten worden. Dit is de Maxwell-Boltzmann-verdeeling.

Evenzoo vindt men:

$$\bar{n}_i^2 = \frac{1}{G_2} \frac{\partial^2 G_2}{(\partial \log y_i)^2} = [\omega_i]^2 y_i^2 + [\omega_i] y_i$$

en dus:

$$\bar{n}_i^2 - (\bar{n}_i)^2 = \bar{n}_i$$

waarmee ook de formule voor de fluctuatie is verkregen.

Ook de temperatuurseigenschappen leidt men zoo heel eenvoudig af; men ziet nu ook duidelijk, dat, evenals bij de bepaling van den waarschijnlijksten toestand, ze dadelijk volgen uit het bestaan van

slechts één energievoorwaarde voor de beide systemen samen.

§ 3. De methode van Darwin en Fowler

Het probleem is weer de berekening van b.v.

$$G = \sum W(n_1, n_2, \dots) g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots$$

bij de nevenvoorwaarden $\sum_i a_i n_i = A$ en $\sum_i b_i n_i = B$.

In navolging van Laplace definieeren Darwin en Fowler nu eerst een *voortbrengende functie* $F(x, y)$ door de reeks:

$$F(x, y, a_i, b_i) = \sum W(n_1, n_2, \dots) g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots x^{a_1 n_1 + a_2 n_2 + \dots} y^{b_1 n_1 + b_2 n_2 + \dots} \quad (52)$$

waarbij dus gesommeerd moet worden over *alle* waarden van n_i van nul tot oneindig. In vele gevallen zijn a_i en b_i *geheele* getallen en dus ook A en B . $F(x, y)$ is dan dus een *machtreeks* in x en y , en wij zien dat *de opgave nu wordt, den coëfficiënt van $x^A y^B$ te bepalen*. Vaak kan dit nu al eenvoudig algebraïsch gedaan worden; in § 4 zullen wij hiervan een voorbeeld geven. Vatten wij x en y als complexe veranderlijken op, dan kunnen wij ook in het algemeen volgens de residuenstelling voor dezen coëfficiënt schrijven:

$$G = \left(\frac{1}{2\pi i}\right)^2 \oint \oint dx dy x^{-A-1} y^{-B-1} F(x, y, a_i, b_i) \quad (53)$$

waarbij de integraal voor elke veranderlijke genomen moet worden langs een cirkeltje om den oorsprong van het complexe vlak van die veranderlijke.

Voor de berekening van de integraal gebruiken Darwin en Fowler de z.g. *zadelwaarde-methode* („me-

thod of steepest descent")¹⁾. Zij toonen aan²⁾, dat bij eenige algemeene onderstellingen over $F(x, y)$ en wanneer A en B zeer groot zijn, de integrand, zoowel in het x - als in het y -vlak, op de positieve reële assen een enkel zeer scherp *minimum* heeft. De plaatsen α en β hiervan in het x -, resp. y -vlak, vindt men dan dus als de wortels van de vergelijkingen:

$$\begin{aligned} A &= \frac{x}{\bar{F}} \frac{\partial F}{\partial x} \\ B &= \frac{y}{\bar{F}} \frac{\partial F}{\partial y} \end{aligned} \quad (54)$$

waarbij al reeds $A + 1$ en $B + 1$ door A en B zijn vervangen. Wij nemen nu voor den integratieweg in het x -resp. y -vlak cirkels om den oorsprong met als straal α resp. β . Men kan dan verder aantoonen, dat langs deze cirkels de integrand juist een zeer scherp *maximum* heeft in deze punten $x = \alpha$ resp. $y = \beta$ der positieve reële assen. Deze punten zijn dus voor den integrand scherpe *zadelpunten*. De waarde van de integraal wordt dus in hoofdzaak gegeven door de waarde van den integrand in deze punten, en dus volgt, dat bij benadering:

$$G = C \alpha^{-A} \beta^{-B} F(\alpha, \beta, a_i, b_i) \quad (55)$$

waarbij C een constante is, die nog nader bepaald kan worden, maar bij statistische vragen (bepaling van \bar{n}_i , enz.) steeds wegvalt. Door $x = \alpha e^{i\theta}$, $y = \beta e^{i\varphi}$ te

¹⁾ Verg. b.v. Courant-Hilbert, Methoden der mathematischen Physik. Bd. I, waar men ook verdere literatuur en voorbeelden vindt.

²⁾ Voor de bewijzen zie men C. G. Darwin en R. H. Fowler, Phil. Mag. **44**, p. 462, 1922 en Proc. Camb. Soc. **21**, p. 736, 1923. Wij geven boven enkel het schema der berekening.

stellen in de integraal, kunnen ook nog verdere benaderingen successief worden uitgerekend.

Komen wij nu op de berekening van:

$$\bar{n}_i = \frac{1}{G} \sum'' n_i W(n_1, n_2, \dots) g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots$$

Wij zien direct, dat $G\bar{n}_i$ de coëfficiënt wordt van $x^A y^B$ in de reeks:

$$\sum W(n_1, n_2, \dots) g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots n_i x^{a_1 n_1 + a_2 n_2 + \dots} y^{b_1 n_1 + b_2 n_2 + \dots}$$

Deze ontstaat nu uit (52) door er den operator $\frac{1}{\log x}$

$\frac{\partial}{\partial a_i}$ of den operator $\frac{1}{\log y} \frac{\partial}{\partial b_i}$ op toe te passen. Wij kunnen dus voor $G\bar{n}_i$ weer een dubbele complexe integraal schrijven, die enkel van (53) verschilt doordat

op den integrand de operator $\frac{1}{\log x} \frac{\partial}{\partial a_i}$ of de operator

$\frac{1}{\log y} \frac{\partial}{\partial b_i}$ is uitgeoefend. Men vindt dus zoo:

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\log \alpha} \frac{1}{F} \frac{\partial F}{\partial a_i} \quad (56a)$$

of:

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\log \beta} \frac{1}{F} \frac{\partial F}{\partial b_i} \quad (56b)$$

waarbij α en β uit (54) bepaald moeten worden.

Het is duidelijk, dat de methode direct kan worden uitgebreid, indien *meer* lineaire nevenvoorwaarden aanwezig zijn. De voortbrengende functie wordt dan, tenminste als de coëfficiënten a_i, b_i, c_i, \dots geheel zijn, een machtreeks *in evenveel variabelen als er nevenvoorwaarden zijn* en de opgave wordt weer de bepaling van den coëfficiënt van $x^A y^B z^C \dots$. Wij kunnen

dit weer algemeen schrijven als een meervoudige complexe integraal — er zijn dus weer evenveel integraties als er nevenvoorwaarden zijn —, en deze kunnen wij weer approximatief berekenen door de zadelwaarde-methode ¹⁾).

Het *voordeel* van deze methode boven de methode van Gibbs is, dat men in de integraal (53) een volkomen *streng*e uitdrukking heeft voor de gevraagde som, en dat men verder een methode heeft ter successieve approximatie, zoodat men beter den graad van benadering kan overzien. Een nadeel is natuurlijk de verschillende beperkingen. Vooral het enkel toepasbaar zijn bij *lineaire* nevenvoorwaarden is ernstig, want hierdoor is de methode alleen geschikt voor het geval van het ideale gas. Daarentegen is de beperking op geheele a_i , b_i niet essentieel ²⁾).

Wij zullen nu nog eenige voorbeelden beschouwen.

§ 4. Voorbeelden

a. Beschouwen wij eerst de verdeling van een ideaal gas in een vat van volume V , bij afwezigheid van een uitwendig krachtveld. Verdeel daartoe het volume V in m zeer kleine, *gelijke* cellen; is het totale aantal moleculen N , dan is de toestand weer bepaald door de verdeling n_1, n_2, \dots der moleculen over de cellen. Het

¹⁾ In de eerste artikelen van Darwin en Fowler wordt de nevenvoorwaarde $\sum_i n_i = N$ anders behandeld dan de energievoorwaarde, zoodat

$G, G\bar{n}_i$ enz. worden uitgedrukt als een enkelvoudige complexe integraal. De *symmetrische* behandeling van alle nevenvoorwaarden vindt men het eerst in Proc. Cambr. Soc. **21**, 730, 1923.

²⁾ Verg. de opmerkingen bij Darwin en Fowler. Phil. Mag. **44**, p. 477.

aantal wijzen dat dit gerealiseerd kan worden, d. i. de waarschijnlijkheid is dan weer $\frac{N!}{n_1! n_2! \dots}$. Wij hebben dus nu te berekenen:

$$G = \sum' \frac{N!}{n_1! n_2! \dots}$$

waarbij de accent betrekking heeft op de nevenvoorwaarde $\sum_i n_i = N$. G is nu de coëfficiënt van x^N in de machtreeks:

$$F(x) = \sum \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} x^{n_1+n_2+\dots}$$

waardoor de voortbrengende functie gedefinieerd is. Men vindt nu:

$$F(x) = N! \prod_{i=1}^m \sum_{n_i=0}^{\infty} \frac{x^{n_i}}{n_i!} = N! e^{mx}$$

zoodat dus: $G = m^N$

Voor \bar{n}_i hebben wij te berekenen:

$$\bar{n}_i = \frac{1}{G} \sum' n_i \frac{N!}{n_1! n_2! \dots}$$

$G\bar{n}_i$ is dus de coëfficiënt van x^N in de reeks:

$$\sum \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} n_i x^{n_1+n_2+\dots} = N! x e^{mx}$$

zoodat dus volgt:

$$\bar{n}_i = \frac{N}{m}$$

waardoor de gelijkmatige verdeling wordt uitgedrukt. Evenzoo wordt $G\bar{n}_i^2$ de coëfficiënt van x^N in de reeks:

$$\sum \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} n_i^2 x^{n_1+n_2+\dots} = N! x(x+1) e^{mx}$$

en men vindt zoo:

$$\bar{n}_i^2 = \frac{N}{m^2} (m + N - 1)$$

en hiermee:

$$\bar{n}_i^2 - (\bar{n}_i)^2 = \bar{n}_i \left(1 - \frac{\bar{n}_i}{N} \right)$$

waardoor wordt uitgedrukt, dat de gelijkmatige verdeling een *normale* eigenschap is (zie Hfdst. I § 3).

b. Beschouwen wij nu weer het algemeene geval, dus:

$$G = \sum'' W(n_1, n_2, \dots) g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots$$

waarbij wij nu echter onderstellen:

$$W(n_1, n_2, \dots) = \prod_i \gamma(n_i)$$

Voor de nevenvoorwaarden nemen wij nu:

$$\sum_i n_i = N \quad \sum_i \varepsilon_i n_i = E$$

De voortbrengende functie wordt nu:

$$\begin{aligned} F(x, y) &= \sum \prod_i \gamma(n_i) g_i^{n_i} x^{n_i} y^{\varepsilon_i n_i} \\ &= \prod_i f(g_i x y^{\varepsilon_i}) \end{aligned}$$

als $f(z)$ gedefinieerd is door:

$$f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \gamma(n) z^n$$

Wij moeten nu weer den coëfficiënt van $x^N y^E$ vinden en dus:

$$G = \left(\frac{1}{2\pi i} \right)^2 \oint \oint dx dy x^{-N-1} y^{-E-1} \prod_i f(g_i x y^{\varepsilon_i})$$

en volgens de zadelwaarde-methode volgt weer:

$$G \approx C \alpha^{-N} \beta^{-E} \prod_i f(g_i \alpha \beta^{\varepsilon_i})$$

waarbij α en β nu bepaald moeten worden uit: (zie form. 54)

$$\begin{aligned}
 N &= \alpha \frac{\partial}{\partial x} \log \prod_i f(g_i \alpha \beta^{\varepsilon_i}) = \sum_i x \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial \alpha} \\
 E &= \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \log \prod_i f(g_i \alpha \beta^{\varepsilon_i}) = \sum_i \alpha \varepsilon_i \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial x}
 \end{aligned}
 \tag{57}$$

Verder volgt dan weer uit form. (56b) voor \bar{n}_i :

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\log \beta} \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon}$$

en daar f slechts functie is van het argument $g_i \alpha \beta^{\varepsilon_i}$ volgt:

$$\bar{n}_i = \alpha \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial x}$$

Om de resultaten van Hfdst. I § 3 af te leiden, hebben wij nu slechts nog $\gamma(n) = \frac{1}{n!}$ te stellen. Dan wordt $f(z) = e^z$ en dus:

$$\bar{n}_i = \alpha g_i e^{\varepsilon_i \log \beta}$$

waarbij α en β bepaald moeten worden uit de formule (57), d. w. z.

$$\sum \bar{n}_i = N \quad , \quad \sum \varepsilon_i \bar{n}_i = E$$

Dit is dus de Maxwell-Boltzmann-verdeeling. Ook de uitdrukking voor de fluctuatie volgt zoo gemakkelijk ¹⁾.

¹⁾ Verg. verder Hfdst. IV, en R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. **113**, 432, 1926.

DERDE HOOFDSTUK

De uitbreiding der statistische methode van Boltzmann op de theorie der quanta

§ 1. Inleiding

Een belangrijke gevolgtrekking van de algemeene Maxwell-Boltzmann-verdeeling (2) is *de wet van de aequipartitie der energie*. Zij zegt, dat in den evenwichtstoestand de gemiddelde kinetische energie per vrijheidsgraad en per molecuul gelijk $\frac{1}{2}kT$ is ¹⁾. De moeilijkheden, die de consequenties van deze aequipartitiewet voor de theorie der straling en voor de theorie der soortelijke warmte leverden, hebben vooral tot het ontstaan der quanta-theorie aanleiding gegeven. Bij de stralingstheorie hebben wij n.l. te doen met een systeem van oneindig veel vrijheidsgraden (al de electro-magnetische eigentrillingen van den aether in den z.g. „Hohlraum“). Volgens de aequipartitiewet zou dus het stralingsveld oneindig veel energie opnemen, in directe tegenspraak met de ervaring. Toch blijkt, dat de stralingswet, die men krijgt, de z.g. wet van Rayleigh-Jeans:

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 kT \quad (58)$$

¹⁾ Beter is nog te zeggen, de gemiddelde kinetische energie per momentoïde is dan $\frac{1}{2} kT$. Verg. b.v. Herzfeld, p. 161.

voor groote golflengte, dus kleine ν een zeer goede benadering is ¹⁾). De afwijkingen komen bij grootere ν en worden steeds grooter, zoodat zelfs ρ oneindig wordt als ν oneindig wordt (z.g. „violetcatastrophe”).

Voor de soortelijke warmte van een gas geeft de aequipartitiewet $\frac{r}{2}R$, als r het aantal vrijheidsgraden van het molecuul voorstelt. In vele gevallen komt dit ook met de ervaring overeen. Echter de langzame afname van de s.w. bij afnemende temperatuur, wat men kan beschrijven als het langzaam „uitsterven” van een of meer vrijheidsgraden, zooals b.v. bij waterstof is waargenomen, kan door de aequipartitiewet moeilijk verklaard worden ²⁾).

