

## Über Gasentartung und Paramagnetismus.

Von W. Pauli jr. in Hamburg.

(Eingegangen am 16. Dezember 1926.)

Die auf einer Verallgemeinerung der „Äquivalenzregel“ des Atombaus beruhende, von Fermi herrührende Quantenstatistik des einatomigen idealen Gases wird auf den Fall von Gasatomen mit Drehimpuls erweitert und auf die Magnetisierung solcher Gase angewendet. Betrachtet man die Leitungselektronen im Metall als entartetes ideales Gas — was gewiß nur als ganz provisorisch anzusehen ist, für den vorliegenden speziellen Zweck aber erlaubt sein mag —, so gelangt man auf Grund der entwickelten Statistik zu einem wenigstens qualitativen theoretischen Verständnis der Tatsache, daß trotz des Vorhandenseins des Eigenmomentes des Elektrons viele Metalle (insbesondere die Alkalimetalle) in ihrem festen Zustand keinen oder nur einen sehr schwachen und annähernd temperaturunabhängigen Paramagnetismus zeigen.

§ 1. Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Gasentartungsfrage. Von den Theorien der Gasentartung ist in letzter Zeit besonders die Einsteinsche Theorie<sup>1)</sup> viel diskutiert worden, die auf der Annahme einer weitgehenden Analogie von Molekülgas und schwarzer Strahlung (Lichtquantengas) beruht. Um diese Analogie durchzuführen, überträgt Einstein eine zuerst von Bose<sup>2)</sup> für das Verhalten der Lichtquanten vorgeschlagene statistische Annahme auf das materielle Gas. (Hier und im folgenden wird es sich stets um einatomige Gase handeln, bei denen von den mechanischen Wechselwirkungskräften zwischen den Atomen herrührende und von der freien Weglänge abhängige Effekte vernachlässigt werden.) Diese Annahme involviert eine statistische Abhängigkeit der Gasatome voneinander und läßt sich folgendermaßen formulieren: Man teile den Phasenraum eines Gasatoms in Zellen von der Größe  $h^3$ , und zwar so, daß diese Zellen in bezug auf die Lagenkoordinaten der Partikel das ganze Volumen  $V$  des Gases umfassen, also der Raum der Impulskoordinaten des Gasatoms in Zellen vom Volumen  $h^3/V$  geteilt wird. Dann soll ein mikroskopischer Zustand des Gases durch die Angabe definiert sein, wie viele Atome sich in jeder Zelle befinden, gleichgültig, welche individuellen Atome dabei im Spiele sind, und alle so definierten mikroskopischen Zustände sollen gleich wahrscheinlich sein.

Schrödinger<sup>3)</sup> hat sodann gezeigt, daß diese Statistik des idealen Gases auch in einer anderen Weise dargestellt werden kann, bei der, statt

1) A. Einstein, Berl. Ber. 1924, S. 261; 1925, S. 3.

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

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

von den Gasatomen selbst, von den Eigenschwingungen der ihnen zugeordneten de Broglieschen Wellen die Rede ist. Die zunächst etwas befremdende Bosesche Annahme über die Gleichwahrscheinlichkeit gewisser mikroskopischer Zustände des Gases wird hierbei auf die Art der Zuordnung eines Wellenfeldes zur Gesamtheit der Gasatome zurückgeführt und als besondere Annahme entbehrlich. Wir kommen hierauf in § 3 zurück, möchten aber hier bemerken, daß wir die „korpuskulare“ und die „wellenmäßige“ Darstellung der Theorie als zwei gleichberechtigte Beschreibungsweisen des statistischen Verhaltens des Gases auffassen wollen, ohne der einen vor der anderen den Vorzug zu geben.

Eine von der Einsteinschen verschiedene Theorie der Gasentartung ist kürzlich von Fermi <sup>1)</sup> aufgestellt worden. Dieser Verfasser führt eine statistische Abhängigkeit der Gasatome voneinander (bei Benutzung derselben Einteilung des Phasenraumes in Zellen wie der oben beschriebenen) durch die Annahme ein, daß Zustände, bei denen sich mehr als ein Atom in derselben Zelle befindet, nicht vorkommen können. Diese Annahme ist von Fermi in Analogie zu einer vom Verfasser zur Deutung der Komplexstruktur der Spektren und des Schalenabschlusses im periodischen System der Elemente aufgestellten Regel eingeführt worden, die besagt, daß in einem Atom niemals zwei Elektronen vorkommen können, für die alle vier Quantenzahlen, die ein Elektron (in einem äußeren Kraftfeld) charakterisieren, übereinstimmen. Gemäß der physikalischen Deutung der vierten Quantenzahl durch Goudsmit und Uhlenbeck als bedingt durch den Eigenmagnetismus des Elektrons können wir den Sinn dieser Regel in die Aussage zusammenfassen, daß in einem in der Natur realisierten Quantenzustand eines Atoms nicht zwei Elektronen vorkommen können, die (nach Aufhebung der Entartung durch ein äußeres Kraftfeld) sowohl hinsichtlich ihrer Translationsbewegung als auch hinsichtlich ihres Eigenmagnetismus kinematisch vollkommen äquivalent sind. Es möge diese Regel daher im folgenden kurz als „Äquivalenzregel“ bezeichnet werden.

Um die Frage, welcher von den beiden genannten Theorien der Gasentartung der Vorzug zu geben ist, diskutieren zu können, müssen wir die letzte Entwicklung der Anwendung der Quantenmechanik auf Systeme, die aus mehreren vollkommen gleichen Partikeln bestehen, kurz berühren. Heisenberg <sup>2)</sup> hat gezeigt, daß für solche Systeme die Quanten-

<sup>1)</sup> E. Fermi, ZS. f. Phys. **36**, 902, 1926.

<sup>2)</sup> W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926, **39**, 499, 1926.

mechanik verschiedene Lösungen zuläßt, derart, daß die Gruppen von stationären Zuständen des Atoms, die diesen verschiedenen Lösungen entsprechen, nicht miteinander kombinieren und auch auf keine Weise durch äußere Einwirkungen ineinander übergeführt werden können. Nur bei einer dieser Lösungen, für deren Auswahl Heisenberg eine bestimmte allgemeine Vorschrift angegeben hat<sup>1)</sup>, ist die „Äquivalenzregel“ erfüllt, und es kann als empirisch sicher angesehen werden, daß nur diese Lösung in der Natur realisiert ist. (Speziell beim He wird durch das Ausschließen der zweiten Lösung der Tatsache Rechnung getragen, daß das totale magnetische Moment im Normalzustand des He-Atoms verschwindet.) Es ist somit erwiesen, daß die Quantenmechanik mit der Äquivalenzregel nicht im Widerspruch steht. Andererseits fehlt für diese spezielle Auswahl aus den Lösungen der quantenmechanischen Gleichungen und damit auch für die Äquivalenzregel immer noch eine befriedigende theoretische Begründung. Ganz unabhängig von der Beantwortung dieser wichtigen Frage hat jedoch Dirac<sup>2)</sup> weiter gezeigt, daß die Anwendung der genannten Auswahlvorschrift für die quantenmechanischen Lösungen auf das ideale Gas zwangsläufig auf die Fermische Statistik führt. Betrachtet man nämlich die stationären Zustände des ganzen Gaskörpers bei Vorhandensein schwacher Koppelungskräfte zwischen den Gasatomen, so ergibt die gemäß dieser Vorschrift ausgewählte quantenmechanische Lösung zu jedem gemäß der Fermischen statistischen Abzählung zulässigen „Mikrozustand“ des idealen Gases gerade einen gequantelten Zustand des ganzen Gaskörpers und umgekehrt. Fermis statistische Grundannahme erscheint demnach auch vom Stand-

<sup>1)</sup> Hat man ein System aus  $N$  Partikeln, mit den Lagenkoordinaten  $q_1 \dots q_f$ , so wird jedem Quantenzustand des Systems nach Schrödinger eine Funktion  $\psi(q_1 \dots q_f)$  zugeordnet, die einer von ihm angegebenen Differentialgleichung genügt. Wir wollen diese (vom reinen Wellenstandpunkt aus wohl kaum verständliche) Funktion im Sinne der von Born in seiner Stoßmechanik (ZS. f. Phys. **37**, 863, 1926; **38**, 803, 1926) vertretenen Auffassung des „Gespensterfeldes“ folgendermaßen deuten: Es ist  $|\psi(q_1 \dots q_f)|^2 dq_1 \dots dq_f$  die Wahrscheinlichkeit dafür, daß im betreffenden Quantenzustand des Systems diese Koordinaten sich zugleich im betreffenden Volumenelement  $dq_1 \dots dq_f$  des Lagenraumes befinden. Die im Text erwähnte Vorschrift für die Charakterisierung der in der Natur realisierten Lösung im besonderen Falle  $N$  gleicher Partikel besagt nun, daß die zugehörige Funktion  $\psi$  das Vorzeichen ändern soll, wenn man die Koordinaten je zweier Partikeln vertauscht. Haben die Teilchen wie die Elektronen einen Eigenimpuls, so müssen zu den drei Translationskoordinaten für jede Partikel noch weitere den Rotationsfreiheitsgraden entsprechende Koordinaten hinzugefügt werden und die Vertauschung der Koordinaten je zweier Partikeln muß dann für jede Partikel alle Freiheitsgrade zugleich betreffen.

