

zahl N_{v_0} Elementarvolumina im Kosmos wird bestimmt durch $N_{v_0} = V/v_0$, wobei das Elementarvolumen v_0 mit MARCH² als ein „kugelförmiges Gebiet von bestimmtem Radius l_0 “ betrachtet wird. Setzt man $v_0 = 4/3 \cdot \pi l^3$, so wird: $N_{v_0} = 12 R_{\text{gr}}^3 / \pi^2 l^3$. Die Anzahl n_v Elementarvolumina im Kosmos, die gerade ein Proton enthalten: $n_v = N_{v_0}/N_{\text{pr}} = 12 R_{\text{gr}}^2 / \pi^2 l^2 Z$.

Damit für das Produkt:

$$r_\lambda n_v = R_{\text{gr}} [6 R_{\text{gr}} h f / \pi^3 l^3 c^3].$$

Der Klammerausdruck ist eine dimensionslose Zahl, deren ungefähre Größe mit Hilfe von $R_{\text{gr}}^2 = \pi c^2 / 16 f \sigma$ und dem von SCHÜCKING³ angegebenen unteren Grenzwert von $\sigma = 5 \cdot 10^{-29} \text{ g/cm}^3$ bestimmt wird zu maximal 1,03. Setzt man nun die dimensionslose Zahl genau gleich 1, dann folgt: $r_\lambda n_v = R_{\text{gr}}$. Für diesen Fall ist

$$R_{\text{gr}} = h f Z \cdot N_{v_0} / 2 \pi l c^3 \cdot N_{\text{pr}}$$

und da $N_{\text{pr}} = M f Z / l c^2$, so besteht die interessante Beziehung

$$M c R_{\text{gr}} = N_{v_0} h / 2 \pi.$$

Unverkennbar ist die Ähnlichkeit mit der HAASSCHEN⁴ Hypothese. Aus dem Ansatz folgt:

$$l^3 = 3 V h / 8 \pi^2 M c R_{\text{gr}}$$

und daraus durch Substitution von V , M und R_{gr} :

$$t = \pi^2 l^3 c^2 / 3 h f.$$

Auflösung nach f und Substitution von f in der Gleichung für die Masse bzw. für die mittlere Dichte führt zu Beziehungen, die in der folgenden Tabelle zusammen mit den Gleichungen für die anderen Größen wiedergegeben sind.

Neuere amerikanische Untersuchungen sowie von HOUTERMANS ermittelte Meßergebnisse an radioaktivem Material ergeben Alterswerte von $4,7 \cdot 10^9$ Jahren. Aus dem astronomisch bestimmten HUBBLE-Faktor wird bei Annahme eines mit Lichtgeschwindigkeit sich dehnenden Universums ein Weltalter von $\sim 5 \cdot 10^9$ Jahren berechnet. Ein weiterer Zusammenhang von mikro- und

² A. MARCH, Naturwiss. **26**, 649 [1938].

³ E. SCHÜCKING, Z. Phys. **137**, 595 [1954].

⁴ A. HAAS, Naturwiss. **25**, 733 [1937].

Die Boltzmann-Gleichung für Gase mit rotierenden Molekülen

Von L. WALDMANN

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz
(Z. Naturforsch. **12a**, 660—662 [1957]; eingegangen am 26. Juli 1957)

Der Zustand eines Gases mit rotierenden Molekülen ist quantentheoretisch durch eine Verteilungsmatrix $f(t, r, t)$ zu beschreiben. Die zugehörige BOLTZMANN-Gleichung, siehe (5),

¹ L. BOLTZMANN, Vorlesungen über Gastheorie II. Teil, 7. Abschnitt, J. A. Barth, Leipzig 1898.

² F. B. PIDDICK, Proc. Roy. Soc., Lond. A **101**, 101 [1922].