Zoo is, vooral door het werk van Planck en Einstein, gebleken, dat overal waar „ $\frac{\nu}{T}$ ” groot wordt, afwijkingen van de aequipartitiewet bemerkbaar worden.

Op de behandeling der quanta-theorie kunnen wij hier niet ingaan ³⁾). Slechts zullen wij de statistische toepassingen ervan ⁴⁾) kort bespreken en laten zien welke veronderstelling van Boltzmann essentieel ge-

¹⁾ Verg. H. A. Lorentz, Stralingstheorie (bew. door A. D. Fokker, Leiden 1923).

²⁾ De eenige uitweg zou zijn een agglomeratie-hypothese; hiervan is echter bij andere verschijnselen nooit iets gemerkt.

³⁾ Verg. hiervoor vooral, W. Pauli, Handbuch der Physik Bd. 23. 1926.

⁴⁾ Hierbij beperken wij ons uitsluitend tot de bespreking van eenige fundamenteele verhandelingen van P. Ehrenfest (verg. vooral: Ann. der Ph. **36**, 91, 1911; Phys. ZS. **15**, 657, 1914; Versl. Akad. Amst. **25**, 412, 1916) en van N. Bohr (verg. vooral ZS. f. Phys. **13**, 117, 1923). Verdere literatuur vindt men in het overzicht van P. Ehrenfest in Naturw. 1923, p. 543.

wijzigd dient te worden om de aequipartitiewet te vermijden en wat de gevolgen hiervan zijn voor den algemeenen samenhang met de thermodynamica.

§ 2. De invoering der gewichten

De grondpostulaten der quanta-theorie zijn volgens Bohr:

I. Een afgesloten systeem kan niet *al* de volgens de klassieke mechanica mogelijke bewegingstoestanden innemen, maar slechts een discreet aantal ervan, de z.g. *stationnaire toestanden*, die een bijzondere soort *stabiliteit* hebben. Dat wil zeggen wanneer het systeem zich uit een bepaalden stationnairen toestand verwijdert gaat het ook noodzakelijk in een anderen stationnairen toestand over. Elk van deze toestanden is gekarakteriseerd door een bepaalde energie E_{α} .

In den ouderen vorm der quanta-theorie werden deze stationnaire toestanden bepaald door ze op geschikte wijze te kiezen uit het continuüm van de volgens de klassieke mechanica mogelijke bewegingen. Deze werden eerst door de volledige integratie van het mechanisch probleem bepaald en dan werden de integratieconstanten nader vastgelegd door de z.g. *quanta-voorwaarden*, volgens welke zij slechts een discreet aantal waarden hebben kunnen, welke genummerd worden door de z.g. *quanta-getallen*. Deze quanta-voorwaarden zijn steeds zoo, dat de energie dan ten slotte slechts een functie is van deze quanta-getallen ¹⁾. Bekend zijn de moeilijkheden, vooral gebleken bij de theorie van het

¹⁾ Verg. W. Pauli, Handb. der Phys. Bd. 23.

Heliumspectrum, die deze wijze van bepaling der stationnaire toestanden met zich meebracht.

In de nieuwe quanta-mechanica wordt daarom getracht direct een algemeen voorschrift te geven ter bepaling van de energieniveaux E_α (en de daarbij behoorende z.g. overgangswaarschijnlijkheden), zonder den omweg te maken over de integratie van het mechanisch probleem. In Hfdst. IV § 9 zullen wij op één formuleering van dit voorschrift nader ingaan; voor de algemeene statistische vragen, die wij bespreken zullen, is dit hier niet noodig.

II. Het tweede postulaat van de quanta-theorie is dan de bekende *frequentievoorwaarde* van Bohr. Gaat het systeem van een stationnairen toestand met de energie E_1 over naar een ander met lagere energie E_2 , dan wordt hierbij licht uitgestraald waarvan de frequentie ν bepaald wordt, door:

$$E_1 - E_2 = h\nu \quad (59)$$

waarin h de constante van Planck is.

Veronderstel nu, dat wij een verzameling hebben van N voorloopig weer identieke *gequantiseerde* systemen, ieder weer van r vrijheidsgraden, welke met elkaar in wisselwerking zijn. Deze wisselwerking onderstellen wij nog van dezelfde natuur als de botsingen der moleculen bij een ideaal gas. De systemen kunnen dus b.v. energie uitwisselen, maar op elk oogenblik heeft toch elk systeem, een bepaalde energie. De tijd van een wisselwerking tusschen twee systemen, waarbij aan ieder niet een bepaalde energie toe te schrijven is, moet dus zeer kort zijn in vergelijking met den tijd, gedurende welchen elk systeem aan zich zelve is overgelaten.

Het is nu duidelijk, dat men door het eerste postulaat van Bohr in conflict gekomen is, met de *tweede* fundamentele veronderstelling van Boltzmann (zie Hfdst. I, § 4), n.l. dat de bijdrage van één molecuul in de cel ω_i , der μ -ruimte tot de thermodynamische waarschijnlijkheid gelijk is aan het volume $[\omega_i]$ van de cel. Dit drukte zoo te zeggen uit, dat het molecuul voor geen enkele plaats der μ -ruimte een bepaalde voorkeur had zoodat dus de voorkeur of het gewicht van een cel enkel door de grootte ervan bepaald wordt. Door het eerste postulaat van Bohr wordt dit nu anders. Het fasepunt van het molecuul kan zich nu slechts bewegen op een aantal discrete, $(r - 1)$ -dimensionale energievlakken in de μ -ruimte. Een toestand Z moeten wij karakteriseeren (en hierin is nu geen willekeur meer) door de verdeling $n_1, n_2 \dots$ der N moleculen over de verschillende quantatoestanden met energie ε_i . De bijdrage van één molecuul in den quantatoestand ε_i tot de thermodynamische waarschijnlijkheid stellen wij nu g_i . Dit drukt dan, om zoo te zeggen, de voorkeur van het molecuul voor dien quantatoestand uit. In het algemeen zullen wij zoo *elken* quantatoestand een *eigen* z.g. *gewicht* of *waarschijnlijkheid à priori* g_i moeten toekennen en moeten verder ook veronderstellen, dat in het algemeen deze gewichten g_i *afhankelijk* zullen zijn *van het uitwendig krachtveld*, dus *van de parameters* a . (zie Hfdst. I, § 1). De bijdrage van een individueele verdeling (zie Hfdst. I § 3) tot de thermodynamische waarschijnlijkheid zal nu zijn $g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots$, en dus is ten slotte:

$$W(Z) = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots \quad (60)$$

wat een natuurlijke uitbreiding is van formule (39).

Het voor de statistische eigenschappen van het gas (b.v. de soortelijke warmte) meest belangrijke probleem der quanta-theorie wordt nu *de bepaling der gewichten* g_i , hoewel natuurlijk de gewichten in den grond opgevat behooren te worden als eigenschappen van de stationnaire toestanden van het atoom en als zoodanig dus niet met de statistiek te maken hebben. De intensiteiten van spectraallijnen b.v. worden ook daardoor bepaald. Een belangrijk hulpmiddel ter bepaling der gewichten g_i heeft men in het theorema van Ehrenfest over de adiabatiscie invariantie der gewichten, dat wij in de volgende paragraaf zullen bespreken. Vooraf merken wij nog het volgende betreffende de invoering der gewichten op.

a. Zooals direct duidelijk is, en ook nog nader in § 3 zal blijken, verandert er *niets* in de eigenschappen van het gas, wanneer wij al de gewichten g_i met denzelfden factor vermenigvuldigen. Eenigszins analoog aan het entropiebegrip in de thermodynamica, is dus ook het begrip gewicht van een quantumtoestand een *relatief* begrip. Het is slechts noodig, dat wij *de verhouding* der thermodynamische waarschijnlijkheden kunnen aangeven van *die* toestanden Z van het geheele systeem, *die in elkaar kunnen overgaan* en hiervoor is weer slechts *de verhouding* der gewichten g_i noodig ¹⁾.

¹⁾ Voor de discussie van de literatuur, waarin men aan het begrip gewicht een absolute beteekenis heeft willen geven en voor den samenhang met het warmtetheorema van Nernst, verg. men: P. Ehrenfest en V. Trkal, Versl. Akad. Amst. **28**, 906, 1920 (Proc. Acad. Amst. **23**, 62, 1920) en K. F. Herzfeld, Kinetische Theorie der Wärme p. 149 en 401.

b. Men kan de klassieke theorie en de quanta-theorie *formeel* op dezelfde wijze behandelen door in de μ -ruimte een voorloopige willekeurige continue gewichtsfunctie $g(q_1 \dots p_r, a)$ in te voeren en dan weer de μ -ruimte in cellen $\omega_1, \omega_2 \dots$ te verdeelen; g_i is dan de waarde van g midden in de cel ω_i .

c. Het is duidelijk, dat door het eerste postulaat van Bohr en dus door het verlaten van de *tweede* veronderstelling van Boltzmann, ook het bewijs voor het aequipartitietheorema vervalst. Dit blijkt direct ook nog nader uit de uitbreiding van de Maxwell-Boltzmann-verdeelingswet. De analoge vraag wordt nu de gemiddelde energie $\bar{\epsilon}_i$ voor elken quanta-toestand te berekenen.

§ 3. De adiabatische invariantie der gewichten

Beschouwen wij nu weer den algemeenen samenhang met de thermodynamica (verg., Hfdst. I).

Karakteriseeren wij weer den evenwichtstoestand als den waarschijnlijksten of als den gemiddelden toestand van het gas, dan vindt men gemakkelijk uit (60), dat in den evenwichtstoestand de volgende generalisatie van de Maxwell-Boltzmann-verdeeling geldt:

$$\bar{n}_i = \alpha g_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (61)$$

waarbij weer α en β uit de nevenvoorwaarden:

$$\sum_i \bar{n}_i = N \quad \sum_i \epsilon_i \bar{n}_i = E \quad (62)$$

bepaald moeten worden. Dat nu de door (61) gekarakteriseerde toestand ook werkelijk in den loop van den tijd bijna steeds bereikt wordt, kunnen wij evenmin als in het klassieke geval streng bewijzen. Wij zullen daar-

toe weer uitdrukkelijk moeten veronderstellen (zooals in Hfdst. I, § 4) dat de tijd $t(Z)$ gedurende welken een bepaalde toestand Z wordt gerealiseerd, evenredig is met de thermodynamische waarschijnlijkheid $W(Z)$ van dien toestand. Wel kunnen wij bewijzen, dat de verdeling (61) een normale eigenschap van het gas is (verg. Hfdst. I § 3), dus dat de afwijkingen van de verdeling (61) gemiddeld in den loop van den tijd zeer klein blijven. Voor de fluctuatie heeft men weer:

$$\overline{(n_i - \bar{n}_i)^2} = \bar{n}_i$$

Het bewijs der temperatuurseigenschappen gaat geheel analoog als in het klassieke geval. Zij berusten weer op het feit, dat de koppeling wordt uitgedrukt door het geven van één energievoorwaarde voor de beide gassen samen.

Komen wij nu op het bewijs van de tweede hoofdwet voor *reversibele* processen. Hierin komt nu een verandering. Zooals Ehrenfest ¹⁾ het eerst aangetoond heeft, blijkt het n.l. dat voor het bewijs van de tweede hoofdwet de gewichtsverdeling $g(q_1 \dots p_r, a)$ niet *willekeurig* van $q_1 \dots p_r$ en van het uitwendig krachtveld a mag afhangen, maar dat zij z.g. *adiabatisch invariant* zijn moet. Men verstaat hierbij onder een *adiabatische* verandering van het uitwendig krachtveld ongeveer hetzelfde, als men in de thermodynamica onder een *reversibele* verandering verstaat. Het is dus wat preciezer uitgedrukt een verandering van de parameters a ,

¹⁾ P. Ehrenfest, Phys. ZS. **15**, 657, 1914; verg. ook N. Bohr, ZS. f. Phys. **13**, p. 136, 1923.

die zeer langzaam geschiedt in vergelijking met de perioden van het systeem en verder ook niet in een bepaalde vaste phase met deze perioden is ¹⁾). Bij zoo'n verandering van het uitwendig krachtveld moeten dan de gewichten *onveranderd* blijven, opdat de tweede hoofdwet zal gelden. Het bewijs gaat als volgt:

Schrijf de verdelingswet (61) in den vorm:

$$\bar{n}_i = \frac{g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{K} \quad (63)$$

waarbij $K = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$. Veronderstel nu, dat men door een adiabatische verandering van het uitwendig krachtveld, van een toestand gekarakteriseerd door een bepaalde waarde van β en van den uitwendigen parameter a , overgaat in een andere Maxwell-Boltzmann-verdeling behorende bij $\beta + \delta\beta$ en $a + \delta a$. De toegevoegde warmte is hierbij weer:

$$\begin{aligned} \delta Q &= \delta E - \delta A \\ &= \delta \sum_i \varepsilon_i \bar{n}_i - \sum_i \bar{n}_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial a} \delta a = \sum_i \varepsilon_i \delta \bar{n}_i \end{aligned}$$

Drukt men nu $\delta \bar{n}_i$ uit in de variaties $\delta\beta$ en δa van de onafhankelijk veranderlijken, dan volgt gemakkelijk voor de noodige en voldoende voorwaarde, dat $\beta \delta Q$ een totale differentiaal is:

$$\sum_i \varepsilon_i \frac{\partial \bar{n}_i}{\partial a} = \sum_i \beta \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial a} \frac{\partial \bar{n}_i}{\partial \beta}$$

¹⁾ Het klassieke voorbeeld is dat van een slinger, waarvan men langzaam, b.v. door het naar beneden schuiven van een kleine ring de slingerlengte inkort. Dit moet dan langzaam gebeuren, in vergelijking met de periode van den slinger en verder mag men b.v. ook niet steeds de ring iets naar beneden schuiven, juist wanneer de slinger door zijn evenwichtstoestand gaat.

Gebruikt men nu (63) en bedenkt dat hierin g_i en ε_i slechts van a afhangen, dan volgt na eenige vereenvoudigingen voor deze voorwaarde:

$$\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} \frac{\partial g_i}{\partial a} = 0 \quad (64)$$

Dit moet gelden voor alle waarden van β en dus moet wel:

$$\frac{\partial g_i}{\partial a} = 0 \quad (65)$$

zijn, hetgeen te bewijzen was. Verder toont men dan gemakkelijk aan, dat dan:

$$\beta\delta Q = \delta \log W_{max}(Z)$$

zoodat dus de entropie weergegeven wordt door:

$$S = k \log. W_{max}(Z) \quad (66)$$

Het algemeene theorema over de adiabatiscche invariantie der gewichten, stelt ons nu ook in staat voor zeer algemeene klassen van systemen de gewichten werkelijk te bepalen. Immers een gevolg is, dat de gewichten der stationnaire toestanden van twee systemen aan elkaar gelijk moeten zijn, indien de verzameling der stationnaire toestanden van het eene systeem door een adiabatiscche transformatie eenduidig met die van het andere systeem is verbonden. Zoo volgt, dat bij meervoudig periodische systemen van r vrijheidsgraden, elke niet ontaarde quantumtoestand *hetzelfde gewicht* moet hebben. Wij kunnen dit dan b.v. h^r stellen ¹⁾ Aanschouwelijk kan men zich dit als volgt voorstellen.