<sup>2)</sup> P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 661, 1926. In dieser Arbeit sind die erwähnten Heisenbergschen Resultate zum Teil unabhängig entwickelt.

punkt der Quantenmechanik aus als die konsequente Verallgemeinerung der „Äquivalenzregel“ beim Kernatom. Da es wohl kaum widerspruchsfrei möglich sein dürfte, bei verschiedenen materiellen Systemen die Auswahl der in der Natur realisierten quantenmechanischen Lösung aus den möglichen Lösungen nach verschiedenen Gesichtspunkten zu treffen, wollen wir hier den auch von Dirac verfochtenen Standpunkt vertreten, daß beim materiellen Gas die Fermische und nicht die Einstein-Bosesche Statistik die zutreffende ist.

Falls dies zutrifft, ist allerdings die von Einstein postulierte vollkommene Analogie zwischen dem statistischen Verhalten des materiellen Gases und des Lichtquantengases zerstört, was zunächst als ein schwerwiegendes Argument gegen die Fermische Statistik erscheint. Man muß aber andererseits bedenken, daß sich materielle Systeme (z. B. ein Kristallgitter) allgemein hinsichtlich des Vorhandenseins einer Nullpunktsenergie von der Strahlung unterscheiden, und daß gerade in diesem Punkt die Fermische Statistik zu befriedigenderen Ergebnissen führt als die Einstein-Bosesche<sup>1)</sup>. Jedenfalls scheinen zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie auch vom Standpunkt der Quantentheorie aus Unterschiede zu bestehen, die in der universellen Bestimmtheit der Geschwindigkeit  $c$  aller Lichtquanten im Gegensatz zur variablen Phasengeschwindigkeit  $c^2/v$  der Materiewellen sowie auch in dem (hiermit vielleicht zusammenhängenden) Umstand zutage treten, daß bei mehreren bewegten Materiepartikeln eine Darstellung des de Broglieschen Feldes sich (wenigstens bisher) nur im mehrdimensionalen Raume als möglich erwiesen hat, während das elektromagnetische Feld auch bei Vorhandensein vieler Lichtquanten im gewöhnlichen dreidimensionalen Raume beschrieben werden kann. Die von de Broglie entdeckten Analogien zwischen Materie und Strahlung legen es allerdings nahe, die Lichtquanten und ihr Wellenfeld als Grenzfall der Materieteilchen und ihres Wellenfeldes zu betrachten, das man erhält, wenn man bei vorgegebenem Impuls der Partikeln ihre Geschwindigkeit gegen die des Lichtes und ihre Ruhmasse gegen Null konvergieren läßt. Um diesen Grenzübergang in unserem Falle durchzuführen, müßte jedoch erst bekannt sein, wie in der Formulierung der Quantenmechanik mehrerer gleicher Partikeln der endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit der Kraftwirkungen (Retardierung der Potentiale) Rechnung zu tragen ist.

§ 2. Problemstellung. Bei dieser Sachlage scheint es angemessen, weitere physikalische Folgerungen aus der Fermischen Statistik zu ziehen.

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu auch E. Schrödinger, Berl. Ber. 1926, S. 23.

Im folgenden soll insbesondere versucht werden zu zeigen, wie auf Grund dieser Statistik die Tatsache, daß viele Metalle diamagnetisch oder nur sehr schwach paramagnetisch sind, mit dem Vorhandensein eines magnetischen Moments des Elektrons in Einklang gebracht werden kann. Hierbei sollen die Leitungselektronen in den betreffenden Metallen als ideales Gas betrachtet werden, d. h. es soll von den Kräften, die auf die Leitungselektronen wirken, abgesehen werden<sup>1)</sup>. Dies ist gewiß nur eine grobe Annäherung und wird durch ein genaueres Modell der Metalle ersetzt werden müssen; es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, daß der hier vorgeschlagene Erklärungsversuch wenigstens hinsichtlich der qualitativen Seite des Phänomens das Richtige trifft.

Um nun die Fermische Statistik auf das „Elektronengas“ anwenden zu können, muß sie zunächst auf den Fall erweitert werden, daß die Gasatome einen Drehimpuls besitzen (§ 4). Wir denken uns sodann ein äußeres Kraftfeld angelegt, das eine Richtungsquantelung der Atome in diesem Felde bewirkt. Für diesen Fall wollen wir in Analogie zum Verhalten der Elektronen im Kernatom Fermis statistische Grundannahme folgendermaßen formulieren: Zustände, bei denen sich mehr als ein Atom in derselben Zelle (des Phasenraumes der Translationsbewegung) befindet, können nur dann nicht vorkommen, wenn die Impulsachsen dieser Atome gleichgerichtet sind, d. h. wenn die Quantenzahl  $m$ , welche die Komponente des Impulses in der Richtung des äußeren Feldes festlegt, bei diesen Atomen denselben Wert hat; zwei Atome mit verschiedenen  $m$  können dagegen wohl in derselben Zelle des Translationsphasenraumes liegen.

Im Grenzfall hoher Temperaturen bzw. kleiner Dichte, wo die klassische Zustandsgleichung des Gases zutrifft und die kinetische Energie, die benachbarten, merklich oft besetzten Zellen entspricht, relativ nur wenig verschieden ist, wird sich gemäß dieser Vorstellung am gewöhnlichen Verhalten des Gases im Magnetfeld (Curisches Gesetz) praktisch nichts ändern. Im anderen Grenzfall eines stark entarteten Gases (man kann der Einfachheit halber an den absoluten Nullpunkt denken) werden dagegen die Zellen, die einer kleinen kinetischen Energie der Atome entsprechen, vielfach voll besetzt sein. Nach unserer Voraussetzung ist jedoch die volle Besetzung einer Zelle nur möglich, wenn jede mögliche Orientierung des Atoms gerade einmal vertreten ist, und hierbei verschwindet das resultierende Moment aller Atome der Zelle. Eine Magne-

<sup>1)</sup> Vgl. auch A. Einstein, Berl. Berl. l. c.

tisierung wird nur möglich sein, wenn ein Teil der Atome aus den betreffenden Zellen entfernt wird („angeregt“ wird), was aber im allgemeinen eine Erhöhung der kinetischen Energie des Gases zur Folge haben muß. Man sieht, daß in analoger Weise, wie die „Äquivalenzregel“ das notwendige Fehlen eines magnetischen Moments im Normalzustand des He-Atoms nach sich zieht, die aus dieser Regel durch Verallgemeinerung entstandene Grundannahme der Fermischen Statistik eine starke Erschwerung der Magnetisierung eines entarteten Gases, dessen Atome ein magnetisches Moment tragen, zur Folge hat. Die genauere Durchführung der Rechnung (§ 5) wird in der Tat zeigen, daß nach der hier entwickelten Theorie ein solches Gas beim absoluten Nullpunkt (im Gegensatz zu den gewohnten Vorstellungen, gemäß denen in diesem Falle Sättigung eintreten sollte) nur eine konstante Restmagnetisierung aufweisen soll, die überdies beim Elektronengas sehr gering ist.

Im folgenden § 3 soll zunächst die Fermische Statistik nach der Schrödingerschen Methode der Eigenschwingungen dargestellt und durch Schwankungsbetrachtungen ergänzt werden.