$t = \frac{\pi^2 l^3 c^2}{3 h f}$	$= 1,498 \cdot 10^{17} \text{ sec} = 4,748 \cdot 10^9 \text{ Jahre}$
$M = \frac{3 h c}{2 \pi l^3} \cdot t^2$	$= 4,235 \cdot 10^{21} \cdot t^2 = 9,728 \cdot 10^{55} \text{ g}$
$\sigma = \frac{3 h}{4 \pi^3 l^3 c^2} \cdot \frac{1}{t} = 7,963 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{1}{t} = 5,318 \cdot 10^{-29} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	
$V = 2 \pi^2 c^3 \cdot t^3$	$= 5,318 \cdot 10^{32} \cdot t^3 = 1,789 \cdot 10^{84} \text{ cm}^3$
$N_{\text{pr}} = \frac{3 h c}{2 \pi l^3 m_{\text{pr}}} \cdot t^2 = 2,532 \cdot 10^{45} \cdot t^2 = 5,685 \cdot 10^{79}$	
$N_L = \frac{\pi c}{2 l} \cdot t$	$= 1,670 \cdot 10^{23} \cdot t = 2,503 \cdot 10^{40}$
$N_{\text{pr}} = \frac{3 h}{\pi^2 l^2 m_{\text{pr}}} \cdot t = 1,517 \cdot 10^{22} \cdot t = 2,271 \cdot 10^{39}$	
$N_{v_0} = \frac{3 \pi c^3}{2 l^3} \cdot t^3 = 5,671 \cdot 10^{69} \cdot t^3 = 1,907 \cdot 10^{121}$	
$n_v = \pi^2 \mu_{\text{pr}} \cdot t$	$= 2,239 \cdot 10^{24} \cdot t = 3,355 \cdot 10^{41}$
$R_{\text{e}} = c \cdot t$	$= 2,998 \cdot 10^{10} \cdot t = 4,492 \cdot 10^{27} \text{ cm}$
$R_{\text{gr}} = \frac{\pi c}{2} \cdot t$	$= 4,709 \cdot 10^{10} \cdot t = 7,055 \cdot 10^{27} \text{ cm}$
$f = \frac{\pi^2 l^3 c^2}{3 h} \cdot \frac{1}{t} = 0,999 \cdot 10^{10} \cdot \frac{1}{t} = 6,670 \cdot 10^{-8} \frac{\text{cm}^2}{\text{g sec}^2}$	

Tab. 1.

makrophysikalischen Größen findet man aus

$$N_{\text{pr}}/N_L^2 = 6 \lambda_p/\pi^3 l \quad \text{und} \quad l/r_\lambda = \alpha \cdot m_{\text{pr}}/m_e,$$

wobei α die SOMMERFELDSche Feinstrukturkonstante ist, weil daraus folgt: $\alpha \cdot m_{\text{pr}}/m_e = n_v/N_L$ in Analogie zur EDDINGTON-Zahl $Z = N_{\text{pr}}/N_L$.

Im ganzen führen die Betrachtungen zur DIRAC-JORDANSchen⁵ Theorie, wobei aber die Proportionalitätsfaktoren als Kombinationen der physikalischen Grundkonstanten erscheinen.

⁵ P. JORDAN, Schwerkraft und Weltall, Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1955.

wird angegeben für den speziellen Fall des LORENTZSchen Gases.

Die klassische Fundamentalgleichung für Gase aus rotierenden Molekülen findet sich schon bei BOLTZMANN¹. Für das spezielle Modell der rauen Kugeln hat sie PIDDICK² formuliert und ausgewertet, was auch bei CHAPMAN und COWLING³ dargestellt ist. Das spezielle Modell harter Ellipsoide hat neuerdings CURTISS⁴ behandelt.

Die quantenmechanische Version ist weniger ausgearbeitet. Zwar behandelten WANG CHANG und UHLEN-

³ S. CHAPMAN u. T. G. COWLING, The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, Kap. 11, University Press, Cambridge 1939.

⁴ C. F. CURTISS, J. Chem. Phys. **24**, 225 [1956].



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

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

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

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

BECK⁵ die Kinetik mehratomiger Gase unter dem Gesichtspunkt der diskreten Quantenzustände, beschränken sich dabei aber auf den speziellen Fall kugelsymmetrischer, nicht-rotierender Moleküle.

Zweck dieser Note ist die quantentheoretische BOLTZMANN-Gleichung für nicht-kugelsymmetrische, rotierende Moleküle mitzuteilen. Der Kürze halber sei aber angenommen, daß das Gas aus lauter gleichartigen Molekülen mit gleichem inneren Drehimpuls J besteht. Der Drehimpulsvektor kann sich im Raum auf $2J+1$ verschiedene entartete Weisen einstellen, welche durch die magnetischen Quantenzahl M – zugehörige orthogonale Basisfunktionen Ψ_M – unterschieden werden. Die Stöße sind elastisch, jedoch kann sich beim Stoß die Orientierung der Moleküle ändern.

Zur Beschreibung des Zustands eines solchen Gases benötigt man eine Verteilungsmatrix mit Elementen $f_{MN}(t, r, c)$ an Stelle der gewöhnlichen, vom einatomigen Gas her geläufigen Verteilungsfunktion f ohne Indizes. t , r und c bedeuten Zeit, Ort und Geschwindigkeit, die Indizes M und N laufen jeder von $-J$ bis $+J$. Die physikalische Bedeutung von f_{MN} liegt in folgendem. Es seien $\Omega_{MN}(c) = \int \Psi_N^* \Omega \Psi_M$ die Matrixelemente irgendeines quantenmechanischen Operators $\Omega(c)$ des Einzelmoleküls, genommen mit denselben entarteten Basisfunktionen Ψ_M , welche den f_{MN} zugrunde liegen. Dann ist durch

$$\bar{\Omega}(t, r) = \frac{1}{n(t, r)} \int \sum_{M, N} \Omega_{NM}(c) f_{MN}(t, r, c) d^3c \quad (1)$$

der statistische Mittelwert von Ω gegeben. Dabei bedeutet n die Teilchenkonzentration. In invarianter Matrixschreibweise lautet (1)

$$\bar{\Omega} = \frac{1}{n} \int \text{Sp}(\Omega f) d^3c, \quad n = \int \text{Sp}(f) d^3c, \quad (1')$$

wo Sp die in (1) ausführlich wiedergegebene Spurbildung bedeutet ($d^3c = dc_x dc_y dc_z$).