¹⁾ Natuurlijk is dit een afspraak, aangezien weer slechts de verhouding der gewichten van belang is.

Zooals uit den bekenden vorm der quantavorwaarden:

$$\oint p_k dq_k = n_k h \quad (k = 1, 2 \dots r)$$

volgt, is *het volume tusschen twee op elkaar volgende stationnaire energievlakken* in de μ -ruimte juist steeds gelijk h . Dit zou dus volgens de tweede veronderstelling van Boltzmann het gewicht van dit volume zijn. De verandering, die de quanta-theorie brengt, is dus, dat dit gewicht niet meer, om zoo te zeggen, gelijkelijk over het heele volume is verdeeld, maar steeds „samengeveegd” wordt op een van de begrenzende stationnaire energieoppervlakken. Hierdoor wordt het volume leeg (het gewicht is nul) en het gewicht van elken quantumtoestand wordt h . Naar welken kant men steeds moet samenvegen, hangt er van af, of de quantumtoestand met $\epsilon = 0$ voorkomt of niet. Heel duidelijk ziet men dit alles in voor het geval van de lineaire, harmonische oscillator. In het twee-dimensionale μ -vlak worden de energiekrommen nu concentrische ellipsen, die telkens ringen van het oppervlak h omsluiten.

Door deze veronderstelling wordt het nu ook zonder meer duidelijk, dat bij deze keuze van de gewichten der niet-ontaarde stationnaire toestanden in de limiet voor groote quanta-getallen, de Boltzmannsche keuze van de gewichtsverdeeling verkregen zal worden. Immers bij groote quanta-getallen worden de energieoppervlakken zeer groot en liggen vlak bij elkaar. De door het samenvegen verkregen „hobbelige” verdeeling van het gewicht wordt dan dus steeds minder verschillend van de gelijkmatige verdeeling ¹⁾.

¹⁾ Voor een strengere bewijs, verg. N. Bohr, l. c. p. 137.

Bij z.g. *ontaarde* quantatoestanden moeten wij volgens Bohr ter bepaling der gewichten eerst de z.g. *graad van ontaarding* bepalen. Dit geeft het aantal niet ontaarde quantatoestanden aan, waarin men den ontaarden quantumtoestand kan splitsen, b.v. door het aanbrenge van een uitwending magnetisch veld. De graad van ontaarding is dus het aantal niet ontaarde energieniveaux, welke bij de gegeven, om zoo te zeggen, toevallige uitwendige omstandigheden samen zijn gevallen en zoo één *ontaard* energieniveau vormen. Men kan dus *spectroscopisch* den graad van ontaarding van een energieniveau bepalen, b.v. door de splitsing in een magnetisch veld ervan na te gaan. Het *gewicht* van zoo'n ontaarden quantumtoestand is dan *de graad van ontaarding vermenigvuldigd met h* ¹⁾.

§ 4. De empirische bepaling der gewichten

Wij willen hier nog de aandacht vestigen op een aantal onderzoekingen²⁾, waarin getracht wordt *uit bekende empirische eigenschappen* van het gas iets over de gewichtsverdeeling $g(q_1 \dots p_r)$ in de μ -ruimte (zie opm. b § 2) te weten te komen. Door de boven gegeven algemeene beschouwingen van Bohr en Ehrenfest zijn de zoo verkregen resultaten minder van belang geworden. Toch kan men zeggen, dat op deze manier scherp *de noodzakelijkheid* is aangetoond van de veronderstelling van tenminste eenige *discrete* energietoestanden. Het mooist gaat dit bij de theorie der straling, daar wij

¹⁾ Verg. weer W. Pauli, Handb. der Phys. Bd. 23.

²⁾ P. Ehrenfest, Ann. der Ph. **36**, 19, 1911; H. Poincaré, Journ. de Phys.; E. Bauer, Thèse, Paris 1912. R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. **99**, 462, 1921;

hier empirisch de verschillende eigenschappen zoo goed kennen.

Beschouwen wij den trillingstoestand in een „Hohlraum“ met het volume van 1 cM^3 , als de superpositie van een aantal eigentrillingen van dit volume aether. Deze eigentrillingen zijn dan te beschouwen als een *oneindig* aantal Plancksche oscillatoren, welke onderling energie kunnen uitwisselen. In het μ -vlak van elke eigentrilling kunnen wij nu een willekeurige gewichtsverdeling $\gamma(\nu, \epsilon)$ aannemen, waarbij ν en ϵ de frequentie resp. de energie van die eigentrilling zijn. Men bewijst nu gemakkelijk, dat *het aantal* eigentrillingen, waarvan de frequentie tusschen ν en $\nu + d\nu$ ligt, is: ¹⁾

$$N(\nu) d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (67)$$

zoodat men voor de totale energie van deze eigentrillingen vindt:

$$\rho(\nu, T) d\nu = d\nu \frac{8\pi \nu^2}{c^3} \frac{\int_0^\infty d\epsilon \cdot \epsilon \gamma(\nu, \epsilon) e^{-\frac{\epsilon}{kT}}}{\int_0^\infty d\epsilon \cdot \gamma(\nu, \epsilon) e^{-\frac{\epsilon}{kT}}} \quad (68)$$

wat geheel analoog is met de formule:

$$E = \frac{\sum_i \epsilon_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}}$$

die direct uit (61) en (62) volgt.

¹⁾ Verg. Hfdst. IV. § 8. De stralingswet van Rayleigh-Jeans (58) volgt hieruit direct als men elke eigentrilling volgens het equipartitie-theorema de energie kT geeft.

Verder bewijst men, analoog aan het bewijs in § 3, dat voor de tweede hoofdwet *noodig en voldoende* is, dat $\gamma(\nu, \varepsilon)$ de argumenten ν en ε *slechts in de verbinding* $\frac{\varepsilon}{\nu}$ bevat. Bij een adiabatische transformatie blijft n.l. $\frac{\varepsilon}{\nu}$ invariant. ¹⁾ Stelt men dus:

$$\gamma(\nu, \varepsilon) = g(i) \quad (69)$$

als $i = \frac{\varepsilon}{\nu}$ dan volgt uit (68):

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{\int_0^{\infty} di \cdot ig(i) e^{-\frac{i\nu}{kT}}}{\int_0^{\infty} di \cdot g(i) e^{-\frac{i\nu}{kT}}} = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{kT}\right) \quad (70)$$

Dit is de verschuivingswet van Wien. De grondslagen hiervoor zijn dus de adiabatische invariantie van $\frac{\varepsilon}{\nu}$ en de hieruit volgende voor de tweede hoofdwet noodzakelijke specialiseering (69) van de algemeene gewichtsverdeeling $\gamma(\nu, \varepsilon)$.

Neemt men nu voor $\rho(\nu, T)$ de experimenteel zoo goed bevestigde stralingswet van Planck:

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (71)$$

dan volgt dus uit (70) een integraalvergelijking ter bepaling van $g(i)$. Op de nadere discussie zullen wij hier niet ingaan. Elementair kan men direct inzien dat om

¹⁾ Verg. Rayleigh. Phil. Mag. **3**, 338, 1902 (= Scient. Pap. V, No. 276).

de violetcatastrophe (zie § 1) te vermijden, het zelfs niet voldoende is, dat $g(i) \rightarrow \infty$ voor $i \rightarrow 0$; men moet hiervoor in plaats van een continue gewichtsverdeling tenminste voor $i = 0$ ook een „puntgewicht” invoeren en in de omgeving van $i = 0$ moet dan nog $g(i) = 0$ zijn. *Eén discrete quantumtoestand is dus zeker noodzakelijk.*

VIERDE HOOFDSTUK

De nieuwere statistieken

§ 1. Inleiding en samenvatting

Tot nu toe is de *derde* fundamenteele onderstelling van Boltzmann (zie Hfdst. I, § 4) onaangetast gebleven, n.l. dat een gas op te vatten is als een molecuul-ensemble of wel, dat in een gas de moleculen werkelijk *onafhankelijk* zijn. Wij komen nu tot een aantal onderzoeken over de theorie van het ideale gas en over de theorie der straling (gas van lichtquanta), waarbij deze 3de onderstelling van Boltzmann door andere vervangen is geworden. Dit heeft geleid tot een zeer *diepgaande verandering* der resultaten van Boltzmann; zoo b.v. wordt hierbij de stationnaire toestand niet meer beschreven door de Maxwell-Boltzmann-verdeeling (2) maar door andere verdeelingswetten, welke echter bij hooge temperatuur of kleine dichtheid steeds meer tot de Maxwell-Boltzmann-verdeeling naderen. Deze z.g. nieuwe statistieken zijn dan de volgende:

I. *De Bose-Einstein statistiek.*

Deze is het eerst door Bose ¹⁾ ingevoerd voor het lichtquantengas. Zooals bekend, krijgen wij bij *onafhankelijke* lichtquanta (dus bij de derde onderstelling van Boltzmann) steeds de *stralingswet van Wien*. Bose

¹⁾ S. N. Bose, ZS. f. Phys. **26**, 178, 1924.

heeft nu laten zien door welke *formeele* verandering van de 3de veronderstelling men de Plancksche stralingswet kon verkrijgen. Door Einstein ¹⁾ is toen dezelfde formeele verandering ook aangebracht bij de theorie van het ideale gas. Hij werd hiertoe geleid door de reeds vroeger bemerkte *analogie* tusschen een ideaal gas en een gas van lichtquanta ²⁾. Door Schrödinger ³⁾ is toen vooral de *interpretatie* van de Bose-Einstein verandering zeer veel duidelijker geworden. De verdelingswet, waartoe Einstein komt en die in de plaats van de Maxwell-Boltzmann-verdeeling treedt, is:

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\alpha e^{\beta \varepsilon_i} - 1} \quad (72)$$

waar α en β weer uit het gegeven totale aantal moleculen N en uit de totale energie E bepaald moeten worden.

II. De Fermi-Dirac-statistiek.

Deze werd het eerst formeel door Fermi ⁴⁾ voor het ideale gas ingevoerd. Hij kwam er toe, door een uitbreiding van den z.g. *Pauli-verbod- of aequivalentieregel*. Volgens dezen regel kunnen in een atoom nooit twee electronen *dezelfde* door vier quantagetallen bepaalden bewegingstoestand hebben. In analogie hiermee, onder-

¹⁾ A. Einstein, Berl. Ber. 1924, p. 261; 1925, p. 3 en p. 18.

²⁾ De bij onafhankelijke lichtquanta geldende wet van Wien is b.v. analoog aan de Maxwell-Boltzmann-verdeeling voor de energie. Verder kan dan het entropieverschil bij den overgang van P lichtquanta van een volume V_1 naar een volume V_2 worden geschreven:

$$S_2 - S_1 = k \log \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^P$$

Verg. verder A. Einstein, Ann. der Ph. **17**, 132, 1905.

³⁾ E. Schrödinger, Phys. ZS. **27**, 95, 1926.

⁴⁾ E. Fermi, Atti Lincei (6), **3**, 145, 1926; ZS. f. Phys. **36**, 902, 1926

stelde Fermi nu, dat bij een ideaal gas nooit twee moleculen *dezelfde*, door drie quantagetallen bepaalde, translatiesnelheid kunnen hebben. Zoodra dus de moleculen in het gas bij elkaar zijn, *verdringen* ze elkaar van de verschillende energieniveaux, zoodat op elk *hoogstens één* molecuul aanwezig kan zijn. Men ziet, dat hierdoor een gas heel iets anders wordt dan een ensemble van moleculen. De verdeelingswet, waartoe Fermi komt, is:

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\alpha e^{\beta \epsilon_i} + 1} \quad (73)$$

waarbij α en β weer uit N en E bepaald moeten worden¹⁾ Door Dirac²⁾ ten slotte is de interpretatie en vooral de nauwere samenhang met het Pauli-verbod veel duidelijker geworden.

Wij zullen nu in § 2, om deze statistieken in denzelfden wiskundigen vorm te kunnen behandelen, een algemeene statistiek invoeren, die dan zoowel de Boltzmann- als de Bose-Einstein- als de Fermi-Dirac- statistiek als speciale gevallen omvat³⁾. Wij zullen n.l. den op de derde onderstelling van Boltzmann berustenden factor

$$G(n_1, n_2, \dots) = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \text{ geheel willekeurig laten op}$$

de onderstelling:

$$G(n_1, n_2, \dots) = \prod_i \gamma(n_i) \quad (74)$$

¹⁾ Men ziet, dat \bar{n}_i steeds kleiner dan één is, wat ook direct uit de grondgedachte volgt.

²⁾ P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **112**, 661, 1926, vooral hier in § 4.

³⁾ Juist toen deze beschouwingen (in samenwerking met Prof. Ehrenfest ontstaan) neergeschreven waren (in Dec. 1926), verscheen een artikel van R. H. Fowler (Proc. Roy. Soc. **113**, 432, 1926) met geheel analoge resultaten. De methode is slechts iets anders en op de interpretatie (§§ 8 en 9) is minder uitvoerig ingegaan.

na. Hierbij beperken wij ons voorloopig tot het geval van het ideale gas en van het gas van lichtquanta; deze beide gevallen zullen wij steeds door de letters M (materie) en L (licht) aanduiden. Zij verschillen van elkaar *slechts* door het al of niet aanwezig zijn van de waarde $\sum_i n_i = N$. Wij rekenen hiervoor uit de verdee-

lingswet (form. 80) en de fluctuatie van n_i (form. 82) In § 3 gaan we dan nog na den samenhang met de algemeene thermodynamica en bepalen in § 4 de toestandsvergelijking (form. 84). In § 5, 6 en 7 specialiseeren wij de resultaten en krijgen zoo de Boltzmann-, Bose-Einstein-, en Fermi-Dirac-statistiek. In § 8 en 9 komen wij dan op de *interpretatie* van de speciale keuze van $\gamma(n_i)$ vooral in het licht van de nieuwe quantummechanica. Ten slotte bespreken wij in § 10 eenige uitbreidingen op andere gevallen.