§ 3. Anwendung der Methode der Eigenschwingungen auf die Fermische Statistik. Schwankungseigenschaften des Gases. In einem der Einfachheit halber als würfelförmig vorausgesetzten Volumen  $V = l^3$  sind nur de Brogliesche Wellen mit bestimmten Wellenlängen  $\lambda$  und bestimmten Wellenrichtungen relativ zu den Würfelkanten stationär möglich, für welche sich stehende Schwingungen ausbilden können, deren Knotenflächen gerade zwischen den Würfelwänden Platz finden können. Für gegenüber  $l$  kleine Werte von  $\lambda$  ergibt sich auf diese Weise die Zahl der Eigenschwingungen, deren Wellenlänge zwischen  $\lambda$  und  $\lambda + d\lambda$  liegt, nach einer wohlbekanntem Betrachtung zu

$$Z(\lambda, \lambda + d\lambda) = V \frac{4\pi}{\lambda^2} d\left(\frac{1}{\lambda}\right). \quad (1)$$

Nach de Broglie ist nun die Wellenlänge  $\lambda$  dem Impuls  $p = mv$  des Atoms zugeordnet gemäß  $\lambda = \frac{h}{p}$ .

Führen wir noch die kinetische Energie  $E = \frac{p^2}{2m}$  des Atoms ein, so ist also gemäß (1) die Zahl der Eigenschwingungen, die einem Bereich  $E, E + dE$  dieser Energie zugeordnet ist, gegeben durch

$$Z(E, E + dE) = V \frac{4\pi}{h^3} (2mE) d(2mE)^{1/2}$$

oder

$$Z(E, E + dE) = V \frac{2\pi (2m)^{3/2}}{h^3} E^{1/2} dE. \quad (2)$$

Diese Dichte der Eigenschwingungen in der Skale der kinetischen Energie ist für das Gas charakteristisch. Die einzelnen diskreten Werte der kinetischen Energie, die den Eigenschwingungen entsprechen, mögen mit  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_s, \dots$  bezeichnet werden.

Wenn kein, ein, zwei,  $\dots, n_s, \dots$  Atome mit der Energie  $\varepsilon_s$  vorhanden sind, so sagen wir mit Schrödinger, der  $s$ -te Freiheitsgrad schwingt mit der Energie  $0, \varepsilon_s, 2\varepsilon_s, \dots, n_s\varepsilon_s, \dots$ . Ein mikroskopischer Zustand des Gases wird dann dadurch beschrieben sein, daß man die Werte aller Zahlen  $n_1, n_2, \dots, n_s, \dots$  angibt.

Offenbar muß die Summe über alle  $n_s$  stets der vorgegebenen Gesamtzahl der Atome gleich sein:

$$N = \sum_s n_s. \quad (3)$$

Weiter nimmt Schrödinger an, daß bei gegebenem Volumen  $V$  und gegebener Gesamtenergie

$$E = \sum_s n_s \varepsilon_s \quad (4)$$

alle Zahlenfolgen  $(n_1, n_2, \dots, n_s, \dots)$ , die den Bedingungen (3) und (4) genügen, gleich wahrscheinlich sind <sup>1)</sup>. Diese Annahme entspricht genau der Einstein-Boseschen Statistik, denn eine Eigenschwingung entspricht einer Boseschen Zelle des Phasenraumes, und bei Beschreibung des Gaszustandes durch bloße Angabe der Zahlen  $n_s$  ist bereits auf jede Aussage darüber, welche individuellen Atome den verschiedenen Eigenschwingungen assoziiert sind, verzichtet, und hierin ist die statistische Abhängigkeit der Gasatome voneinander enthalten.

Wenn wir nun statt der Einstein-Boseschen die Fermische Statistik zugrunde legen wollen, werden wir verlangen müssen, daß die Zahlen  $n_s$  keine anderen Werte annehmen können als 0 und 1. Denn im Falle  $n_s > 1$  wäre ja mehr als ein Atom derselben Eigenschwingung assoziiert, also würde, in der „korpuskularen“ Ausdrucksweise, mehr als ein Atom sich in derselben Zelle des Phasenraumes befinden, was nach Voraussetzung nicht stattfinden soll. Wir werden sonst aber weiter annehmen, daß alle den Bedingungen (3) und (4) genügenden Zahlenfolgen  $(n_1, n_2, \dots, n_s, \dots)$ , welche nur die Ziffern 0 und 1

<sup>1)</sup> Läßt man Zerstrahlungsprozesse der materiellen Teilchen zu, so ist im Gleichgewicht die Anzahl der Atome pro Volumeneinheit allein von der Temperatur abhängig. In diesem Falle ist die einschränkende Bedingung (3) fallen zu lassen. Führt man die folgende Überlegung mit dieser Modifikation durch, wobei natürlich die Ruhenergie  $m_0 c^2$  der Teilchen mitberücksichtigt werden muß, so erhält man leicht die von Stern, ZS. f. phys. Chem. **120**, 60, 1926, abgeleitete Formel für die Dichte der Materie im Gleichgewicht mit der Strahlung

enthalten, gleich wahrscheinlich sind. Ist  $W$  die Anzahl dieser Folgen, so ist die Entropie  $S$  des Gases gegeben durch

$$S = k \log W$$

oder 
$$e^{S/k} = W. \quad (5)$$

Es ist bekannt, daß man sich von der Bedingung (4) dadurch befreien kann, daß man gemäß

$$e^{S/k - \beta E} = \sum'_{n_s} e^{-\beta \sum_s n_s \varepsilon_s} \quad (6)$$

einen Parameter  $\beta$  einführt, der der Bedingung genügt, daß der Ausdruck (6) bei festem  $\beta$  und festen  $\varepsilon_s$ , d. h. festem  $V$ , nach  $E$  differenziert, verschwindet:

$$\frac{1}{k} \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V - \beta = 0 \quad \text{oder} \quad \beta = \frac{1}{kT}. \quad (6')$$

Da durch  $E - TS$  die freie Energie  $\Psi$  definiert ist, kann man an Stelle von (6) auch schreiben:

$$e^{-\frac{\Psi}{kT}} = \sum'_{n_s} e^{-\frac{1}{kT} \sum_s n_s \varepsilon_s}. \quad (7)$$

Der Akzent am Summenzeichen in (6) und (7) bedeutet, daß die  $n_s$  die Nebenbedingung (3) einhalten müssen. Bekanntlich ist die physikalische Bedeutung des Überganges von (5) zu (7) die, daß man die mikrokanonische Verteilung, bei der die Energie genau vorgeschrieben ist, ersetzt durch die kanonische Verteilung, bei der die Energie vom vorgegebenen Wert  $E$  äußerst steil abfällt, und zwar so, daß sie nur in einem Spielraum der relativen Größenordnung  $\frac{\Delta E}{E} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$  merklich von Null verschieden ist. Man zeigt auch, daß die gemäß (7) definierte Entropie sich von der durch (5) definierten nur um Beträge der relativen Größenordnung  $\frac{\log N}{N}$  unterscheidet.