Im weiteren sei der Kürze halber nur der Fall des LORENTZ-Gases betrachtet. Bei diesem wird angenommen, daß die Moleküle gegen ruhende, unendlich schwere Streuzentren, aber nicht gegeneinander stoßen. Die Konzentration der Zentren, die nicht kugelsymmetrisch zu sein brauchen, werde mit n_1 bezeichnet.

Das Verhalten des Gases soll auf die Mechanik des Einzelstoßes zurückgeführt werden. Diese ist durch eine komplexe Streuamplituden-Matrix $a(e, e', E)$ charakterisiert. Deren Definition ergibt sich aus der SCHRÖDINGER-Welle

$$\psi_M = \Psi_M e^{ik er'} + \sum_{M'} a_{MM'}(e, e', E) \Psi_{M'} \frac{e^{ik r'}}{k r'}. \quad (2)$$

Hierin soll ψ_M die Lösung des Streuproblems bedeuten für ein in Richtung des Einheitsvektors e mit der Wellenzahl k und dem inneren Zustand Ψ_M als ebene Welle einfallendes Molekül; E bedeutet die beim Stoß konstante Energie, e' die Beobachtungsrichtung. Die Streu-

amplitude a gibt, zusammen mit der adjungierten Matrix a^* , ausführlich

$$a^*_{M'M}(e', e, E) = a_{MM'}(e, e', E)^*, \quad (3)$$

erschöpfend Auskunft über die Intensitäts- und Polarisationsfragen beim Stoß.

An Hand von (2) berechnet man zunächst die Änderung des Erwartungswerts $\langle \Omega \rangle$ für ein als Wellenpaket einfallendes Molekül beim Vorbeigang an einem Streuer. Durch Übertragen dieser Betrachtung auf Molekularstrahlen und damit auf das Gas erhält man sodann – in invarianter Matrixschreibweise – die folgende MAXWELLSche Transportgleichung

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \bar{\Omega}}{\partial t} + c \frac{\partial \bar{\Omega}}{\partial r} \\ &= n_1 \int \text{Sp} \left[\int \Omega(c') a^*(e', e, E) f(c) a(e, e', E) d^2e' \right] (4) \\ & \quad - \Omega(c) \frac{2\pi}{i} \left[f(c) a(e, e, E) - a^*(e, e, E) f(c) \right] \frac{c d^3c}{k^2}. \end{aligned}$$

Dabei sind – wie auch im folgenden – t und r im Argument von f und bei $\bar{\Omega}$ weggelassen. Da (4) für beliebiges $\Omega(c)$ gilt, kann man durch geeignete Umbenennung der Integrationsvariablen daraus sogleich die quantentheoretische BOLTZMANNsche Fundamentalsgleichung entnehmen:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f(c)}{\partial t} + c \frac{\partial f(c)}{\partial r} \\ &= \frac{n_1 c}{k^2} \left[\int a^*(e, e', E) f(c') a(e', e, E) d^2e' \right. \\ & \quad \left. - \frac{2\pi}{i} \left(f(c) a(e, e, E) - a^*(e, e, E) f(c) \right) \right]. \quad (5) \end{aligned}$$

Auch sie ist – als Matrixgleichung – wie (4) form-invariant beim Übergang zu anderen orthogonalen Basisfunktionen Ψ_M .

Die Reihenfolge der Faktoren in (4) und (5) ist wesentlich, da f und a, a^* im allgemeinen nicht vertauschbar sind. Das erste Glied rechts in (5) stellt den Zuwachs von $f(c)$ durch die Streuprozesse dar, bei denen vor dem Stoß die Geschwindigkeit irgendeine Richtung e' hat und danach c beträgt ($d^2e' =$ Raumwinkel-element, zum Einheitsvektor e' gehörig); dieses Glied ist in den a quadratisch und besitzt Integralform. Das zweite Glied rechts in (5) stellt die Abnahme von $f(c)$ durch die Streuprozesse dar, bei denen vor dem Stoß die Geschwindigkeit c beträgt und darnach irgendeine Richtung hat. Es enthält die Streuamplituden a, a^* in der Vorwärtsrichtung $e' = e$ und ist in diesen linear. Es kann im allgemeinen Fall nicht, wie man es vom einatomigen Gas her gewohnt wäre, als ein dem ersten Glied ähnlicher Integralausdruck geschrieben werden.