§ 2. De algemeene statistiek

Wij zullen weer den gemiddelden toestand van het systeem bepalen en hierbij gedeeltelijk gebruik maken van de methode van Gibbs, gedeeltelijk van de methode van Darwin en Fowler. Wij berekenen n.l. *de toestandssom*:

$$K = \sum W_\alpha e^{-\frac{E_\alpha}{kT}}$$

waarbij W_α de thermodynamische waarschijnlijkheid, E_α de energie van den toestand α is, en gesommeerd wordt over alle toestanden met nog eventueele neven-

voorwaarden, waaronder echter *niet* de energievoorwaarde is ¹⁾).

Bij de twee fundamenteele onderstellingen:

I. de thermodynamische waarschijnlijkheid heeft den vorm:

$$W_{\alpha} = \prod_i \gamma(n_i) \quad (74)$$

II. de energie heeft den vorm:

$$E_{\alpha} = n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots = \sum_i n_i \varepsilon_i \quad (75)$$

waarin $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ discrete, gequantiseerde energiewaarden zijn, *slechts afhankelijk van het volume* ²⁾, volgt nu: L , in het geval van het gas van lichtquanta:

$$K = \sum \prod_i \gamma(n_i) e^{-\beta n_i \varepsilon_i} = \sum \prod_i \gamma(n_i) x_i^{n_i} \quad (76)$$

waar $x_i = e^{-\beta \varepsilon_i}$, $\beta = \frac{1}{kT}$ en gesommeerd is over alle waarden van n_i zonder eenige nevenvoorwaarde;

M , en in het geval van een ideaal gas:

$$K = \sum \gamma(n_i) x_i^{n_i} \quad (77)$$

waarbij over alle waarden van n_i gesommeerd moet worden bij de nevenvoorwaarde:

$$\sum_i n_i = N$$

Zoals in Hfdst. I is dit weer door een accent bij het somteken aangegeven.

Op het voorbeeld van Laplace definieeren wij ter

¹⁾ Verg. Hfdst. II. Voor de behandeling geheel volgens de methode van Darwin-Fowler zie Proc. Roy. Soc. **113**, 432, 1926 en ook Hfdst. II, § 4. Bij W. Pauli (ZS. f. Phys. **41**, 81, 1927) vindt men de behandeling der Fermi-Dirac-statistiek geheel volgens de methode van Gibbs.

²⁾ Voor de beteekenis van ε_i zie § 8.

berekening weer een *voortbrengende functie* („fonction génératrice”) door de reeks:

$$F(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \gamma(n) z^n \quad (78)$$

Voor de rekening is het dan natuurlijk zeer belangrijk of men voor $F(z)$ een gesloten vorm kan vinden. Met behulp hiervan worden dan (76) en (77):

$$L \quad K = \prod_{i=0}^{\infty} F(x_i) \quad (76a)$$

daar hier sommatie en multiplicatie verwisseld mogen worden:

$$M \quad K = \frac{1}{2\pi i} \oint_{z=0} dz z^{-N-1} \prod_{i=0}^{\infty} F(zx_i)$$

Voor de berekening gebruiken wij weer de zadelwaarde-methode („method of steepest descent”). Men vindt dat met goede benadering

$$K = C r^{-N} \prod_{i=0}^{\infty} F(rx_i) \quad (77a)$$

waarbij C een constante en r de plaats op de positieve x -as van het minimum der integrand is; r wordt als functie van N en ε_i bepaald door:

$$-\frac{N+1}{r} + \sum_{i=0}^{\infty} \frac{F'(rx_i)}{F(rx_i)} x_i = 0 \quad (79)$$

Men ziet, dat afgezien van de constante C , (76a) uit (77a) ontstaat door $r = 1$ te stellen. Wij zullen daarom alle verdere resultaten slechts voor het ideale gas afleiden; de analoge uitkomsten voor het gas van lichtquanta krijgt men steeds door hierin $r = 1$ te stellen.

Uit de waarde K volgt nu verder alles. Men vindt

zoo voor het *gemiddeld* aantal moleculen in den i^{den} toestand:

$$\bar{n}_i = \frac{1}{K} \sum' n_i \prod_s \gamma(n_s) x_s^{n_s} = \frac{1}{K} \frac{\partial K}{\partial \log x_i} = \frac{F'(rx_i)}{F(rx_i)} rx_i \quad (80)$$

Dit komt dus in de plaats van de Maxwell-Boltzmann-verdeeling. Het totale aantal moleculen wordt gegeven door:

$$N = \sum_i n_i = \sum_i rx_i \frac{F'(rx_i)}{F(rx_i)}$$

in overeenstemming met (79), wanneer men daar $N + 1$ door N vervangt, Zooals reeds gezegd is, moet hieruit r worden bepaald.

Evenzoo vindt men:

$$\frac{\overline{n_i^2}}{K} = \frac{1}{K} \frac{\partial^2 K}{(\partial \log x_i)^2} = \frac{r^2 x_i^2 F''(rx_i) + rx_i F'(rx_i)}{F(rx_i)} \quad (81)$$

en dus volgt voor de fluctuatie:

$$\sigma_i = \frac{\overline{n_i^2} - (\bar{n}_i)^2}{(\bar{n}_i)^2} = \frac{r^2 x_i^2 F'' F + rx_i F F' - r^2 x_i^2 F'^2}{r^2 x_i^2 F'^2} \quad (82)$$

§ 3. De samenhang met de thermodynamica

Het is duidelijk, dat wij hier evenmin als in het klassieke geval (Hfdst. I, § 3) werkelijk kunnen bewijzen, dat de daar beschreven *gemiddelde toestand*, nu ook werkelijk de *evenwichtstoestand* is. Dit blijft een hypothese en men kan voorloopig slechts trachten haar scherper te formuleeren door verdeeling in een aantal minder omvattende veronderstellingen, zooals wij in Hfdst. I geprobeerd hebben te doen.

De temperatuurseigenschappen volgen evenals vroeger weer uit het geven van slechts *één* energievoo-

waarde. Ook het bewijs voor de tweede hoofdwet bij reversibele processen gaat geheel als in Hfdst. I en II. Dit bewijs is n.l. geheel onafhankelijk van de keuze van $G(n_1, n_2 \dots)$. Ook het algemeene theorema van Ehrenfest over de adiabatische invariantie van de gewichten g_i (zie Hfdst. III § 3) kan direct voor het geval van een algemeene $G(n_1, n_2 \dots)$ worden uitgebreid.

De eenvoudigste, hoewel eenigszins indirecte verificatie van de tweede hoofdwet krijgt men door aan te toonen, dat de uitdrukking voor de gemiddelde kracht X op een parameter a :

$$X = - \sum_i \bar{n}_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial a} = - \sum_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial a} r x_i \frac{F'(r x_i)}{F(r x_i)} \quad (83)$$

ook geschreven kan worden:

$$X = kT \frac{\partial \log K}{\partial a} = - \frac{\partial \psi}{\partial a}$$

waarbij $\psi = -kT \log K$ de vrije energie is.

§ 4. De toestandsvergelijking

Door in de algemeene uitdrukking 83 voor den parameter a het *volume* v te nemen, volgt direct de *druk* van het ideale gas. Men ziet nu gemakkelijk in, dat wanneer ε_i evenredig is met v^μ , zal gelden

$$pv = -\mu E \quad (84)$$

waarbij E de totale energie is, gegeven door:

$$E = \sum_i \bar{n}_i \varepsilon_i = \sum_i \varepsilon_i r x_i \frac{F'(r x_i)}{F(r x_i)} \quad (85)$$

Ook het *omgekeerde* hiervan is waarschijnlijk juist. Het is dus duidelijk, dat het geldig blijven van het z.g. *viriaaltheorema*:

$$pv = \frac{2}{3} E \quad (86)$$

nauw samenhangt met de evenredigheid van ϵ_i met v^{-2} . De toestandsvergelijking vindt men dan hieruit, door eliminatie van r uit (79) en (85). Voor de berekening gebruiken wij de volgende methode ¹⁾.

Ontwikkel E als functie van N in een reeks van MacLaurin:

$$E = \sum_{v=0}^{\infty} \left(\frac{d^v N}{dE^v} \right)_{N=0} \frac{N^v}{v!}$$

E en N zijn als functie van r door (79) resp. (85) gegeven. Voor $r = 0$ is $E = N = 0$, en dus ziet men dat in eerste benadering E evenredig met N wordt. De differentiaalquotienten kan men nu successief uitrekenen door:

$$\frac{d^v E}{dN^v} = \frac{\frac{d}{dr} \left(\frac{d^{v-1} E}{dN^{v-1}} \right)}{\frac{dN}{dr}}$$

en hierin dan $r = 0$ te stellen. Beperken wij ons tot de eerste benadering, dan volgt:

$$E = N \frac{\sum_s \epsilon_s x_s}{\sum_s x_s} \quad (87)$$

Veronderstel nu dat ϵ_s evenredig is met s^0 , dan vindt men door de sommen door integralen te vervangen:

$$E = \frac{N}{\beta} \cdot \frac{1}{\theta}$$

Bij gebruikmaking van het algemeen viriaaltheorem (84) volgt dus voor de toestandsvergelijking:

$$pv = - \frac{\mu}{\theta} NkT \quad (88)$$

¹⁾ Verg. A. Einstein, Berl. Ber. 1925, p. 13.

Voor het bestaan van de ideale gaswet is dus noodig en voldoende:

$$\mu = -\theta \quad (89)$$

Dit moet dus een algemeene eigenschap zijn van het niveauschema ϵ_s

§ 5. De Boltzmann-Statistiek

Deze krijgt men natuurlijk door:

$$G(n_1, n_2, \dots) = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \quad (90)$$

te nemen. Men ziet, dat afgezien van de constante $N!$:

$$\gamma(n) = \frac{1}{n!} \quad (91)$$

en de voortbrengende functie:

$$F(z) = \sum_0^{\infty} \frac{z^n}{n!} = e^z \quad (92)$$

wordt. Door dit in te vullen en gebruik te maken van de formules voor de energieniveaux, waar wij in § 8 nog op terugkomen, krijgen wij de volgende bekende resultaten.

L: Voor het gas van lichtquanta volgt de *stralingswet van Wien*. Immers door in $r = 1$ te stellen en $F(z) = e^z$ volgt:

$$\bar{n}_s = e^{-\beta\epsilon_s} \quad (93)$$

en dus:

$$\bar{\epsilon}_s = \epsilon_s \bar{n}_s = \epsilon_s e^{-\beta\epsilon_s}$$

De formule voor de energieniveaux is:

$$\epsilon_s = h\nu_s = hcs^{\frac{1}{2}} \left(\frac{8\pi\nu}{3} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (A)$$

Men krijgt dus voor de stralingsdichtheid ϵ_s in het gebied Δv_s :

$$\rho_s \Delta v_s = \frac{\bar{\epsilon}_s \Delta s}{v} = \frac{8\pi h v_s^3}{c^3} e^{-\beta h v_s} \Delta v_s \quad (94)$$

d. i. de wet van Wien. Voor de *fluctuatie* σ_s krijgt men de bekende uitdrukking:

$$\sigma_s = \frac{1}{\bar{n}_s} \quad (95)$$

M: Voor het ideale gas krijgt men evenzoo de *Maxwell-Boltzmann-verdeeling*:

$$\bar{n}_s = \frac{N e^{-\beta \epsilon_s}}{\sum_s e^{-\beta \epsilon_s}}$$

De formule voor de energieniveaux is nu:

$$\epsilon_s = \frac{h^2}{2m} s^{\frac{3}{2}} \left(\frac{4\pi v}{3} \right)^{-\frac{2}{3}} \quad (B)$$

Aan de voorwaarde (89) is dus voldaan. Formule (87) wordt nu exakt zoodat als men de sommen door integralen vervangt, de ideale gaswet $p v = \frac{2}{3} E = N k T$ precies wordt verkregen. Bij lage temperatuur krijgt men dan kleine afwijkingen, van wege de quantiseering der translatiebeweging, welke echter niet verward mogen worden met de in de volgende §§ te bespreken afwijkingen, welke door de keus van een andere uitdrukking voor de thermodynamische waarschijnlijkheid worden veroorzaakt. Deze afwijkingen zijn dan ook veel grooter.

§ 6. De Bose-Einstein-statistiek

Wij zullen hier alleen laten zien, hoe *formeel* door specialisatie van de algemeene formules de Bose-Ein-

stein-statistiek verkregen kan worden. Voor de interpretatie vergelijkte men dan §§ 8 en 9.

Neem voor de thermodynamische waarschijnlijkheid:

$$G(n_1 n_2 \dots) = 1 \quad (96)$$

dus $\gamma(n) = 1$ en de voortbrengende functie wordt:

$$F(z) = \sum_0^{\infty} z^n = \frac{1}{1-z} \quad (97)$$

Vult men weer in en gebruikt men de uitdrukkingen (A) en (B) voor de energieniveaux, dan volgt:

L: Voor het gas van lichtquanta de *stralingswet van Planck*:

$$\rho_s \Delta v_s = \frac{\bar{\epsilon}_s \Delta s}{v} = \frac{\Delta s}{v} \cdot \frac{\epsilon_s e^{-\beta \epsilon_s}}{1 - e^{-\beta \epsilon_s}} = \frac{8\pi h v_s^3}{c_3} \cdot \frac{\Delta v_s}{e^{\beta h v_s} - 1}$$

De fluctuatie wordt nu:

$$\sigma_s = 1 + \frac{1}{\bar{n}_s} \quad (98)$$

Heeft men een aantal energieniveaux, welke zeer weinig van elkaar afwijken, zoodat de \bar{n}_i voor hen nagenoeg gelijk zijn, dan volgt voor de fluctuatie van het totale aantal moleculen $N_s = \sum \bar{n}_i$ in dit kleine energiegebied:

$$\Delta = \frac{1}{N_s} + \frac{1}{Z} \quad (99)$$

als Z het aantal energieniveaux in dit gebied is. Men leidt dit direct uit (98) af, door gebruik te maken van de *algemeene* formule $\bar{n}_i \bar{n}_j = \bar{n}_i \cdot \bar{n}_j$, die de onafhankelijkheid der toestanden i en j uitdrukt.

M : Voor het ideale gas krijgt men de verdeelingswet (72):

$$\bar{n}_s = \frac{r e^{-\beta \varepsilon_s}}{1 - r e^{-\beta \varepsilon_s}} \quad (100)$$

waarbij r te bepalen is uit $\sum_s \bar{n}_s = N$. Dit voert dan zooals Einstein heeft laten zien, tot allerlei afwijkingen van de ideale gaswetten.

1. Voor hooge temperatuur of kleine dichtheid vindt men op de wijze als in § 4 aangegeven is, voor de toestandsvergelijking:

$$pv = NkT \Phi_E(y) \quad (101)$$

waar:

$$y = \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \cdot \frac{N}{V} \quad (102)$$

en:

$$\Phi_E(y) = 1 - 0.1768y - 0.0033y^2 - 0.0005y^3 - \dots \quad (103)$$

Experimenteel kan deze afwijking nog niet aangetoond worden. (verg. § 10).