Der Grund, warum wir diese bekannten Tatsachen so ausführlich besprochen haben, ist der, weil die Weise, wie man sich von der (für die Ausrechnung äußerst unbequemen) Nebenbedingung (3) befreien kann, der Umgehung der Nebenbedingung (4) beim Übergang von (5) zu (6) vollkommen analog ist. Man führe an Stelle der Einhaltung der Nebenbedingung (3) bei der Summation einen Parameter  $\alpha$  ein und setze

$$e^{-\left(\frac{y}{kT} + \alpha N\right)} = \sum_{n_s} e^{-\sum_s \left(\alpha n_s + \frac{\varepsilon_s n_s}{kT}\right)} = \prod_s \sum_{n_s} e^{-n_s \left(\alpha + \frac{\varepsilon_s}{kT}\right)} \quad (8)$$

mit der zu (6') analogen Zusatzbedingung

$$\frac{1}{kT} \left( \frac{\partial \Psi}{\partial N} \right)_{T,V} + \alpha = 0. \tag{9}$$

In (8) ist jetzt über alle nur die Ziffern 0, 1 enthaltenden Zahlenfolgen  $(n_1, \dots, n_s, \dots)$  ohne weitere Nebenbedingung zu summieren. Der letzte Ausdruck in (8) rechtfertigt sich dadurch, daß statt der Summenbildung im Exponenten ein Produkt über die Potenzen mit den einzelnen Summanden geschrieben werden kann. Es bedeutet dies die Einführung einer „kanonischen Verteilung“ nicht nur der Energie, sondern auch der Anzahl der vorhandenen Gasatome, bei welcher diese zwar nicht genau vorgegeben ist, aber ein außerordentlich steiles Maximum aufweist, derart, daß sie nur in einem Spielraum der relativen Größenordnung  $\frac{\mathcal{A}N}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$  merklich von Null verschieden ist. Auch unterscheidet sich wieder die gemäß (8) definierte freie Energie von der durch (7) definierten nur um Größen der relativen Ordnung  $\frac{\log N}{N}$ <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Um dies einzusehen, kann man etwa wie folgt verfahren: Es sei  $\psi_1(N, T, V)$  die durch (7),  $\psi_{II}(N, T, V)$  die durch (8) und (9) definierte freie Energie. Wir haben dann die Formel (8) so zu interpretieren, daß die Wahrscheinlichkeit eines mikroskopischen Zustandes, der durch eine gewisse Zahlenfolge  $(n_1, \dots, n_s, \dots)$

gekennzeichnet ist, proportional ist zu  $\sum_{n_s} e^{-\sum_s \left( \alpha n_s + \frac{\varepsilon_s n_s}{kT} \right)}$  Um die Wahrscheinlichkeit, mit der eine gewisse Gesamtzahl  $N = \sum_s n_s$  der Moleküle gemäß dieser Verteilung vertreten ist, zu ermitteln, haben wir über alle möglichen zu diesem  $N$  gehörigen  $n_s$ -Folgen zu summieren. Nach der Definition von  $\psi_1$  erhalten wir also die Verteilung der Gesamtzahl der Atome zu

$$W(N) = \text{const. } e^{-\left[ \alpha N + \frac{\psi_1(N, T, V)}{kT} \right]} \tag{a}$$

Bei festem  $\alpha$  hat nun  $W(N)$  ein Maximum an der durch

$$\alpha + \frac{1}{kT} \left( \frac{\partial \psi_1}{\partial N} \right)_{T,V} = 0 \tag{9'}$$

bestimmten Stelle  $N = \bar{N}$ . Wir entwickeln nun den Ausdruck im Exponenten von (a) an dieser Stelle in eine Taylorreihe nach  $\mathcal{A} = N - \bar{N}$ . Das lineare Glied verschwindet und das quadratische, mit dem wir die Näherung abbrechen wollen, lautet  $\frac{1}{kT} \left( \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial N^2} \right)_{N=\bar{N}} \cdot \frac{\mathcal{A}^2}{2}$ . Also wird

$$W(\mathcal{A}) = \text{const. } e^{-\frac{1}{kT} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial N^2} \right)_{N=\bar{N}} \frac{1}{2} \mathcal{A}^2}. \tag{b}$$

und daraus

$$\left( \frac{\mathcal{A}}{\bar{N}} \right)^2 = \frac{kT}{N^2 \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial N^2} \right)_{T,V, N=\bar{N}}}, \tag{c}$$

Wir können nun die zur Bestimmung von  $\alpha$  dienende Relation (9) noch etwas umformen. Differenzieren wir (8) logarithmisch nach  $N$ , so kommt

$$\frac{1}{kT} \left( \frac{\partial \Psi}{\partial N} \right)_{T,V} + \alpha + N \left( \frac{\partial \alpha}{\partial N} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial \alpha}{\partial N} \right)_{T,V} \cdot \frac{\sum_s n_s e^{-n_s \left( \alpha + \frac{\epsilon_s}{kT} \right)}}{\sum_s e^{-n_s \left( \alpha + \frac{\epsilon_s}{kT} \right)}}.$$

was in der Tat von der Größenordnung  $1/N$  ist. Um nun noch die zweite Behauptung des Textes zu verifizieren, summiere man in (8) zuerst über diejenigen Zustände ( $n_1, \dots, n_s, \dots$ ), die zu einem bestimmten  $N$  gehören, und hernach erst über alle möglichen  $N$ . Man erhält dann

$$e^{-\left( \frac{\psi_{11}}{kT} + \alpha \bar{N} \right)} = \sum_N e^{-\left[ \alpha N + \frac{\psi_1(N, T, V)}{kT} \right]}$$

oder mit  $N - \bar{N} = \mathcal{A}$ :

$$e^{-\frac{\psi_{11}}{kT}} = \sum_{\mathcal{A}} e^{-\left[ \alpha \mathcal{A} + \frac{\psi_1(\bar{N} + \mathcal{A}, T, V)}{kT} \right]} \sim e^{-\frac{\psi_1(\bar{N}, T, V)}{kT}} \sum_{\mathcal{A}} e^{-\frac{1}{2} \frac{\mathcal{A}^2}{kT} \left( \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial N^2} \right)_{N=\bar{N}}},$$

also

$$e^{-\frac{\psi_{11} - \psi_1}{kT}} \sim \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\mathcal{A}^2}{2} \frac{1}{kT} \left( \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial N^2} \right)_{N=\bar{N}}} d\mathcal{A} = \sqrt{\frac{2\pi kT}{\left( \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial N^2} \right)}},$$

daher

$$\frac{\psi_{11} - \psi_1}{\psi_1} = -\frac{kT}{\psi_1} \log \sqrt{\frac{2\pi kT}{\left( \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial N^2} \right)}},$$

was in der Tat von der Ordnung  $\frac{\log N}{N}$  ist. Höchstens von dieser Ordnung ist auch der Fehler, der daher rührt, daß man den  $\alpha$ -Wert aus (9) mit Verwendung von  $\psi_{11}$  statt aus (9') bestimmt.

Schrödinger, Phys. ZS. l. c., führt die entsprechenden Abschätzungen mittels der komplexen Integrationsmethode von Darwin und Fowler durch. Wir möchten hier aber betonen, daß das von diesen Verfassern benutzte Approximationsverfahren zur Auswertung der komplexen Integrale vom physikalischen Standpunkt aus als eine besondere Weise betrachtet werden kann, den Zusammenhang der mikrokanonischen und der kanonischen Verteilung und der beiden zugehörigen statistischen Definitionsarten der thermodynamischen Zustandsgrößen mathematisch zu umschreiben. Sämtliche mittels dieses Berechnungsverfahrens gewonnenen Resultate lassen sich auch ohne Zuhilfenahme komplexer Integration herleiten durch direkte Anwendung der auf Gibbs zurückgehenden Methode der kanonischen Gesamtheit und ihre naturgemäße Erweiterung auf quantenstatistische Probleme, wo neben der Gesamtenergie des Systems auch die Gesamtzahl der Partikeln analog behandelt werden muß.

Also nach (9), da  $\frac{\partial \alpha}{\partial N}$  im allgemeinen nicht verschwindet:

$$N = \sum_s \frac{\sum_{n_s} n_s e^{-n_s \left( \alpha + \frac{\varepsilon_s}{kT} \right)}}{\sum_{n_s} e^{-n_s \left( \alpha + \frac{\varepsilon_s}{kT} \right)}}. \quad (10)$$

Eine andere Form von (9) ergibt sich daraus, daß (wie später noch verifiziert wird) der Quotient  $\Psi/N$ , d. h. die freie Energie pro Gasatom, außer von der Temperatur nur von der Zahl  $N/V$  der Moleküle pro Volumeneinheit abhängt. Infolgedessen gilt nämlich

$$N \left( \frac{\partial \Psi}{\partial N} \right)_{T,V} = \Psi - V \left( \frac{\partial \Psi}{\partial V} \right)_{N,T,V}$$

Da nach der Thermodynamik die Größe  $\frac{\partial \Psi}{\partial V}$  mit dem Gasdruck  $p$  gemäß

$$p = - \frac{\partial \Psi}{\partial V}$$

zusammenhängt, gilt daher

$$N \left( \frac{\partial \Psi}{\partial N} \right)_{T,V} = \Psi + pV,$$

also nach (9)

$$\alpha = - \frac{\Psi + pV}{NkT}. \quad (11)$$

Dies ist die thermodynamische Bedeutung des Parameters  $\alpha$ .

