

eine Konstante ist. Dann kann man den drei Wahrscheinlichkeitsspannen eine hermitesche Matrix zuordnen:

$$P = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + w, & w' + i w'' \\ w' - i w'', & 1 - w \end{pmatrix}, \quad (15)$$

aus der die Quantentheorie in komplexer Form genau so wie oben in reeller folgt. Wir begnügen uns mit diesem Hinweis; denn es genügt uns gezeigt zu haben, daß die Modellfähigkeit nicht auf die klassische Physik beschränkt ist.

Übergang von der mikrokanonischen zur kanonischen Gesamtheit mittels δ -Funktion

VON FRITZ BOPP

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität München

(Z. Naturforschg. 8a, 233—234 [1953]; eingegangen am 10. Februar 1953)

Im folgenden wird gezeigt, daß die Diracsche δ -Funktion ein brauchbares Hilfsmittel ist zur Behandlung mikrokanonischer Gesamtheiten. Sie wird zur Ableitung der kanonischen Verteilung eines Makrosystems in einem Wärmebad aus einatomigen Molekülen benutzt.

Wir denken uns einen makrophysikalischen Körper, der, isoliert betrachtet, durch die Hamilton-Funktion $H_0(\Phi_0)$ beschrieben werde. Darin stehe Φ_0 für sämtliche kanonischen Koordinaten des Makrosystems. W. Gibbs hat eine Gesamtheit aus lauter solchen Makrokörpern untersucht und die Gleichgewichtsverteilung angegeben, die sich einstellt, wenn die Partner der Gesamtheit Energie austauschen und wenn dabei die Wechselwirkungsenergie nicht ins Gewicht fällt. Er erhält die kanonische Verteilung. Sie gibt also die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Zustände in einem Makrokörper an, der sich in einem Wärmebad befindet, welches in der Rechnung ein ideales Gas aus Makrokörpern ist. Aus thermodynamischen Gründen ist das Ergebnis für Makrosysteme in beliebigen Wärmebädern gültig, obgleich das Gibbssche Wärmebad nur in Gedanken existiert.

Wenn man die Partikel des Wärmebads mit in die Rechnung einführt, ist die Gesamtheit mikrokanonisch. Es entsteht die Aufgabe, die kanonische Verteilung für ein Makrosystem aus der mikrokanonischen Verteilung für Makrosystem + Wärmebad abzuleiten. Das soll mittels Dirascher δ -Funktion geschehen. Dabei wollen wir insofern etwas weniger formal als Gibbs vorgehen, als wir ein Wärmebad annehmen, welches aus einem idealen Gas aus einatomigen Molekülen bestehen möge.

Wenn $H'(\Phi_1) \dots H'(\Phi_N)$ die Hamilton-Funktionen der Moleküle sind, in denen Φ_i die kanonischen Koordinaten des i -ten Moleküls bezeichnet,

so erhalten wir als Verteilungsfunktion für das Makrosystem:

$$f(H_0) = C_1 \int \delta(E - H_0(\Phi_0) - H'(\Phi_1) - \dots - H'(\Phi_N)) d\Phi_1 \dots d\Phi_N. \quad (1)$$

Der Faktor C_1 bestimmt sich aus $\int f(H_0) d\Phi_0 = 1$ und braucht hier nicht angegeben zu werden.

Zur Auswertung dieses Integrals benützen wir die Fourier-Zerlegung der δ -Funktion

$$\delta(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikE} dk.$$

Hiernach lautet (1)

$$f(H_0) = \frac{C_1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{ik(E-H_0)} \int e^{-ikH'(\Phi_1)} d\Phi_1 \dots \int e^{-ikH'(\Phi_N)} d\Phi_N. \quad (2)$$

Die Integrale über die Phasenvolumen $d\Phi_1 \dots d\Phi_N$ hängen mit der Zustandssumme zusammen. Für einatomige Gase gilt:

$$Z(\beta) = \int e^{-\beta H'(\Phi)} d\Phi \sim \beta^{-3/2}.$$

Damit lautet Gl. (2) mit einer neuen Konstante

$$f(H_0) = \frac{C_2}{2\pi} \int (ik)^{-3N/2} e^{ik(E-H_0)} dk. \quad (3)$$

Der Integrand ist im Nullpunkt extrem singulär. Der Integrationsweg ist unterhalb vorbeizuführen, damit $f(H_0)$ für $E - H_0 < 0$ verschwindet.



Für $E - H_0 > 0$ ist die Methode der Auswertung etwas verschieden, je nachdem N gerade oder ungerade ist. Wir begnügen uns damit, den Fall gerader N zu behandeln, für den $3N/2 = r+1$ eine ganze Zahl ist. Der Nullpunkt ist ein Pol $(r+1)$ -ten Grades. Wir können den Integrationsweg über die positiv-imaginäre Halbachse schließen und erhalten mit $ik = \zeta$

$$f(H_0) = \frac{C_2}{2\pi i} \oint \frac{e^{\zeta(E-H_0)}}{\zeta^{r+1}} d\zeta,$$

d. i. gleich

$$f(H_0) = \frac{C_2}{r!} (E - H_0)^r. \quad (4)$$

E ist die Gesamtenergie von System und Bad. Nennen wir U die mittlere Energie des Wärmebads, so ist $E = U + \bar{H}_0$. Gl. (4) lautet also

$$f(H_0) = \frac{C_2}{r!} U^r \left(1 - \frac{H_0 - \bar{H}_0}{U}\right)^r.$$

Darin ist $U = 3N/2\beta = (r+1)/\beta$, denn die Temperatur und damit $\beta = 1/kT$ sind durch die mittlere Energie definiert. Hiernach ist

$$f(H_0) = C_3 \frac{(r+1)^r}{r!} \left(1 - \frac{\beta(H_0 - \bar{H}_0)}{r+1}\right)^r. \quad (5)$$

Für große Werte r folgt also

$$f(H_0) = C e^{-\beta(H_0 - H_0)}, \quad (6)$$

d. i. die kanonische Verteilung.

Grundsätzlich sind in dem Ergebnis auch die Abweichungen von der kanonischen Verteilung enthalten. Wir wollen diese nur zur Abschätzung benutzen, wieviel Gasatome bereits ein Wärmebad bilden, das praktisch die kanonische Verteilung herbeiführt. Gl. (5) kommt der Exponentialfunktion hinreichend nahe, wenn

$$\left| \frac{\beta(H_0 - \bar{H}_0)}{r+1} \right| \ll 1$$

ist. Der Nenner ist von der Größenordnung der Teilchenzahl im Wärmebad. Im Zähler steht die Energieschwankung des Makrokörpers in Einheiten kT . Sie ist im allgemeinen von der Größenordnung \sqrt{Z} , wenn Z die Zahl der Atome des Makrokörpers ist. Die Grenze der Gültigkeit der kanonischen Verteilung liegt also bei

$$N \approx \sqrt{Z}.$$

Hieraus folgt: Bei einem Makrokörper von 1 Mol. Substanz muß das Wärmebad etwa

$$N = 4 \cdot 10^{11} \text{ Moleküle} \approx 10^{-12} \text{ Mol. Gas}$$

enthalten, damit im Falle des Gleichgewichts die kanonische Verteilung gilt. Natürlich wird dadurch nichts über die Einstellzeit des Gleichgewichts vorausgesagt.