2. Voor lage temperatuur voorspelde Einstein ¹⁾ uit de verdeelingswet (100) een eigenaardig verschijnsel, de z.g. *condensatie* van het ideale gas. D.w.z. bij een bepaalde temperatuur en volume scheen het, alsof het totale aantal moleculen niet *elke waarde* kon hebben, maar een bepaalde maximumwaarde N_{max} niet kon overschrijden. Zou men nu toch meer moleculen toevoeren, dan zouden deze in den nulden quantatoeestand (d.w.z. de translatiesnelheid is nul) komen en een soort condensaat vormen dat met het „verzadigde”

¹⁾ Verg. A. Einstein, Berl. Ber. 1925, p. 3.

gas, zooals twee fasen, in evenwicht zou zijn. De redeneering van Einstein was hierbij als volgt:

Allereerst volgt uit (100), dat wanneer $\varepsilon_0 = 0$ is $r \leq 1$ moet zijn, daar anders \bar{n}_0 oneindig zou worden. Door ontwikkeling van den noemer vindt men nu:

$$N = \sum_s \bar{n}_s = \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{t=1}^{\infty} r^t (e^{-\beta\varepsilon_s})^t$$

Verwisselt men de sommaties en vervangt dan de sommatie over s door een integraal, dan volgt:

$$N = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{1}{\beta c}\right)^{3/2} \sum_{t=1}^{\infty} t^{-3/2} r^t \quad (104)$$

Zet men nu hierin voor r de maximale waarde $r = 1$, dan ziet men dat N niet oneindig wordt, maar wegens de convergentie van $\sum_1^{\infty} t^{-3/2}$ een eindige, maximale waarde heeft.

Deze uitkomst schijnt mij echter toe slechts te berusten op de approximatie van de som over i door een integraal. Ze is n.l. in *wiskundige* tegenspraak met het feit, dat als $r = 1$ wordt, $\bar{n}_0 = \infty$ en dus ook $N = \infty$ wordt. Men moet r juist *zoo* bepalen, dat $\sum_i \bar{n}_i$ gelijk aan het *gegeven* aantal moleculen N wordt. Deze vergelijking heeft voor hooge temperatuur of kleine dichtheid zeker een bepaalde oplossing kleiner dan een. Bij verlagening der temperatuur zullen nu de lagere quantatostanden steeds meer worden gevuld en wel in veel sterkere mate dan dit bij de Boltzmann-statistiek het geval is. De grootheid r nadert hierbij continu tot de waar-

de $\nu = 1$, die echter nooit wordt bereikt. Een splitsing in twee fasen krijgt men hierbij niet.

3. Voor de soortelijke warmte bij constant volume vindt men bij hoge temperatuur of kleine dichtheid:

$$c_v = \frac{3}{2}R [\Phi_E(y) - \frac{3}{2}y \Phi'_E(y)] \quad (105)$$

waarbij y en $\Phi_E(y)$ dezelfde beteekenis als boven hebben. Daar bij zeer lage temperatuur c_v tot nul nadert, ziet men, dat c_v als functie van T zeker een *maximum* moet hebben. Ook deze afwijking van de klassieke uitkomst ($c_v = \frac{3}{2}R$) kan experimenteel nog niet gecontroleerd worden ¹⁾.

§ 7. De Fermi-Dirac-Statistiek

Wij nemen nu:

$$\gamma(n) = \begin{cases} 1 \text{ voor } n = 0 \text{ of } n = 1 \\ 0 \text{ voor } n > 1 \end{cases} \quad (106)$$

De voortbrengende functie wordt dan:

$$F(z) = 1 + z \quad (107)$$

Vullen wij dit weer in, en gebruiken de uitdrukkingen (A) en (B) voor de energieniveaux, dan volgt:

L : Voor het gas van lichtquanta de stralingswet:

$$\rho_s = \frac{8\pi h\nu_s^3}{c_3} \frac{1}{e^{\beta h\nu_s} + 1} \quad (108)$$

Voor $\nu_s \rightarrow 0$ gaat dus ρ_s nog *sterker* naar oneindig als bij de stralingswet van Wien!

Voor de fluctuatie van \bar{n}_i vindt men:

$$\sigma_i = \frac{1}{n_i} - 1 \quad (109)$$

¹⁾ Evenmin als nog andere gevolgtrekkingen, zooals b.v. aangaande het Joule-Kelvin-effect, waar wij hier niet op ingaan.

en voor de fluctuatie van het totaal aantal Nz moleculen in een klein energiegebied waarin z energieniveaux liggen:

$$\Delta = \frac{1}{N_z} - \frac{1}{Z} \quad (110)$$

M : Voor het ideale gas krijgt men de verdelingswet (73):

$$\bar{n}_s = \frac{r e^{-\beta \epsilon_s}}{1 + r e^{-\beta \epsilon_s}} \quad (111)$$

waarbij r weer is te bepalen uit $\sum_s \bar{n}_s = N$. Dit geeft

afwijkingen van de ideale gaswetten, dus van de klassieke statistiek, die *in eerste benadering gelijk zijn aan de afwijkingen, welke de Einstein-Bose-statistiek geeft, maar het tegengestelde teken hebben*. Hetzelfde verschijnsel ziet men ook bij de uitkomsten voor het gas van lichtquanta. De wiskundige oorzaak ligt in het feit, dat voor de voortbrengende functies $\frac{1}{1-z}$, e^z en $1+z$ in eerste benadering voor kleine z geldt:

$$\frac{1}{1-z} - e^z = e^z - (1+z) = \frac{z^2}{2}$$

In hogere benadering geldt dit natuurlijk niet meer.

1. Bij hooge temperatuur of kleine dichtheid vindt men voor de toestandsvergelijking:

$$pv = NkT \Phi_F(y) \quad (112)$$

waarbij weer:

$$y = \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} \frac{N}{v}$$

en:

$$\Phi_F(y) = 1 + 0.1768y - 0.0033y^2 + 0.0005y^3 - \dots \quad (113)$$

De coëfficiënten van $\Phi_F(y)$ zijn dezelfde als van $\Phi_E(y)$ alleen de teekens zijn nu afwisselend positief en negatief.

2. Voor de soortelijke warmte bij constant volume vindt men eveneens voor hooge temperatuur of kleine dichtheid:

$$c_v = \frac{3}{2}R [\Phi_F(y) - \frac{3}{2}y \Phi'_F(y)] \quad (114)$$

waarbij y en $\Phi_F(y)$ dezelfde beteekenis als boven hebben. Men ziet hieruit gemakkelijk in, dat nu c_v monotoon met de temperatuur afneemt.

3. Voor lage temperatuur of groote dichtheid kunnen wij de methode van § 4 niet meer gebruiken. Fermi ¹⁾ heeft hiervoor een andere benaderingsmethode aangegeven. Hij vindt dan resp. voor den druk, de totale energie en de soortelijke warmte:

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{2^{\frac{1}{2}}v} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{m} \left(\frac{N}{v} \right)^{\frac{5}{3}} + \frac{2^{\frac{1}{2}}\pi^{\frac{2}{3}}}{3^{\frac{2}{3}}} \cdot \frac{mk^2T^2}{h^2} \left(\frac{N}{v} \right)^{\frac{4}{3}} + \dots \\ E &= \frac{3}{4^{\frac{3}{2}}v} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{m} \left(\frac{N}{v} \right)^{\frac{5}{3}} + \frac{2^{\frac{1}{2}}\pi^{\frac{2}{3}}}{3^{\frac{2}{3}}} \cdot \frac{mk^2T^2}{h^2} \left(\frac{N}{v} \right)^{-\frac{2}{3}} + \dots \quad (115) \\ c_v &= \frac{2^{\frac{1}{2}}\pi^{\frac{2}{3}}}{3^{\frac{2}{3}}} \cdot \frac{mk^2T}{h^2} \cdot \left(\frac{N}{v} \right)^{-\frac{5}{3}} + \dots \end{aligned}$$

Men ziet, dat de Fermi-Dirac-statistiek een nulpuntsdruk en nulpuntsenergie ten gevolge heeft, hetgeen ook direct uit de grondgedachte (zie § 1) begrijpelijk is.

§ 8. De interpretatie van de speciale keuze van $G(n_1, n_2, \dots)$

L. Beschouwen wij eerst het geval der *straling*. Zooals wel bekend is, geeft de boven terloops gebruikte uitdrukking van gas van lichtquanta, slechts één kant

¹⁾ Verg. E. Fermi, ZS. f. Phys. **36**, p. 910, 1926.

van de zaak, één wijze van beschrijving weer. Wij moeten onderscheiden de *undulatorische* opvatting van het licht en de vooral door Einstein op den voorgrond gebrachte *corpusculaire* opvatting. Op de algemeene tegenstelling van deze beide theorieën, zullen wij hier niet ingaan; wij zullen slechts nagaan, wat de verschillende symbolen ε_i en n_i en de verschillende keuzen van $G(n_1, n_2 \dots)$ in de beide opvattingen beteekenen.

L_u . Bij de *undulatorische theorie* van het licht kunnen wij den trillingstoestand van de aether in de stralingsruimte steeds opvatten als de superpositie van de (*electromagnetische*) *eigen*trillingen van deze ruimte. Zij de frequentie van deze eigentrillingen $\nu_1, \nu_2 \dots$. Evenals harmonische oscillatoren, onderstellen wij nu deze eigentrillingen gequantiseerd. Het symbool ε_i beteekent dan de minimum energie, waarmee de i^{de} eigentrilling kan trillen ($\varepsilon_i = h\nu_i$); $n_i \varepsilon_i$ beteekent dus de energie van den n_i^{den} quantatoestand van de i^{de} eigentrilling. Wij kunnen ook zeggen, dat het aanwezig zijn van een lichtquantum op een bepaald energie-niveau ε_i niets anders wil zeggen, dan dat de i^{de} eigentrilling met één energiequantum trilt; zijn er n_i lichtquanta met de energie ε_i , dan beteekent het, dat de i^{de} eigentrilling n_i -voudig aangeslagen, d.w.z. met n_i energiequanta $\varepsilon_i = h\nu_i$ trilt.

Het is nu duidelijk, dat een toestand met de energie $E = \sum_i n_i \varepsilon_i$ overeenkomt met één bepaalden *electromagnetischen trillingstoestand* van den aether in de stralingsruimte, n.l. waarbij de 1ste eigentrilling met n_1 energiequanta trilt, de 2de met n_2 enz. Deze toestand

kan dus *slechts op één wijze worden gerealiseerd*. De keuze $G(n_1, n_2 \dots) = 1$ is dus begrijpelijk. Dat hierbij ook de juiste stralingswet wordt verkregen, pleit dus voor de undulatorische opvatting van den toestand in de stralingsruimte. Het is ook duidelijk, dat bij deze opvatting een *ensemble* van lichtquanta of *ensemble* van eigentrillingen heel iets anders is als een „gas” van eigentrillingen.

De keuze van Fermi-Dirac zou nu beteekenen, dat elke eigentrilling *slechts* met één energiequantum kan trillen. Zooals uit het resultaat blijkt, moet dit onjuist zijn, wat wijst op het exacte lineair zijn van de golfvergelijking.

De uitdrukking (A) voor de energieniveaux ϵ_i leidt men als volgt af. Veronderstel de stralingsruimte zij een kubus met de ribbe van de lengte l . De eigenfuncties van de golfvergelijking:

$$\Delta\varphi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} = 0 \quad (116)$$

waarin φ hetzij de elektrische, hetzij de magnetische vector voorstelt, hebben dan den vorm:

$$\varphi = \sin \frac{\alpha\pi}{l} \sin \frac{\beta\pi}{l} \sin \frac{\gamma\pi}{l} \sin 2\pi\nu_{\alpha,\beta,\gamma}(t + \delta) \quad (117)$$

waarbij α, β, γ geheele getallen, $\nu_{\alpha,\beta,\gamma}$ de frequentie en δ een phasefactor is. Invullen geeft voor de frequentie:

$$\nu_{\alpha,\beta,\gamma} = \frac{c}{2l} \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2} = \frac{c}{2l} R \quad (118)$$

Wij ordenen nu de energie $h\nu_{\alpha,\beta,\gamma}$ naar het aantal roosterpunten (α, β, γ) in het boloctant met straal R . Verder moeten wij dan nog dit aantal met een „polari-

satiefactor" twee vermenigvuldigen. Wat dit laatste precies beteekent, is nog niet goed opgehelderd. Daar voor groote R het aantal roosterpunten eenvoudig gelijk aan het volume $\frac{\pi}{6}R^3$ van het boloctant is, volgt dus:

$$\varepsilon_s = \frac{hc}{2l} \left(\frac{3}{\pi} s \right)^{\frac{1}{3}} = hc s^{\frac{1}{3}} \left(\frac{8\pi v}{3} \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (A)$$

L_c . Bij de *corpusculaire* opvatting van het licht beteekenen $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \dots$ de verschillende, gequantiseerde translatie-energieën van de lichtquanta; n_i is dan het aantal lichtquanta met de energie ε_i .

Het is nu duidelijk, dat vanwege de onmogelijkheid van onderscheiding der n_i lichtquanta, enkel de keuze van Boltzmann begrijpelijk wordt. Dit leidt tot de wet van Wien, kan dus niet juist zijn en pleit dus *tegen* de corpusculaire opvatting.

De Einstein-Bose- en ook de Fermi-Dirac-statistiek zou wijzen op een onbegrepen wisselwerking tusschen de lichtquanta, een wisselwerking die in de *energie* in het geheel niet tot uitdrukking komt.

Om bij de corpusculaire opvatting tot de formule (A) te komen voor de energieniveaux, moeten wij op de beweging der lichtquanta de bekende quantiseeringsvoorschriften van Bohr en Sommerfeld toepassen.

Daar de impuls van een lichtquant gelijk $\frac{h\nu}{c}$ is, volgt

dus:

$$\left. \begin{aligned} \frac{h\nu}{c} \cos \alpha_1 &= \frac{\alpha h}{2l} \\ \frac{h\nu}{c} \cos \alpha_2 &= \frac{\beta h}{2l} \\ \frac{h\nu}{c} \cos \alpha_3 &= \frac{\gamma h}{2l} \end{aligned} \right\} (119)$$

als $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ de hoeken zijn, die de voortschrijdingsrichting van het lichtquantum met de assen maakt, en α, β, γ weer geheele getallen zijn. Door quadrateeren optellen, volgt dan weer:

$$\nu_{\alpha, \beta, \gamma} = \frac{2l}{c} \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}$$

d. i. formule (118).

M. Beschouwen wij nu het geval van het *ideale gas*. Door de opmerkingen van Einstein ¹⁾ en de hierbij aansluitende onderzoeken van De Broglie, Schrödinger en Klein ²⁾ is gebleken, dat men ook bij de materie de *corpusculaire* en *undulatorische* opvatting moet onderscheiden.