Für die Berechnung irgendwelcher statistischer Mittelwerte ist es wichtig, zu bemerken, daß die in (8) auftretende Größe  $e^{-\sum_s \left( \alpha n_s + \frac{\varepsilon_s n_s}{kT} \right)}$   $= \prod_s e^{-\left( \alpha + \frac{\varepsilon_s}{kT} \right) n_s}$  bis auf einen konstanten Proportionalitätsfaktor die statistische Wahrscheinlichkeit eines bestimmten mikroskopischen Zustandes angibt<sup>1)</sup>

$$W(n_1 \dots n_s \dots) = \text{const.} \prod_s e^{-n_s \left( \alpha + \frac{\varepsilon_s}{kT} \right)}. \quad (8a)$$

<sup>1)</sup> Vergleichen wir zwei solche mikroskopische Zustände  $(n_1 \dots n_s \dots)$  und  $(n'_1 \dots n'_s \dots)$ , für welche die Gesamtzahl der Gasatome (3) und die Gesamtenergie (4) gleich (oder nahezu gleich) sind, so ergeben sie sich auf Grund von (8a) in der Tat als gleichwahrscheinlich, wie zu Beginn dieses Paragraphen vorausgesetzt wurde.

Für die mittlere Energie  $E$  des Systems ergibt sich daraus unmittelbar

$$E = \sum_s \frac{\sum_{n_s} n_s \varepsilon_s e^{-\left(\alpha + \frac{\varepsilon_s}{kT}\right) n_s}}{\sum_{n_s} e^{-\left(\alpha + \frac{\varepsilon_s}{kT}\right) n_s}}. \quad (12)$$

Das gleiche folgt auch aus der thermodynamischen Relation

$$E = \Psi - T \left( \frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_{V, N} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Psi}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \left( \frac{\Psi}{T} \right)$$

gemäß (8), da die zu  $\frac{\partial \alpha}{\partial T}$  proportionalen Terme gemäß (10) fortfallen.

Die allgemeinen thermodynamischen Überlegungen dieses Paragraphen gelten sowohl für die Einstein-Bosesche wie für die Fermische Statistik. Die letztere unterscheidet sich von ersterer, wie bereits erwähnt, nur dadurch, daß in allen Formeln  $n_s$ , statt wie bei Einstein-Bose alle Werte von 0 bis  $\infty$ , nur die Werte 0 und 1 zu durchlaufen hat. Wir führen nun in (8), (10) und (12) die Summation über  $n_s = 0$  und 1 aus und ersetzen die Summation über die Eigenschwingungen durch ein Integral über die kinetische Energie mit Benutzung des Ausdrucks (2) für die Dichtigkeit der Eigenschwingungen. Dann ergibt sich in Übereinstimmung mit den Resultaten von Fermi

$$\begin{aligned} \frac{\Psi}{kT} + \alpha N &= - \sum_s \log \left[ 1 + e^{-\left(\alpha + \frac{\varepsilon_s}{kT}\right)} \right] \\ &= -V \frac{2\pi (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \sqrt{E} \log \left[ 1 + e^{-\left(\alpha + \frac{E}{kT}\right)} \right] dE, \end{aligned} \quad (8')$$

$$N = \sum_s \frac{1}{e^{\left(\alpha + \frac{\varepsilon_s}{kT}\right)} + 1} = V \frac{2\pi (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{E} dE}{e^{\alpha + \frac{E}{kT}} + 1}, \quad (13)$$

$$E = \sum_s \frac{\varepsilon_s}{e^{\left(\alpha + \frac{\varepsilon_s}{kT}\right)} + 1} = V \frac{2\pi (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{E^{3/2} dE}{e^{\alpha + \frac{E}{kT}} + 1}. \quad (14)$$

Die beiden letzten Relationen unterscheiden sich von den analogen der Einstein-Boseschen Statistik dadurch, daß im Nenner der Summen

oder Integrale nunmehr  $+ 1$  statt  $- 1$  steht. Dies zerstört die Analogie des Verhaltens der Gase zur Planckschen Strahlungsformel völlig, bewirkt aber das Auftreten einer endlichen Nullpunktsenergie. Führt man in (13) und (14)  $\frac{E}{kT} = x$  als Integrationsvariable ein, so ergibt sich mit den Abkürzungen

$$\left. \begin{aligned} F(\alpha) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{e^{\alpha+x} + 1}, \\ G(\alpha) &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2} dx}{e^{\alpha+x} + 1}; \quad \frac{dG}{d\alpha} = -F(\alpha), \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

$$N = V \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} F(\alpha), \quad (16)$$

$$E = \frac{3}{2} V \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3} G(\alpha) = \frac{3}{2} N k T \frac{G(\alpha)}{F(\alpha)}. \quad (17)$$

Aus der Tatsache, daß der Quotient  $\frac{\Psi}{NkT}$  allein von  $\alpha$ , d. h. allein vom Argument  $VT^{3/2}$  abhängt, kann leicht gefolgert werden, daß die Gleichung

$$pV = \frac{2}{3} E \quad (18)$$

stets richtig bleibt.

Diese Zustandsgleichungen des Gases sind von Fermi ausführlich diskutiert worden. Läßt man  $\alpha$  von  $+\infty$  bis  $-\infty$  laufen, so erhält man zunehmende Entartung (abnehmende Temperatur oder zunehmende Dichte). Für sehr großes  $\alpha$  gelten nach Fermi für  $F(\alpha)$  und  $G(\alpha)$  die Entwicklungen

$$\left. \begin{aligned} F(\alpha) &= e^{-\alpha} - \frac{e^{-2\alpha}}{2^{3/2}} + \frac{e^{-3\alpha}}{3^{3/2}} + \dots \\ G(\alpha) &= e^{-\alpha} - \frac{e^{-2\alpha}}{2^{5/2}} + \frac{e^{-3\alpha}}{3^{5/2}} - \dots \end{aligned} \right\} \alpha \gg 1.$$

Es wird hier demnach in erster Näherung die Zustandsgleichung die klassische und es gilt nach (16) ferner

$$\alpha = \log \left[ \frac{V}{N} \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \right] + \dots \quad (19)$$

Dies ist auch im Einklang mit (11) und dem Ausdruck für  $\Psi$  beim nichtentarteten Gase.

Im anderen Grenzfalle großer Entartung,  $\alpha$  negativ und dem Betrage nach sehr groß, gilt nach Fermi für  $F(\alpha)$  und  $G(\alpha)$  die andere asymptotische Entwicklung

$$F(\alpha) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (-\alpha)^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8\alpha^2} + \dots \right], \quad (20)$$

$$G(\alpha) = \frac{8}{15\sqrt{\pi}} (-\alpha)^{5/2} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8\alpha^2} + \dots \right]. \quad (21)$$

Hieraus folgt gemäß (16) und (17) für diesen Grenzfall tiefer Temperatur

$$\alpha = - \left( \frac{3\sqrt{\pi} N}{4V} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2\pi m k T} + \dots = - \frac{1}{8} \left( \frac{6N}{\pi V} \right)^{2/3} \frac{h^2}{m k T} + \dots, \quad (22)$$

und die Nullpunktsenergie  $\frac{E_0}{N}$  pro Atom ergibt sich zu

$$\frac{E_0}{N} = \frac{3}{40} \left( \frac{6}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{m} \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3}, \quad (23)$$

wie Fermi gezeigt hat.

Um den Unterschied des Fermischen Gases vom Einstein-Bose-schen besonders deutlich zu machen, betrachten wir noch die Schwankungseigenschaften des ersteren. Hierbei ist das ganze Gas als im Kontakt mit einem großen Wärmereservoir konstanter Temperatur zu denken. Und zwar wollen wir zunächst das mittlere Quadrat der Schwankung  $\mathcal{A}_s = n_s - \bar{n}_s$  der Anzahl der Gasatome einer bestimmten Eigenschwingung  $s$  berechnen. Es ist offenbar

$$\overline{\mathcal{A}_s^2} = \overline{n_s^2} - (\bar{n}_s)^2$$

und wir ermitteln die beiden Terme der rechten Seite einzeln. Die Wahrscheinlichkeit des Wertes  $n_s$  (0 oder 1) ist nach dem oben

Gesagten proportional zu  $e^{-(\alpha + \frac{\epsilon_s}{kT})n_s}$ , also gilt

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_{n_s=0,1} n_s e^{-(\alpha + \frac{\epsilon_s}{kT})n_s}}{\sum_{n_s=0,1} e^{-(\alpha + \frac{\epsilon_s}{kT})n_s}} = \frac{1}{e^{\alpha + \frac{\epsilon_s}{kT}} + 1},$$

$$\overline{n_s^2} = \frac{\sum_{n_s=0,1} n_s^2 e^{-(\alpha + \frac{\epsilon_s}{kT})n_s}}{\sum_{n_s=0,1} e^{-(\alpha + \frac{\epsilon_s}{kT})n_s}} = \frac{1}{e^{\alpha + \frac{\epsilon_s}{kT}} + 1},$$

somit

$$\overline{n_s^2} = \bar{n}_s,$$

folglich

$$\overline{\mathcal{A}_s^2} = \bar{n}_s - (\bar{n}_s)^2. \quad (24)$$

Nun betrachten wir allgemeiner die Schwankungen  $\mathcal{A}_z$  der Anzahl der Gasatome in einer Gruppe von irgendwelchen  $Z$  nahe benachbarten Eigenschwingungen, etwa der Atome des am Beginn dieses Paragraphen betrachteten Energiebereiches  $(E, E + dE)$ . Da, wie aus dem allgemeinen Ausdruck (8a) für die Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustandes unmittelbar hervorgeht, die Schwankungen verschiedener Eigenschwingungen voneinander unabhängig sind, und da wir die Unterschiede der  $\overline{n_s}$  für die verschiedenen betrachteten Eigenschwingungen vernachlässigen können, gilt dann weiter für die mittlere Gesamtzahl  $\overline{N}_z$  der Moleküle des betrachteten Bereiches

$$\overline{N}_z = Z \overline{n_s},$$

und für das mittlere Quadrat ihrer Schwankung  $\mathcal{A}_z = N_z - \overline{N}_z$

$$\overline{\mathcal{A}_z^2} = Z \overline{\mathcal{A}_s^2}.$$

Einsetzen von (24) für  $\overline{\mathcal{A}_s^2}$  ergibt demnach

$$\overline{\mathcal{A}_z^2} = \overline{N}_z - \frac{(\overline{N}_z)^2}{Z}$$

oder

$$\overline{\left(\frac{\mathcal{A}_z}{\overline{N}_z}\right)^2} = \frac{1}{\overline{N}_z} - \frac{1}{Z}. \quad (24a)$$

Einstein fand dagegen, daß in seiner Statistik dieses Schwankungsquadrat gegeben ist durch

$$\overline{\left(\frac{\mathcal{A}_z}{\overline{N}_z}\right)^2} = \frac{1}{\overline{N}_z} + \frac{1}{Z}.$$

In beiden Formeln entspricht das erste Glied den Schwankungen des klassischen idealen Gases, wie es bei voneinander statistisch unabhängigen Gasmolekülen allein vorhanden wäre. Bei Einstein entspricht ferner das zweite Glied den Interferenzschwankungen des de Broglieschen Wellenfeldes und ist dort analog dem entsprechenden Glied in der Schwankung der Energiedichte der schwarzen Strahlung. Auffallend ist nun, daß dieses Glied beim Fermischen Gas mit dem negativen Vorzeichen auftritt: Die Schwankung des Fermischen Gases ist kleiner als die des klassischen idealen Gases gleicher Dichte. Insbesondere verschwindet beim absoluten Nullpunkt die Schwankung trotz nichtverschwindender Dichte  $\overline{N}_z$ , da dann  $\overline{N}_z = Z$  wird.

Vielleicht wird dieses Verhalten durch Annahme von Phasenbeziehungen zwischen den verschiedenen de Broglieschen Eigen-

schwingungen zu deuten sein, und so einen Fingerzeig geben für eine künftige physikalische Erklärung der Grundannahme der Fermischen Statistik und damit auch der „Äquivalenzregel“.

§ 4. Die Gasstatistik für Atome mit Drehimpuls. Wir wollen nun die Betrachtungen des vorigen Paragraphen für den Fall verallgemeinern, daß die Atome des betrachteten Gases Drehimpuls besitzen. Es ist in diesem Falle für die Durchführung der statistischen Überlegung bequem, von vornherein ein äußeres achsensymmetrisches Kraftfeld (z. B. Magnetfeld) angelegt zu denken, das eine Abhängigkeit der Energie der Gasatome von der Orientierung ihrer Achsen zu diesem Kraftfeld und damit auch eine Richtungsquantelung hervorruft. Die Quantenzahl  $m$ , welche die Drehimpulskomponente des Atoms parallel zum äußeren Feld bestimmt, wird dann nur gewisse diskrete (halb- oder ganzzahlige) Werte annehmen, die durch  $-j \leq m \leq +j$  gegeben sind, wenn  $j$  die Gesamtpulsquantenzahl des Atoms ist. Ihre Anzahl, das statistische Gewicht des Atoms, beträgt  $G = 2j + 1$ . Die zu einem bestimmten Wert von  $m$  gehörige Energie des (ruhenden) Atoms im äußeren Kraftfeld wird mit  $\varepsilon_m$  bezeichnet.

Wie bereits in § 2 hervorgehoben wurde, ist die sinngemäße Erweiterung der Äquivalenzregel und der Fermischen Statistik für diesen Fall die, daß zwei Atome mit verschiedenem  $m$  wohl in der gleichen Zelle des Translationsphasenraumes liegen können, zwei Atome mit gleichem  $m$  aber nicht. In der Sprache der Eigenschwingungen bedeutet dies, daß wir jedem Wert von  $m$  besondere Eigenschwingungen zuordnen müssen. Zu einer bestimmten stationär möglichen Wellenlänge  $\lambda_s$  und zugeordneten Translationsenergie  $\varepsilon_s = \frac{1}{2} m_0 \left( \frac{h}{\lambda_s} \right)^2$  des Atoms gibt es jetzt  $G$  verschiedene Eigenschwingungen, den verschiedenen Werten von  $m$  entsprechend (mit etwas verschiedenen Schwingungszahlen, die gegeben sind durch  $h \nu_{s,m} = m_0 c^2 + \varepsilon_s + \varepsilon_m$ ). Sind  $n_{s,m}$  Atome mit der kinetischen Energie  $\varepsilon_s$  und der Orientierungsquantenzahl  $m$  vorhanden, so sagen wir, der Freiheitsgrad  $(s, m)$  schwingt mit der Energie  $n_{s,m} (\varepsilon_s + \varepsilon_m)$ . Wir werden dann also voraussetzen, daß die Zahlen  $n_{s,m}$  nur die Werte 0 und 1 annehmen können, und daß alle Mikrozustände, die den verschiedenen (nur diese Ziffern enthaltenden) Zahlenfolgen  $n_{s,m}$  (bei gegebener Gesamtzahl der Atome und Gesamtenergie) entsprechen, gleichwahrscheinlich sind. Die Maximalzahl  $n_s = \sum_{m=-j}^{+j} n_{s,m}$  der Atome in einer Zelle des Phasenraumes der Translationsbewegung ist also jetzt gleich  $G$ ,

und wenn diese Maximalzahl erreicht ist, verschwindet notwendig das resultierende Impulsmoment dieser  $G$  Atome.