M_c. Bij de *corpusculaire* interpretatie beteekenen $\epsilon_1, \epsilon_2 \dots$ natuurlijk weer de mogelijke translatie-energieën van een molecuul; n_i is weer het aantal moleculen met de energie ϵ_i . Precies als bij de hypo-

¹⁾ A. Einstein, Ann. d. Ph. **17**, 132, 1905 en Berl. Ber. I. c.

²⁾ L. de Broglie, Ann. de Physique, **3**, 22, 1925, Thèse, Paris 1925. E. Schrödinger, Ann. der Phys. **79**, 361, 489 en 734; **80**, 437; **81**, 109, 1926. Naturw. **14**, 664, 1926. Al deze artikelen zijn samen verschenen onder den titel „Abhandlungen zur Wellenmechanik“ (Leipzig, 1926).

Voor een overzicht zie nog E. Schrödinger, Phys. Rev. **28**, 1049, 1926. O. Klein, ZS. f. Phys. **37**, 895, 1926; **41**, 407, 1927.

these der lichtquanta, is ook nu de Boltzmann-statistiek te verkiezen boven de beide andere, die weer zouden wijzen op een onbegrepen wisselwerking tusschen de moleculen, die in de energie niet wordt uitgedrukt.

De uitdrukking (B) voor de energieniveaux leidt men als volgt af. De quantavorwaarden voor de beweging van een molecuul zijn:

$$2lp_x = \alpha h \quad 2lp_y = \beta h \quad 2lp_z = \gamma h \quad (120)$$

als p_x, p_y, p_z de impulscomponenten en α, β, γ geheele getallen zijn. Voor de kinetische energie volgt dus:

$$\varepsilon_{\alpha, \beta, \gamma} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{h^2}{8m\ell^2} (\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2) \quad (121)$$

Hieruit volgt dan (B) net zooals (A) uit formule (118). Een „polarisatiefactor” 2 is nu *niet noodig*.

M. Bij de *undulatorische* interpretatie moeten wij *twee* opvattingen onderscheiden. De oorspronkelijke gedachte van Einstein en De Broglie was, dat, evenals bij het geval van de straling, een molecuul, overeen zou komen met een bepaalde golfbeweging in de gewone drie-dimensionale ruimte. Natuurlijk zouden dit geen electromagnetische trillingen zijn, maar trillingen van een nieuwe veldgrootheid. Wij zullen dit de interpretatie in den *aether van De Broglie* noemen; deze is dan dus in de gewone ruimte uitgebreid te denken. Later is vooral door het werk van Schrödinger gebleken, dat men de undulatorische theorie van de materie in zekeren zin meer symbolisch moet opvatten. Een bepaalde bewegingstoestand van een molecuul van r vrijheidsgraden komt niet overeen met een golfbeweging in de gewone driedimensionale ruimte, maar met een bepaalden trillingstoestand van een r -dimensionale

aether. Wij zullen dit den aether van het molecuul of μ -aether noemen. In het geval van het ideale gas ($r = 3$) valt natuurlijk de μ -aether met den aether van De Broglie samen.

Bij deze *interpretatie in den μ -aether* ¹⁾ moeten wij nu juist zooals bij de lichtstraling, den trillingstoestand van het geheele gas weer opvatten als de superpositie van een aantal eigentrillingen, die weer net als harmonische oscillatoren zijn gequantiseerd. Het symbool ε_i beteekent dan weer de minimum energie, waarmee de i^{de} eigentrilling kan trillen; $n_i \varepsilon_i$ is dan de energie van de i^{de} eigentrilling in den n_i^{den} quantatoestand. Zijn er dus n_i moleculen met de translatieenergie ε_i , dan beteekent dit niets anders, dan dat de i^{de} eigentrilling n_i -voudig is aangeslagen, met n_i energiequanta trilt.

Evenals bij het geval van het licht, komt nu dus een toestand met de energie $E = \sum_i n_i \varepsilon_i$ overeen met *één* bepaalden trillingstoestand van den μ -aether. De keuze $G(n_1, n_2 \dots) = 1$ wordt dus nu begrijpelijk. De keuze van Fermi en Dirac zou weer beteekenen, dat elke eigentrilling *slechts met één energiequantum* kan trillen. Daar wij nu niet, zooals bij de lichtstraling het goede, resultaat zeker weten, is dit natuurlijk niet uitgesloten. Het zou kunnen wijzen op een mogelijk niet lineair zijn van de golfvergelijking in verdere benadering.

De energiewaarden ε_i (formule B) moet men nu vol-

¹⁾ Verg. E. Schrödinger Phys. ZS. **27**, 95, 1926; in de daarop volgende artikelen in de Ann. d. Phys. (zie noot 2 p. 27) heeft Schrödinger dezen interpretatie opgegeven voor de interpretatie in den Γ -aether zie § 9).

gens Schrödinger afleiden door de eigenwaarden te zoeken van de trillingsvergelijking: ¹⁾

$$\Delta\varphi + \frac{8\pi^2m}{h^2} \varepsilon\varphi = 0 \quad (122)$$

Is het vat weer een kubus met de ribbe l , dan hebben de eigenfuncties den vorm: ²⁾

$$\varphi = \sin \frac{a\pi}{l} x \sin \frac{b\pi}{l} y \sin \frac{c\pi}{l} z \quad (123)$$

waarbij a, b, c , geheele getallen zijn. Door invullen volgt:

$$\varepsilon_{a,b,c} = \frac{h^2}{8m^2} (a^2 + b^2 + c^2)$$

d. i. formule (121).

§ 9. De interpretatie in den Γ -aether

Bij de interpretatie in den μ -aether is de behandeling van een mengsel van ideale gassen, of van een niet

¹⁾ Voor het algemeene voorschrift voor de constructie der trillingsvergelijking zie § 9.

²⁾ Hierbij is als randvoorwaarde genomen $\varphi = 0$ aan de wanden van het vat. Dit drukt de *ondoordringbaarheid* van den wand uit. Door D. Iwanenko en L. Landau (ZS. f. Phys. **42**, 562, 1927) is hiertegen bezwaar gemaakt; zij achten beter het te vervangen door $\frac{\partial\varphi}{\partial n} = 0$ aan den wand. Zooals Prof. Ehrenfest opmerkte, kan men echter de voorwaarde $\varphi = 0$ afleiden, door eerst den wand te vervangen door een zeer stijle toename van de potentiaal van nul tot een bepaalde *eindige* waarde V_0 , die dan verder buiten het vat constant blijft. De eigenfuncties van de algemeene Schrödinger-vergelijking:

$$\Delta\varphi + \frac{8\pi^2m}{h^2} (\varepsilon - V) \varphi = 0$$

waarbij $V = 0$ is binnen het vat en $V = V_0$ buiten het vat, zijn nu elementair te bepalen en men ziet dat steeds $\varphi \rightarrow 0$ aan den wand van het vat, indien men V_0 steeds grooter neemt.

Voor de afleiding van formule (B) doet het er niet toe, welke randvoorwaarde men neemt.

ideaal gas *onmogelijk*. Men ziet dit b.v. aan het optreden van slechts één enkelen factor m in de trillingsvergelijking (122). Door deze en analoge moeilijkheden bij het meerlichamen-probleem, indien de verschillende lichamen niet dezelfde massa hebben en krachten op elkaar uitoefenen, hebben Schrödinger, Heisenberg, Dirac e.a. later steeds trillingsvergelijkingen beschouwd in ruimten met evenveel dimensies als het *totale* aantal vrijheidsgraden van het systeem bedraagt. Wij zullen dit in het kort de *interpretatie in den Γ -aether* noemen. Voor het ideale gas met N moleculen is deze aether dus in een 3 N -dimensionale ruimte uitgebreid te denken. Een bepaalde toestand van het heele gas komt dus overeen met een of meerdere golfbewegingen in dezen Γ -aether. Gezien het toch al symbolisch karakter der interpretatie in den μ -aether, moet men dit voorloopig wel als de meest consequente uitdrukking beschouwen van de undulatorische eigenschappen der materie.

Het algemeene voorschrift, dat Schrödinger geeft voor de constructie van de trillingsvergelijking in den Γ -aether is als volgt. Bepaal eerst *uit de gegeven modelvoorstelling* de klassieke niet relativistische uitdrukking ¹⁾ voor de Hamilton-functie van het geheele systeem. Is deze $H(q_r, \dot{p}_r, t)$ waarbij $r = 1, 2 \dots n$ dan is de golfvergelijking:

$$\left[H\left(q_r, \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_r}, t\right) + \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \right] \psi(q_r, t) = 0 \quad (124)$$

In het geval dat H onafhankelijk van den tijd is, vindt men hieruit direct de trillingsvergelijking (die

¹⁾ De relativistische formulering der quantamechanica en -electrodynamica is nog niet bekend. Verg. ook noot 1 p. 88.

onafhankelijk van den tijd is) door de substitutie:

$$\psi = \varphi e^{-\frac{2\pi i}{h} Et} \quad (125)$$

waarin E de totale energie is. Dit geeft:

$$\left[H \left(q_r, \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_r} \right) - E \right] \varphi(q_r) = 0 \quad (126)$$

Bij één geheel vrij atoom van de massa m volgt zoo (122).

Voor het geheele gas volgt zoo voor de trillingsvergelijking in den Γ -aether.

$$\Delta_1 \Phi + \Delta_2 \Phi + \dots + \Delta_N \Phi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \Phi = 0 \quad (127)$$

waarbij:

$$\Delta_k = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \quad (128)$$

Voor wij op de discussie van deze trillingsvergelijking voor het geheele gas nader ingaan, moeten wij eerst iets zeggen over de onderzoekingen van Heisenberg, Dirac, Wigner e.a. ¹⁾ betreffende de algemeene eigenschappen van systemen, die, zooals bij het ideale gas, bestaan uit een aantal *volkomen gelijke* deelsystemen.

Volgens de quantamechanica leveren de *eigenwaarden* van de algemeene trillingsvergelijking (126) de verschillende energietoestanden, waarin het systeem kan verkeerem. Onder een eigenwaarde van de vergelijking (126) verstaat men een dusdanige waarde van den parameter E , waarbij de vergelijking bij de randvoorwaarden door de natuur van het probleem gesteld, een over-

¹⁾ W. Heisenberg, *ZS. f. Phys.* **38**, 411; **39**, 499, 1926; P. A. M. Dirac *Proc. Roy. Soc.* **112**, 661, 1926 (vooral § 3); E. Wigner, *ZS. f. Phys.* **40**, 492 en 883, 1927. Verg. ook A. Unsöld, *Ann. d. Phys.* **82**, 355, 1927.

al eindige en reguliere oplossing bezit. Deze oplossing noemt men dan de *eigenfunctie*. De verschillende eigenwaarden E_α kunnen een discreet of ook een continu niveauschema vormen. In het algemeen hoort verder bij elke eigenwaarde slechts één eigenfunctie; het systeem is dan z.g. *niet ontaard*. Maar ook het tegendeel kan voorkomen; het systeem is dan *ontaard* en het aantal, *lineair onafhankelijke eigenfuncties*, dat bij één eigenwaarde behoort, geeft dan *den graad* van ontaarding hiervan aan.

Men kan nu gemakkelijk inzien, dat bij een systeem, dat uit *twee* volkomen gelijke deelsystemen bestaat, die *niet* met elkaar zijn gekoppeld, elke eigenwaarde tweevoudig ontaard is. Immers de trillingsvergelijking:

$$\left[H\left(q_r^a, \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_r^a}\right) + H\left(q_r^b, \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_r^b}\right) - E \right] \Phi = 0 \quad (129)$$

is nu separeerbaar en men ziet, dat bij één eigenwaarde, b.v. $E = \varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta$ *twee*, lineair onafhankelijke eigenfuncties behooren, n.l. $\varphi_\alpha(q_r^a) \varphi_\beta(q_r^b)$ en $\varphi_\alpha(q_r^b) \varphi_\beta(q_r^a)$. Koppelt men nu de beide deelsystemen, en is deze koppeling *symmetrisch in de beide deelsystemen*, dan zal elke eigenwaarde in tweeën worden gesplitst. Wij krijgen dus twee termsystemen en Heisenberg toont aan, dat bij het eene termsysteem eigenfuncties behooren, welke in de beide deelsystemen *symmetrisch* zijn en bij het andere eigenfuncties, die hierin *antisymmetrisch* zijn. In de eerste (of beter nulde) benadering zijn deze eigenfuncties gegeven door:

$$\Phi^{sym.} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_\alpha^a \varphi_\beta^b + \varphi_\alpha^b \varphi_\beta^a) \quad (130)$$

$$\Phi^{antis.} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_\alpha^a \varphi_\beta^b - \varphi_\alpha^b \varphi_\beta^a) \quad (131)$$

Tusschen deze beide termsystemen zijn nu geen overgangen mogelijk; ze combineeren, zooals men zegt niet met elkaar. Dit volgt direct uit de uitdrukking, die de quantamechanica geeft voor de overgangswaarschijnlijkheid. Voor een term met een symmetrische eigenfunctie naar een term met een antisymmetrische is de overgangswaarschijnlijkheid:

$$I = \int f \Phi^{\text{sym.}} \Phi^{\text{antis.}} d\tau \quad (132)$$

waarin f een in de q_r^a en q_r^b symmetrische functie is en geïntegreerd wordt over alle coördinaten. I kan niet veranderen, wanneer men de systemen verwisselt, vanwege Φ^{antis} ziet men echter dat dan het teeken van I omdraait en dus moet $I = 0$ zijn. Elk van de termsystemen vormt een z.g. afgesloten systeem; is het stelsel in één van de termsystemen, dan zal het ook steeds hierin blijven. Heisenberg maakt nu nog de fundamenteele veronderstelling, dat, tenminste wanneer de deelsystemen electronen zijn met een magnetisch moment, enkel de antisymmetrische eigenfuncties in de natuur worden gerealiseerd. Daar $\Phi^{\text{antis}} = 0$ wordt als $\alpha = \beta$, dus als de beide deelsystemen in denzelfden quantatoestand zijn, is deze hypothese te beschouwen als de uitbreiding en de algemeene formulering van den verbodregel van Pauli. De physische beteekenis van deze veronderstelling ligt nog geheel in het duister ¹⁾.