Die Überlegungen des vorigen Paragraphen lassen sich nun genau übertragen, die Relationen (9) und (11) bleiben bestehen und an Stelle von (8'), (13) und (14) tritt:

$$\begin{aligned} \frac{\Psi}{kT} + \alpha N &= - \sum_s \sum_m \log \left[ 1 + e^{-\left(\alpha + \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_m}{kT}\right)} \right] \\ &= - V \frac{2\pi (2m)^{3/2}}{h^3} \sum_{m=-j}^{+j} \int_0^\infty \sqrt{E} \log \left[ 1 + e^{-\left(\alpha + \frac{E + \varepsilon_m}{kT}\right)} \right] dE. \end{aligned} \quad (25)$$

$$N = \sum_s \sum_m \frac{1}{e^{\alpha + \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_m}{kT}} + 1} = V \frac{2\pi (2m)^{3/2}}{h^3} \sum_m \int_0^\infty \frac{\sqrt{E} dE}{e^{\alpha + \frac{E + \varepsilon_m}{kT}} + 1}. \quad (26)$$

$$E = \sum_s \sum_m \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_m}{e^{\alpha + \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_m}{kT}} + 1} = V \frac{2\pi (2m)^{3/2}}{h^3} \sum_m \int_0^\infty \frac{\sqrt{E} (E + \varepsilon_m) dE}{e^{\alpha + \frac{E + \varepsilon_m}{kT}} + 1}. \quad (27)$$

Im folgenden Paragraphen werden wir diese Relationen auf die Magnetisierung eines entarteten Gases anwenden, doch wollen wir hier zunächst den Grenzfall eines verschwindenden äußeren Feldes ins Auge fassen. Es wird dann  $\varepsilon_m = 0$ , und die Summation über  $m$  bewirkt einfach eine Multiplikation des Einzelpostens mit  $G$ . Vergleichen wir dann  $\Psi$ ,  $N$  und  $E$  bei gleichem  $V$  und  $T$  und zunächst auch bei gleichem  $\alpha$  mit den entsprechenden Ausdrücken für das Gas mit Atomen ohne Drehimpuls, so sehen wir, daß alle diese Ausdrücke sich mit  $G$  multiplizieren (dasselbe wird dann auch vom Druck  $p$  gelten). Unter Elimination von  $\alpha$  können wir dies auch so aussprechen: sind

$$\Psi = NF_0 \left( \frac{N}{V}, T \right), \quad E = Nf_0 \left( \frac{N}{V}, T \right), \quad p = p_0 \left( \frac{N}{V}, T \right)$$

freie Energie, Energie und Druck des (entarteten) Gases mit Atomen ohne Drehimpuls, so sind diese Zustandsgrößen für das Gas mit Atomen mit Drehimpuls und Gewicht  $G$  gegeben durch

$$\Psi = \# NF_0 \left( \frac{1}{G} \frac{N}{V}, T \right), \quad E = \# Nf_0 \left( \frac{1}{G} \frac{N}{V}, T \right), \quad p = G p_0 \left( \frac{1}{G} \frac{N}{V}, T \right). \quad (28)$$

Das Verhalten des letztgenannten Gases ist also dasselbe, wie wenn es ein Gemisch von  $G$  verschiedenen und statistisch unabhängigen Teilgasen ohne Atomdrehimpuls von unter-

einander gleicher Dichte (und gleichem Molekulargewicht) wäre. Dieses Resultat scheint durchaus der Natur der Sache zu entsprechen und dürfte, unabhängig davon, ob man sich für die Fermische oder für die Einstein-Bosesche Statistik entscheidet, Geltung beanspruchen. Es ist gleichbedeutend mit der Annahme, daß bereits bei beliebig schwachen äußeren Kraftfeldern semipermeable Wände existieren, welche die Atome mit verschiedenen  $m$ -Werten zu trennen gestatten, und daß Gleichgewicht auf beiden Seiten der nur für Atome mit bestimmtem  $m$  durchlässigen Wand besteht, wenn der Partialdruck dieser Atome auf beiden Seiten derselbe ist, unabhängig davon, ob auf einer Seite noch anders orientierte Atome vorhanden sind oder nicht.

Eine merkwürdige Folge hiervon ist gemäß (28) die, daß in einem Gebiet, wo infolge der Entartung bei konstanter Temperatur nicht mehr Linearität des Druckes mit der Dichte gilt, der Wert des Gasdruckes bei gegebener Dichte und Temperatur des Gases wesentlich vom absoluten Werte des statistischen Gewichtes  $G$  der Atome abhängt. Es entsteht z. B. die Frage, ob bei Vorhandensein eines Drehimpulses des Kernes dessen verschiedene Orientierungen ebenfalls in  $G$  mit einbezogen werden müssen oder nicht<sup>1)</sup>.

Im Sinne unserer statistischen Grundvoraussetzung bedeutet dies: Können zwei Atome, deren resultierender Drehimpuls der äußeren Elektronenhülle gleichorientiert, deren Kernimpulsmoment aber verschieden orientiert ist, sich in derselben Zelle des Phasenraumes der Translationsbewegung befinden oder nicht? Im ersteren Falle sind in (28) die Lagen der Kernimpulse im Werte von  $G$  mit einzubeziehen, im zweiten Falle nicht. Für diese Frage dürfte es wohl wesentlich auf die Größe des Unterschiedes der Wechselwirkungskräfte zwischen den Atomen bei verschiedener Orientierung der Kernimpulse gegeneinander ankommen. Es gibt aber zwei Möglichkeiten: Entweder nur die Geschwindigkeit, mit der das Gleichgewicht sich einstellt, hängt von dieser Größe ab, und wenn man hinreichend lange wartet, wird sich stets derjenige Gleichgewichtsdruck einstellen, der der vollen Mitberücksichtigung der Anzahl der Orientierungen des Kernes im  $G$ -Wert in (28) entspricht. Oder auch der schließlich erreichte Gleichgewichtsdruck geht bei allmählicher Zunahme des genannten Kräfteunterschieds stetig über von demjenigen Wert, der sich gemäß (28) durch Einsetzen des Gewichtes  $G$  der äußeren

---

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu A. Einstein, Berl. Ber., I. c., wo im Falle der Gemische verschiedener Gase auf ähnliche Schwierigkeiten hingewiesen wird.

Elektronenhülle allein berechnet, zu dem obengenannten Werte. Theoretisch dürfte sich zwischen diesen beiden Möglichkeiten erst entscheiden lassen, wenn uns eine physikalische Begründung der „Äquivalenzregel“ und damit auch der Fermischen und unserer Statistik bekannt sein wird.

§ 5. Magnetisierung eines entarteten einatomigen paramagnetischen Gases. Anwendung auf Metalle. Für den Fall der Magnetisierung eines Gases haben wir für die Energie  $\epsilon_m$  des Atoms zum äußeren Magnetfeld der Stärke  $H$  speziell zu setzen:

$$\epsilon_m = - m g \mu_0 H, \quad (29)$$

wenn  $g$  der Landésche Faktor und  $\mu_0 = \frac{e h}{4 \pi m_0 c}$  ein Bohrsches Magneton ist. Für die Summation über alle  $m$  von  $-j$  bis  $+j$  gilt

$$\left. \begin{aligned} \sum_{m=-j}^{+j} \epsilon_m &= 0, \\ \sum_{m=-j}^{+j} (\epsilon_m)^2 &= G \frac{1}{3} \mu^2 H^2, \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

wenn  $G = 2j + 1$  das statistische Gewicht und  $\mu$  ein effektives magnetisches Moment bedeuten, das gegeben ist durch

$$\mu = \sqrt{j(j+1)} g \mu_0. \quad (31)$$

Nach den Ergebnissen des vorigen Paragraphen ist die Gesamtzahl  $N_m$  der Atome mit einer bestimmten Orientierung ihrer Achse zum Felde gegeben durch

$$N_m = V \frac{2 \pi (2 m_0)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{E} dE}{e^{\alpha + \frac{E + \epsilon_m}{kT}} + 1} = V \frac{(2 \pi m_0 kT)^{3/2}}{h^3} F\left(\alpha + \frac{\epsilon_m}{kT}\right), \quad (32)$$

wenn  $F(\alpha)$  die in (15) definierte Funktion ist. Der Beitrag jedes dieser Atome zur Komponente des magnetischen Moments des Gases in der Richtung der Feldstärke, multipliziert mit deren Betrag  $H$ , ist gleich  $\epsilon_m$ ; also gilt für die gesamte Magnetisierung  $M$  des Gases<sup>1)</sup>:

$$MH = - \sum_{m=-j}^{+j} N_m \epsilon_m = - V \frac{(2 \pi m_0 kT)^{3/2}}{h^3} \sum_{m=-j}^{+j} \epsilon_m F\left(\alpha + \frac{\epsilon_m}{kT}\right), \quad (33)$$

<sup>1)</sup> Berechnet man zuerst die freie Energie  $\mathcal{F}$  des magnetisierten Gases gemäß (25) und bestimmt sodann die Magnetisierung aus der thermodynamischen Relation  $M = - \left( \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial H} \right)_{N, T, V}$ , so ergibt sich Übereinstimmung mit (33). Dagegen ist der Energieunterschied des Gases bei der Feldstärke  $H$  und bei der Feldstärke 0 und gleicher Temperatur im allgemeinen nicht mehr gleich  $-(MH)$ .