¹⁾ P. Ehrenfest (Nature Febr. 1927) heeft de keuze van de antisymmetrische eigenfunctie in verband trachten te brengen met de ondoordringbaarheidseigenschap der materie. Hoewel, zooals hij later opmerkte (Nature, Maart 1927), de verbodregel van Pauli niet een noodzakelijk gevolg is van den ondoordringbaarheidseis ($\varphi = 0$ op de hypervlakken $(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 = 0$ blijft het toch zeer opmerkelijk, dat $\Phi^{\text{antis}} = 0$ is, indien $x_i = x_j$, $y_i = y_j$, $z_i = z_j$. Men kan dus

Deze beschouwingen vormen den grondslag voor de theorie van het Heliumspectrum volgens Heisenberg. De uitbreiding ervan voor N identieke deelsystemen is door Wigner ¹⁾ gegeven. Men ziet weer gemakkelijk in, dat *zonder* koppeling elke eigenwaarde maximaal $N!$ -voudig ontaard is. Bij een in *alle* deelsystemen symmetrische wisselwerking krijgt men nu volgens Wigner $\Omega(N)$ termsystemen, welke niet met elkaar combineeren. Hierbij is $\Omega(N)$ de z.g. *partitio numerorum* van N ²⁾. Vele van deze termsystemen zijn nog ontaard en den graad van ontaarding geeft Wigner ook aan. *Slechts twee* termsystemen zijn *niet* ontaard; bij de een hoort een in *alle* deelsystemen *symmetrische* eigenfunctie, bij de andere een hierin *antisymmetrische*. In eerste benadering worden ze gegeven door:

$$\Phi_{sym.} = \sum \varphi_{\alpha_1}(q_{p_1}) \varphi_{\alpha_2}(q_{p_2}) \dots \varphi_{\alpha_N}(q_{p_N}) \quad (133)$$

$$\Phi_{antis} = \begin{vmatrix} \varphi_{\alpha_1}(q_1) & \dots & \varphi_{\alpha_1}(q_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_{\alpha_N}(q_1) & \dots & \varphi_{\alpha_N}(q_N) \end{vmatrix} \quad (134)$$

Hierbij hebben de indices bij de q betrekking op de verschillende deelsystemen; er is dus steeds voor elk systeem maar één coördinaat q geschreven; $\alpha_1 \dots \alpha_N$ zijn de quantagetallen der deelsystemen; voor elk systeem is dus overeenkomstig slechts een quantumgetal

zeggen, dat omgekeerd uit den verbodregel van Pauli de ondoordringbaarheid van de materie volgt.

¹⁾ Verg. vooral E. Wigner, ZS. f. Phys. **40**, 883, 1927.

²⁾ Hieronder verstaat men het aantal wijzen, waarop het getal N als som van gelijk blijvende of toenemende geheele getallen geschreven kan worden. Dus b.v. $\Omega(4) = 5$, want $4 = 1 + 1 + 1 + 1 = 1 + 1 + 2 = 1 + 3 = 2 + 2 = 4$; evenzoo $\Omega(5) = 7$, $\Omega(6) = 11$ enz.

geschreven. Bij (133) beteekenen $p_1 \dots p_N$ een permutatie van de getallen $1 \dots N$, en gesommeerd moet hier worden over *alle* permutaties.

Beschouwen wij nu weer het ideale gas, uit N -moleculen bestaande, waarvan de trillingsvergelijking in den Γ -aether door (127) is gegeven ¹⁾. Zooals in het algemeene geval is de vergelijking weer separeerbaar, d. w. z. elke eigenwaarde E_α is gelijk aan *de som* van N eigenwaarden $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ van een enkel molecuul en elke eigenfunctie Φ_α is gelijk aan *het product* van N eigenfuncties $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ van een enkel molecuul. Dus:

$$E_\alpha = \varepsilon_{k_1} + \varepsilon_{k_2} + \dots + \varepsilon_{k_N} = \sum_s n_s \varepsilon_s \quad (135)$$

wanneer n_s het aantal van de k is, die dezelfde geheele waarde s hebben, zoodat dus $\sum_s n_s = N$; en:

$$\begin{aligned} \Phi_\alpha(x_1 \dots z_N) &= \varphi_{k_1}(x_{p_1} y_{p_1} z_{p_1}) \varphi_{k_2}(x_{p_2} y_{p_2} z_{p_2}) \dots \varphi_{k_N}(x_{p_N} y_{p_N} z_{p_N}) \\ &= \varphi_{k_1}(p_1) \varphi_{k_2}(p_2) \dots \varphi_{k_N}(p_N) \end{aligned} \quad (136)$$

wanneer $p_1 \dots p_N$ weer een permutatie van de getallen $1 \dots N$ voorstelt en de tweede regel ter afkorting voor de eerste geschreven is; *elke* permutatie $p_1 \dots p_N$ geeft een eigenfunctie Φ_α , die bij *dezelfde* eigenwaarde E_α hoort. Men ziet dus direct in, dat zooals in het algemeene geval, elke eigenwaarde *maximaal* $N!$ -voudig ontaard is, n.l. wanneer *alle* $n_s = 1$ zijn. In het algemeen kan men voor den graad van ontaarding G schrijven:

$$G = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \quad (137)$$

a. Veronderstellen wij nu met Heisenberg, dat enkel

¹⁾ Verg. P. Ehrenfest en G. E. Uhlenbeck, ZS. f. Phys. **41**, 24, 1927.

de antisymmetrische combinatie van producten (136) gerealiseerd wordt:

$$\Phi^{antis.} (x_1 \dots z_N) = \begin{vmatrix} \varphi_{k_1}(1) & \dots & \varphi_{k_1}(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_{k_N}(1) & \dots & \varphi_{k_N}(N) \end{vmatrix} \quad (138)$$

De getallen $k_1 \dots k_N$ kunnen nu niet aan elkaar gelijk zijn, dus de getallen n_s kunnen slechts 0 of 1 zijn. Voor de toestandssom krijgt men:

$$K = \sum_{k_1} \dots \sum_{k_N} 1 \cdot e^{-\beta(\varepsilon_{k_1} \dots \varepsilon_{k_N})} = \prod_s 1 \cdot e^{-\beta n_s \varepsilon_s} \quad (139)$$

waarbij n_s dan 0 of 1 kan zijn. Men krijgt dan dus de Fermi-Dirac-statistiek¹⁾.

b. Anderzijds kan men, zooals Dirac opmerkt²⁾, ook enkel de symmetrische combinatie van producten (136) toelaten:

$$\Phi^{sym.} (x_1 \dots z_N) = \sum \varphi_{k_1}(p_1) \varphi_{k_2}(p_2) \dots \varphi_{k_N}(p_N) \quad (140)$$

waarbij weer is gesommeerd over alle permutaties $p_1 \dots p_N$. Van de getallen $k_1 \dots k_N$ kunnen nu willekeurig veel aan elkaar gelijk worden en dus kan n_s

¹⁾ Het is duidelijk dat wij in plaats van den factor één, ook wel $N!$ hadden mogen nemen. In de vrije energie ($\psi = k \log K$), dus in alle eigenschappen van het gas maakt dit geen verschil. Men ziet dus, dat het geen verschil maakt of men de hypothese van Fermi en Dirac (n_s slechts 0 of 1) toepast in de Boltzmann-statistiek of in de Bose-Einstein-statistiek. Of nog anders gezegd, men kan de Fermi-Dirac-statistiek even goed corpusculair (dus volgens de Boltzmann-statistiek) als in de μ -aether (dus volgens de Bose-Einstein-statistiek) geïnterpreteerd denken. In beide gevallen blijft de beperking $n_s = 0$ of 1 raadselachtig, hoewel het in het tweede geval wat minder onbegrijpelijk is dan in het eerste. Het is ten slotte duidelijk, dat ook enkel de Fermi-Dirac-statistiek bovengenoemde eigenschap bezit.

²⁾ Volgens Dirac (Proc. Roy. Soc. **112**, 661, 1926) zou men voor lichtquanta de symmetrische, voor materiele atomen de antisymmetrische eigenfunctie moeten nemen.

alle waarden aannemen. De toestandssom wordt weer:

$$K = \sum_{k_1} \dots \sum_{k_N} 1 \cdot e^{-\beta(\varepsilon_{k_1} + \dots + \varepsilon_{k_N})} = \sum_s \prod_s 1 \cdot e^{-\beta n_s \varepsilon_s} \quad (114)$$

en men krijgt dus de *Bose-Einstein-statistiek*.

c. Ten slotte kan men ook *al de lineair onafhankelijke oplossingen* (136) toelaten. Men ziet dan uit (137)

dat elke toestand met de energie E_α op $\frac{N!}{n_1! n_2! \dots}$ wijzen kan worden gerealiseerd, zoodat dus de *Boltzmann-statistiek* dan geldt, zooals ook direct door het opschrijven van de toestandssom volgt.

Alle drie statistieken kunnen dus in den Γ -aether worden geïnterpreteerd ¹⁾.

¹⁾ Formeel zou men nog vele andere soorten van statistieken kunnen maken, door andere oplossingen uit de $\Omega(N)$ verschillende Wigmersche combinaties van producten (136) te kiezen; de verschillende vrijheidsgraden zouden dan echter niet meer gelijk behandeld worden.

Men ziet verder, dat de resultaten van de interpretatie in de Γ -aether samenvallen met die in den μ -aether. De oorzaak hiervan is de separeerbaarheid van de trillingsvergelijking (127) in den Γ -aether. Zooals gezegd is, is bij (122) en bij (127) de relativiteitstheorie verwaarloosd. Volgens Schrödinger en Klein moet men deze trillingsvergelijkingen opvatten als de eerste benaderingen van:

$$\Delta\varphi + \left(\frac{2\pi}{hc}\right)^2 (w^2 - m^2c^4) \varphi = 0 \quad (122a)$$

als $w = \varepsilon + mc^2$ is, resp. van:

$$\Delta_1\Phi + \dots + \Delta_N\Phi + \left(\frac{2\pi}{hc}\right)^2 (W^2 - m^2c^4) \Phi = 0 \quad (127a)$$

als $W = E + mc^2$ is.

Bij deze wijze van het in rekening brengen der relativiteitstheorie krijgt men echter de volgende *moeilijkheid*. Vergelijking (127a) *voldoet niet meer aan den eisch*, dat een eigenwaarde W_α gelijk is aan de som van N eigenwaarden w_1, w_2, \dots van (122a), en een eigenfunctie Φ_α gelijk is aan het product van N eigenfuncties $\varphi_1, \varphi_2, \dots$. De interpretatie in de μ -aether komt dus nu *in conflict* met de interpretatie in den Γ -aether. En omdat b.v. voor waterstof bij 300° : $mc^2 = 15 \times 10^{-4}$; $\varepsilon = 6.3 \times 10^{-14}$; $E = 17 \times 10^{-8}$ ziet men dat zij ook *niet in eerste benadering* dezelfde resultaten geven.

§ 10. De uitbreiding op andere gevallen

Zooals reeds herhaaldelijk werd opgemerkt, bestaan er geen directe *experimenteële* redenen, waardoor bij een ideaal gas aan een der drie statistieken de voorkeur zou moeten worden gegeven. Voor het gas van lichtquanta is dit anders; de stralingswet van Planck, welke zoo goed experimenteel is bevestigd, dwingt ons bij de straling de Bose-Einstein-statistiek te aanvaarden. Of men dan hierbij de zoo natuurlijke interpretatie als gequantiseerde electromagnetische eigentrillingen van den aether in de (driedimensionale) stralingsruimte zal moeten verlaten, om dan hiervoor in de plaats steeds te denken aan de symmetrische eigenfunctie in een aether van aftelbaar oneindig veel dimensies, is bij de laatste ontwikkeling van de quantum-electrodynamica zeer onzeker geworden ¹⁾.

Voor roteerende electronen (mechanisch noment $\frac{h}{2\pi}$ magnetisch moment $\frac{h}{2\pi} \frac{e}{mc}$), heeft men een zeer sterk, hoewel eenigszins indirect, experimenteel argument voor de keuze van de antisymmetrische eigenfunctie, dus voor de Fermi-Dirac-statistiek, in de zoo goed met de ervaring overeenkomende theorie van het Helium-spectrum van Heisenberg. Het is duidelijk, dat men

¹⁾ Tot voor zeer kort zou men voor lichtquanta aan de interpretatie in den driedimensionalen electromagnetischen aether nietgetwijfeld hebben. De bekende uitbreiding van de Schrödinger-vergelijking, indien een uitwendig electricch en magnetisch veld aanwezig zijn, wees hier ook op. Dirac (Proc. Roy. Soc. **114**, 243; **115**, 1927) heeft echter een veel belovend begin gemaakt met een consequente quanta-electrodynamica, waarbij de Bose-Einstein-statistiek steeds beteekent de keuze van de symmetrische eigenfunctie.

niet moet denken, dat de sterke wisselwerkingskracht tusschen de beide electronen in het Helium de oorzaak is voor het alleen aanwezig zijn van de antisymmetrische eigenfunctie; immers ook bij de hoog aangeslagen toestanden van het Helium, waarbij dus de electronen zeer ver van elkaar verwijderd zijn, blijft de antisymmetrische eigenfunctie *even streng* gelden. Voor een ideaal gas van magnetische electronen moeten wij dus de Fermi-Dirac-statistiek verwachten.

Qualitatief kan men direct zien, wat dit voor gevolgen heeft. Evenals bij het Heliumatoom de keuze van de antisymmetrische eigenfunctie ten gevolge heeft, dat de grondtoestand *geen magnetisch moment* heeft (de electronen moeten volgens den verbodregel van Pauli in tegengestelde richting roteeren en de baanbeweging geeft geen magnetisch moment), evenzoo zal het ideale gas van magnetische electronen *veel zwakker paramagnetisch* zijn, dan bij toepassing van de theorie van Langevin, dus van de Boltzmann-statistiek, te verwachten zou zijn. De oorzaak is weer het elkaar verdringen van de verschillende quantatoestanden, waardoor in een uitwendig magnetisch veld de magnetische momenten der electronen, die dezelfde translatiesnelheid hebben, niet aan elkaar parallel kunnen zijn en elkaar zoo geheel of gedeeltelijk opheffen. Door Pauli ¹⁾, die dit het eerst heeft opgemerkt, is het in verband gebracht met het feit, dat *vele metalen diamagnetisch of zwak paramagnetisch zijn*, terwijl men deze volgens de theorie van Langevin en bij de onderstelling van vrije geleidingselectronen sterk paramagnetisch zou moeten

¹⁾ W. Pauli, ZS. f. Phys. **41**, 81, 1927.

verwachten, indien men het vrije electron een magnetisch moment toeschrijft ¹⁾. Bij de verdere doorvoering, gebruikt Pauli de corpusculaire interpretatie of de interpretatie in den μ -aether. Analoog aan (73) krijgt hij dan bij een ideaal gas met magnetische moleculen in een uitwendig magnetisch veld van de sterkte H , voor het aantal moleculen die een bepaalde translatie-energie en bovendien een bepaalde instelling in het magnetisch veld hebben:

$$\bar{n}_{sm} = \frac{1}{\alpha e^{\beta(\epsilon_s + \epsilon_m)} + 1} \quad (142)$$

Hierbij is m het magnetisch quantumgetal; is dus het totale impulsmoment van een molecuul j , dan is $-j < m < +j$ (bij een electron is $j = \frac{1}{2}$ dus $m = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$); ϵ_m is de instellingsenergie van het molecuul in het magneetveld en dus:

$$\epsilon_m = -mg \mu_o H \quad (143)$$

als $\mu_o = \frac{eh}{4\pi mc}$ en g de factor van Landé is (voor een electron is $g = 2$); ϵ_s ten slotte, heeft dezelfde beteekenis als in formule (B). De constanten α en β moeten weer worden bepaald uit

$$\begin{aligned} N &= \sum_s \sum_{m=-j}^{+j} \bar{n}_{sm} \\ E &= \sum_s \sum_{m=-j}^{+j} (\epsilon_s + \epsilon_m) \bar{n}_{sm} \end{aligned} \quad (144)$$

¹⁾ Zoals bekend is, geeft de translatiebeweging der vrije electronen noch para- noch diamagnetisme; verg. b.v. J. van Leeuwen, Dissertatie, Leiden.

Stelt men nog:

$$N_m = \sum_s \bar{n}_{sm}$$

dan volgt voor het totale magnetisch moment M van het gas:

$$MH = - \sum_{m=-j}^{+j} N_m \varepsilon_m \quad (145)$$

Voor de nadere discussie van deze formules moeten wij naar het artikel van Pauli verwijzen. Hij vindt voor alkalimetalen een susceptibiliteit van de goede, grootteorde, en toont ook aan, dat men evenals een nulpuntsdruk en een nulpuntsenergie (verg. 115), nu ook een nulpuntssusceptibiliteit te verwachten heeft, gegeven door:

$$\chi_0 = \frac{3}{10} \frac{\mu^2 N}{\varepsilon_0 v} \quad (146)$$

waarin $\mu = \sqrt{j(j+1)} g \mu_0$ en ε_0 de nulpuntsenergie voorstelt:

$$\varepsilon_0 = \frac{3}{40} \left(\frac{6 N}{\pi G v} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h}{m} \quad (147)$$

als $G = 2j + 1$.

Een *bezwaar* tegen deze behandelingswijze van Pauli is wel het gebruik van de interpretatie in den μ -aether. Het schijnt mij n.l. toe, dat nu, in tegenstelling met het geval van het ideale gas met puntvormige moleculen, de interpretatie in den μ -aether en de interpretatie in den Γ -aether *niet dezelfde resultaten* zullen geven. Quantitatief zullen echter de afwijkingen wel gering zijn, maar misschien zullen hierdoor de eenigszins paradoxe resultaten, waartoe Pauli komt door in bovenstaande

formules $H = 0$ te nemen, opgehelderd kunnen worden ¹⁾.

Voor een *werkelijk, niet ideaal gas* is het zooals reeds gezegd, geheel onzeker aan welke statistiek de voorkeur zou moeten worden gegeven. Om een mogelijkheid te hebben het empirische materiaal over de tweede viriaalcoëfficiënt ²⁾ te gebruiken, zou men b.v. nog de drie statistieken kunnen toepassen op een niet ideaal gas volgens Van der Waals. De interpretatie in den Γ -aether stelt ons daartoe zonder meer in staat. Wij hebben daartoe eerst de eigen waarden te bepalen van:

$$\Delta_1 \Phi + \dots + \Delta_N \Phi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Phi = 0 \quad (148)$$

waarin V de potentiaal der van der Waals' attractiekrachten (dus $V = \sum_i \sum_j \frac{k^2}{r_{ij}^n}$ en waarbij de randvoorwaarden zijn $\Phi = 0$ aan de wanden van het vat en $\Phi = 0$ op de $\frac{N(N-1)}{2}$ „diagonaalruimten”:

$$(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 = a^2 \quad (149)$$

als a de middellijn is van het bolvormige molecuul. Men kan dit doen door een storingsrekening, waarbij men dan als ongestoorde eigenfunctie, hetzij de antisymmetrische, hetzij de symmetrische combinatie van producten (136), hetzij alle producten (136) nemen moet. Men kan zoo de splitsing der G -voudig ont-aarde eigenwaarde (135) in de $\Omega(N)$ verschillende Wig-

¹⁾ B.v. vindt Pauli, dat als $H = 0$ is, de afwijkingen van de ideale gaswetten afhangen van het statistisch gewicht G der atomen.

²⁾ Verg. hiervoor G. P. Nijhoff, Dissertatie Leiden, 1927.

nersche termsystemen bepalen, waarbij de verandering der eigenwaarde, die bij de antisymmetrische eigenfunctie hoort, het eenvoudigst te berekenen is, omdat reeds $\Phi = 0$ op de hypervlakken $(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 = 0$.

Volgens Wigner is elk dezer $\Omega(N)$ termsystemen afgesloten en dus mag men weer enkel de eigenwaarde beschouwen, die bij de antisymmetrische eigenfunctie behoort en deze dan in de toestandssom substitueeren, waardoor men de vrije energie krijgt van een Van der Waals' gas, volgens de Fermi-Dirac-statistiek. Evenzoo kan men de eigenwaarde nemen, die bij de symmetrisch eigenfunctie hoort, of *alle* eigenwaarden nemen (na ieder dan het goede gewicht volgens Wigner gegeven te hebben) en men krijgt dan de vrije energie van een Van der Waals' gas volgens de Bose-Einstein-, resp. Boltzmann-statistiek.

Blijkens de zeer recente resultaten van Hund¹⁾, kan men echter niet verwachten op deze wijze voor een werkelijk gas de juiste toestandvergelijking te vinden. Volgens Hund blijkt n.l. uit de soortelijke warmte van waterstof, dat waarschijnlijk *bij een ideaal gas van waterstofkernen*²⁾ enkel de *symmetrische* eigenfunctie gerealiseerd wordt, dus de *Bose-Einstein-statistiek geldt*. Hiermee is misschien een nieuwe verbodregel gevonden, even algemeen en fundamenteel als die van Pauli. Empirisch is zij echter nog veel min-

¹⁾ F. Hund, ZS. f. Phys. **42**, 93, 1927.

²⁾ Analoog aan het electron, wordt hierbij ook aan de waterstofkern een impulsmoment $j = \frac{1}{2}$ toegekend.

der zeker¹⁾. Het gevolg hiervan zou zijn, dat b.v. bij Helium men nu heelemaal niets meer kan zeggen over de statistiek, welke zal gelden. De structuur van de kern zal hiervoor misschien ten slotte beslissend worden!

Beschouwen wij ten slotte nog het geval van een *mengsel van ideale gassen*²⁾.

Bij de naieve uitbreiding der algemeene verdeelingswetten (72) en (73) krijgt men zoowel in de Bose-Einstein- als in de Fermi-Dirac-statistiek) het volgende paradoxo resultaat (*het z.g. mengingsparadoxon van Einstein*). Heeft men N' moleculen van de massa m' en N'' van de massa m'' , dan zijn de gequantiseerde translatieënergieën $\epsilon'_1, \epsilon'_2, \dots$ van het eene soort moleculen verschillend van die ($\epsilon''_1, \epsilon''_2, \dots$) van het andere soort. Schrijft men nu, analoog (72) voor de gemiddelde aantallen moleculen n'_i en n''_i met de translatieënergie ϵ'_i resp. ϵ''_i de uitdrukkingen:

$$\begin{aligned} n'_i &= \frac{1}{\alpha' e^{\beta \epsilon'_i} - 1} \\ n''_i &= \frac{1}{\alpha'' e^{\beta \epsilon''_i} - 1} \end{aligned} \quad (150)$$

waarbij dan $\beta = \frac{1}{kT}$ en α', α'' bepaald moeten worden uit de *twee* nevenvoorwaarden:

$$\sum_i n'_i = N' \quad , \quad \sum_i n''_i = N'' \quad (151)$$

¹⁾ Opmerking bij de correctie: Onlangs is door Dennison aange- toond, dat bij nauwkeuriger beschouwing dit resultaat van Hund niet meer volgehouden kan worden en dat ook voor roterende water- stofkernen de Fermi-Dirac-statistiek geldt.

²⁾ Verg. P. Ehrenfest en G. E. Uhlenbeck, ZS. f. Phys. **41**, 576, 1927

Heeft men aan den anderen kant een enkel gas van N moleculen van gelijke massa m en met de translatie-energieën $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$, dan geldt:

$$n_i = \frac{1}{\alpha e^{\beta \varepsilon_i} - 1}$$

waarbij α uit de *enkele* nevenvoorwaarde:

$$\sum_i n_i = N$$

bepaald moet worden. Het paradoxon van Einstein bestaat dan hierin, dat als $N = N' + N''$ en men m' en m'' steeds meer tot m laten naderen, de eigenschappen van het mengsel (zooals de druk, de s.w. enz.) *niet naderen* tot de eigenschappen van het enkelvoudige gas, vanwege het steeds bestaan blijven van de *twee* nevenvoorwaarden (151). Dit geldt evenzoo voor de Fermi-Dirac-statistiek. Bij de Boltzmann-statistiek bestaat de paradox *niet* van wege de *bijzondere* omstandigheid dat hier α' en α'' evenredig met N' en N'' worden.

Men moet hierbij echter wel bedenken, dat de verdelingswetten (150) nu *niet* volgen uit een interpretatie in den Γ -aether, die toch den meest zekeren grondslag vormt voor een uitbreiding der resultaten (72) en (73), zoodat men ook niet direct kan zeggen of bij een goede behandeling van een mengsel er nog een mengingsparadoxon zal bestaan. De trillingsvergelijking in den aether voor het mengsel wordt:

$$\frac{1}{m_1} (\Delta_1 + \dots + \Delta_{N'}) \Phi + \frac{1}{m_2} (\Delta_{N'+1} + \dots + \Delta_{N'+N''}) \Phi + \frac{8\pi^2}{h^2} E \Phi = 0 \quad (152)$$

Men kan dit beschouwen als een iets gestoorde vergelijking (127) echter is de storing dan niet in *alle* mole-

culen symmetrisch, maar slechts in de N' moleculen van de massa m' onderling en in de N'' moleculen van de massa m'' onderling. De resultaten van Wigner kunnen dus niet zonder meer worden toegepast. Men weet dus ook niet zeker of de enkelvoudige energieniveaux, waarbij in den *ongestoorden* toestand de antisymmetrische resp. symmetrische eigenfunctie behoorden, nu ook nog afgesloten zullen blijven, d. w. z. of zij nu met de andere zullen combineeren of niet. Bestaan er nu overgangen naar andere energieniveaux, dan bestaat er ook een mengingsparadox; blijven zij daarentegen afgesloten, dan mag men ook bij het mengsel enkel die eigenfuncties beschouwen en dan zullen dus de eigenschappen van het mengsel *continu* in die van het enkelvoudige gas overgaan als m' en m'' tot m naderen. Dat bij de Boltzmann-statistiek (dus bij de keuze van *alle* oplossingen) geen mengingsparadoxon bestaat, is bij deze beschouwing geheel vanzelfsprekend.

The first part of the history is a general account of the state of the world at the beginning of the world. It is divided into three parts: the first part is a general account of the world at the beginning of the world; the second part is a general account of the world at the beginning of the world; the third part is a general account of the world at the beginning of the world.

The second part of the history is a general account of the world at the beginning of the world. It is divided into three parts: the first part is a general account of the world at the beginning of the world; the second part is a general account of the world at the beginning of the world; the third part is a general account of the world at the beginning of the world.

The third part of the history is a general account of the world at the beginning of the world. It is divided into three parts: the first part is a general account of the world at the beginning of the world; the second part is a general account of the world at the beginning of the world; the third part is a general account of the world at the beginning of the world.

STELLINGEN

I

Het door Einstein voorspelde z.g. condensatieverschijnsel der ideale gassen bij zeer lage temperaturen volgt niet uit de verdelingswet der Bose-Einstein-statistiek.

Verg. A. Einstein, Berl. Ber. 1925. p. 3.
Dissertatie, Hfdst. IV, § 6.

II

Het bestaan van het z.g. mengingsparadoxon van Einstein is bij de juiste interpretatie van een mengsel van ideale gassen nog niet aangetoond, en kan dus nog niet pleiten tegen de nieuwere statistische methoden.

Verg. Dissertatie, Hfdst. IV, § 10.

III

De door Ornstein en Kramers gegeven kinetische interpretatie der Fermi-Dirac-statistiek, berust op een *formeele* verandering van den „Stoszzahlansatz”. Even goed kan men daarom op analoge wijze de Bose-Einstein-statistiek kinetisch afleiden.

Verg. L. S. Ornstein en H. A. Kramers, Zs. f. Phys. 42, 481, 1927.
P. Jordan, Zs. f. Phys. 41, 711, 1927,

IV

De bewering VIII in § 15 van het Encyclopädie-artikel (Bd. IV, N^o. 32, 1911) van P. en T. Ehrenfest is overbodig.

V

Ten onrechte wordt vaak de eerste hoofdwet der thermo-dynamica beschouwd als een gevolg van het principe van behoud van arbeidsvermogen.

VI

Een waterstofatoom zal door een homogeen electrisch veld op den duur steeds geïoniseerd worden.

VII

De behandeling van den bouw der spectra op grond van bepaalde modelvoorstellingen en van de klassieke quanta-theorie van Bohr, zal later geheel door de strenge quanta-mechanische behandeling vervangen kunnen worden.

VIII

Met behulp van de stellingen over de voorstelling van een functie $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ door hare integralen $\int f(x) do$ over de vlakken: $\xi_1 x_1 + \xi_2 x_2 + \dots + \xi_n x_n = s$, kan men het algemeene aanvangswaarde probleem bij lineaire, hyperbolische, partieele differentiaalvergelijkingen met constante coëfficiënten terugvoeren op het probleem bij twee veranderlijken.

Verg. H. B. A. Bockwinkel, Versl. Acad. Amst. XIV, 636, 1906

G. E. Uhlenbeck, Physica 5, 423, 1925

Philomena Mader, Math. Z S. 26, 646, 1927.

IX

De afleiding van de formule over de geodetische torsie bij Eisenhart, Differential Geometry, p. 137, kan zeer vereenvoudigd worden.

X

Het bewijs van stelling 20 op blz. 25 in A. Speiser, Theorie der Gruppen endlicher Ordnung, is onvolledig.

XI

Is een contacttransformatie van de $2n$ variabelen q_i, p_i ($i = 1, 2 \dots n$) naar de $2n$ variabelen Q_i, P_i gegeven door de $2n$ vergelijkingen $G_k(q_i, p_i, Q_i, P_i) = 0$ ($k = 1, 2 \dots 2n$), dan is er steeds een functie van n nieuwe en n oude variabelen te vinden, zoo dat de andere variabelen dan als differentiaalquotienten van deze functie geschreven kunnen worden.

XII

De verklaring, die Schüler en Wolf geven van het z.g. tweede continue spectrum van waterstof, is onjuist.

Verg. H. Schüler en K. L. Wolf, Zs. f. Ph. 35, 477, 1925.