und  $\alpha$  ist zu bestimmen aus der Relation

$$N = \sum_{m=-j}^{+j} N_m = V \frac{(2 \pi m_0 k T)^{3/2}}{h^3} \sum_{m=-j}^{+j} F\left(\alpha + \frac{\varepsilon_m}{k T}\right). \quad (34)$$

Bei den praktisch vorkommenden Feldstärken  $H$  kann stets  $F\left(\alpha + \frac{\varepsilon_m}{k T}\right)$  nach Potenzen von  $H$  (d. h. von  $\varepsilon_m$ ) entwickelt werden, und es genügt, mit dem ersten Gliede abzurechnen. Aus (34) entnimmt man dann zunächst mit Rücksicht auf (30), daß sich bei gegebenem  $N$  der Wert von  $\alpha$  von dem gemäß

$$N = G V \frac{(2 \pi m_0 k T)^{3/2}}{h^3} F(\alpha) \quad (34')$$

berechneten, bei der Feldstärke Null geltenden, nur um Größen der Ordnung  $H^2$  unterscheidet. Dies kann bei der Ermittlung von  $M$  aus (33) vernachlässigt werden, und man erhält in erster Näherung

$$MH = - V \frac{(2 \pi m_0 k T)^{3/2}}{h^3} \frac{1}{k T} F'(\alpha) \sum_{m=-j}^{+j} \varepsilon_m^2,$$

also mit Rücksicht auf (30):

$$M = - G V \frac{(2 \pi m_0 k T)^{3/2}}{h^3} \frac{1}{3} \frac{\mu^2 H}{k T} F'(\alpha) = N \frac{1}{3} \frac{\mu^2 H}{k T} \frac{-F'(\alpha)}{F(\alpha)} \quad (35)$$

und für die Suszeptibilität  $\chi$  (Magnetisierung pro Volumeneinheit und bei Feldstärke 1):

$$\chi = - G \frac{(2 \pi m_0 k T)^{3/2}}{h^3} \frac{1}{3} \frac{\mu^2}{k T} F'(\alpha) = \frac{N}{V} \frac{1}{3} \frac{\mu^2}{k T} \frac{-F'(\alpha)}{F(\alpha)}. \quad (35')$$

Da gemäß § 3 für hohe Temperaturen  $F(\alpha) = e^{-\alpha}$ , also  $\frac{-F'(\alpha)}{F(\alpha)} = 1$  gilt, führen (35) und (35') in diesem Gebiet wieder auf das Curiesche Gesetz, wie es sein muß. Im anderen Grenzfall des absoluten Nullpunkts erhält man aus (20) und (22) [vgl. auch (28)], wenn  $n = \frac{N}{V}$  die Zahl der Atome pro Volumeneinheit bedeutet:

$$\frac{-F'(\alpha)}{F(\alpha)} = \frac{3}{2} \frac{1}{(-\alpha)} = 12 \left(\frac{\pi}{6}\right)^{2/3} \frac{m_0 k T}{h^2 (n/G)^{2/3}}.$$

Also wird hier

$$\chi_0 = 4 \left(\frac{\pi}{6}\right)^{2/3} G^{2/3} \frac{\mu^2 h^{1/3} m_0}{h^2} \quad (\text{für } T = 0), \quad (36)$$

oder mit Einführung der Nullpunktenergie  $\varepsilon_0 = \frac{E_0}{N}$  pro Atom (und bei Feldstärke Null) wegen (23):

$$\varepsilon_0 = \frac{3}{40} \left( \frac{6}{\pi} \frac{n}{G} \right)^{2/3} \frac{h^2}{m_0},$$

$$\chi_0 = \frac{3}{10} \frac{n \mu^2}{\varepsilon_0} \quad (36')$$

Das heißt, es erfolgt beim absoluten Nullpunkt keine Sättigung, sondern die Suszeptibilität behält einen endlichen Restwert.

Wie bereits in § 2 angegeben, wollen wir nun als provisorisches Modell die Leitungselektronen im Metall, die wir mit den Valenzelektronen identifizieren, als ideales Gas behandeln. Wie man leicht nachrechnet, ist dieses bei der tatsächlich vorkommenden Dichte dieser Elektronen stets als völlig entartet anzusehen, und man kann die Formel (36) anwenden. Wenn der Atomrest, der von den übrigen Elektronen des Atoms zusammen mit dem positiven Kerne gebildet wird, eine abgeschlossene Schale bildet, wird dieser keinen Paramagnetismus ergeben. Dagegen wird von dem gemäß (36) berechneten Teile der Suszeptibilität stets noch der vom diamagnetischen Induktionseffekt sowohl des Atomrestes wie der Leitungselektronen herrührende Teil zu subtrahieren sein. Nehmen wir als Beispiel die Alkalimetalle. Dann ist im Ausdruck (31) für  $\mu$  zu setzen:

$j = 1/2$ ,  $g = 2$ , also  $G = 2$ ,  $\mu = \sqrt{3} \mu_0$ ,  $\mu_0 = 0,921 \cdot 10^{-20}$ ,  $m_0$  gleich der Elektronenmasse  $9,02 \cdot 10^{-28}$ , und  $n$  ist der Anzahl der Metallatome pro Volumeneinheit gleichzusetzen. Wird  $n$  in  $\text{cm}^{-3}$  gemessen, so ergibt sich aus (36) zunächst

$$\chi_0 = n^{1/3} 2,209 \cdot 10^{-14}.$$

Bei Durchlaufen der Reihe der Alkalimetalle in der Reihenfolge wachsender Atomnummern von Na bis Cs nimmt  $n^{1/3}$  von etwa  $3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$  bis  $2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$  ab. Es ergeben sich schließlich die folgenden theoretischen Werte für  $\chi_0$ , die mit den darunterstehenden beobachteten zu vergleichen sind:

	Na	K	Rb	Cs
$(\chi_0)_{\text{ber.}}$	$(6,57;$	$5,2;$	$4,88;$	$4,54) \cdot 10^{-7},$
$(\chi_0)_{\text{beob.}}$	$(5,8 ;$	$5,1;$	$0,6 ;$	$-0,5) \cdot 10^{-7}.$

<sup>1)</sup> Die beobachteten Werte der Suszeptibilitäten und die Werte der Dichten, die zur Bestimmung von  $n^{1/3}$  benutzt sind, wurden aus Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen, entnommen. Vgl. ferner W. Sucksmith, Phil. Mag. (7) 2, 21, 1926, wo insbesondere der Verlauf der Suszeptibilität beim Übergang vom festen zum flüssigen Zustand der Alkalimetalle untersucht wird.

Dazu ist zunächst zu bemerken, daß die gemäß (36) berechneten Werte von  $\chi_0$  ebenso wie die beobachteten wesentlich kleiner sind, als sie bei Anwendung der Langevinschen Formel und Annahme von einem Magneton pro Elektron berechnet würden; zweitens, daß die Größenordnung der berechneten Werte durchaus vergleichbar ist mit dem Betrag, der für den diamagnetischen Anteil der Suszeptibilität zu erwarten ist. Es entspricht daher auch den theoretischen Erwartungen, daß die beobachteten Werte kleiner sein müssen als die berechneten. Da ferner der diamagnetische Anteil seinem Betrag nach mit dem Atomquerschnitt, also mit der Atomnummer wächst, wirkt er ebenfalls im Sinne einer Abnahme des Gesamtwertes der Suszeptibilität mit der Atomnummer, und man sieht in der Tat, daß beim Cs der diamagnetische Anteil den paramagnetischen bereits überwiegt.

Mehr als Übereinstimmung in der Größenordnung ist bei dem provisorischen Charakter des idealen Gasmodells für die Leitungselektronen im Metall nicht zu erwarten. Insbesondere wird es für eine Theorie des allmählichen Übergangs der Suszeptibilität beim Schmelzen und Verdampfen des Metalls in den nach dem Curieschen Gesetz (Unabhängigkeit der Na-Atome voneinander) berechneten Wert erforderlich sein, die auf die Valenzelektronen wirkenden Kräfte wesentlich zu berücksichtigen.

---