Integralform auch für das zweite Glied läßt sich näherungsweise erzielen durch die Annahme, daß die Matrix $f(c)$ diagonal sei. Das läuft auf eine Unterdrückung der Polarisationseffekte bei der Streuung hin aus, also auf Vernachlässigung solcher Erscheinungen wie z. B. der Ausrichtung der Moleküle im Strömungsfeld (Strömungsdoppelbrechung). Diagonales f kann mit a und a^* vertauscht werden, und es läßt sich dann

⁵ C. S. WANG CHANG u. G. E. UHLENBECK, Eng. Res. Inst. Univ. Michigan Report CM 681, Juli 1951.

der bekannte Zusammenhang des Imaginärteils der Vorwärtsamplitude mit dem über alle Richtungen integrierten Absolutquadrat („Schattentheorem“)

$$\begin{aligned} \frac{2\pi}{i} [a(\epsilon, \epsilon, E) - a^*(\epsilon, \epsilon, E)] \\ = \int a(\epsilon, \epsilon', E) a^*(\epsilon', \epsilon, E) d^2\epsilon' \\ = \int a^*(\epsilon, \epsilon', E) a(\epsilon', \epsilon, E) d^2\epsilon' \end{aligned} \quad (6)$$

anwenden. Mit der Abkürzung

$$\begin{aligned} \sigma(\epsilon', \epsilon, E) &= \frac{1}{(2J+1)k^2} \text{Sp}[a^*(\epsilon, \epsilon', E) a(\epsilon', \epsilon, E)] \\ &= \frac{1}{(2J+1)k^2} \sum_{M,M'} |a_{MM'}(\epsilon', \epsilon)|^2 \end{aligned} \quad (7)$$

wird so aus (5) — f und σ sind jetzt gewöhnliche Funktionen, keine Matrizen mehr —

$$\frac{\partial f(\epsilon)}{\partial t} + \dots \approx n_1 c \int [f(\epsilon') - f(\epsilon)] \sigma(\epsilon', \epsilon, E) d^2\epsilon'. \quad (8)$$

Damit hat man die gewohnte BOLTZMANN-Gleichung für das einatomige LORENTZ-Gas. Ist überdies der Streuer kugelsymmetrisch, so gilt

* Diese Bemerkung verdanke ich Herrn KOPPE.

Zum Ergodensatz und zum Begriff der makroskopischen Observablen

Von G. LUDWIG

Institut für theoretische Physik der Freien Universität Berlin
(Z. Naturforsch. **12a**, 662—663 [1957]; eingegangen am 15. Juli 1957)

Wie aus mehreren Beweisen des Ergodensatzes¹ hervorgeht, bleibt der unverständlichsste Punkt des Begriffs der makroskopischen Observablen. Es soll hier kurz über einige Ergebnisse berichtet werden, die auf manche Fragen eine bessere Antwort gestatten. Der Kürze dieser Mitteilung wegen soll nur die Quantenmechanik betrachtet werden. In einem größeren Zusammenhang soll über die einzelnen Beweise berichtet werden.

a) Das ergodische Verhalten eines Systems, das Streben nach einem Gleichgewicht, ist nicht eine Sache des Beobachters, sondern des Systems selbst. Die makroskopischen Observablen sind vom System her bestimmt und nicht durch den Beobachter im Sinne der Informationstheorie.

Es ist weiterhin zu unterscheiden zwischen ergodischen Observablen und makroskopischen Observablen. Der Zeitmittelwert der zeitlichen Schwankungen des Erwartungswertes einer ergodischen Observablen ist vernachlässigbar klein. Durch den in „Der Meßprozeß“² dargestellten Beweis (hier ist auf Seite 493, Zeile 10, zu verbessern:

¹ J. VON NEUMANN, Z. Phys. **57**, 30 [1929]. — W. PAULI u. M. FIERZ, Z. Phys. **106**, 572 [1937]. — G. LUDWIG, Z. Phys. **135**, 483 [1953]. — M. FIERZ, Helv. Phys. Acta **28**, 705

$\sigma(\epsilon', \epsilon, E) = \sigma(\epsilon, \epsilon', E) = \sigma(\chi, E)$, wo $\cos \chi = \epsilon \cdot \epsilon'$, und man hat „detailed balance“.

Im speziellen Fall $J=\frac{1}{2}$ (Elektronenspin) und bei kugelsymmetrischem Streuer ist die Streumatrix $a(\epsilon, \epsilon)$ in der Vorwärtsrichtung notwendig diagonal. Daher kann man hier im zweiten Glied rechts in (5) f in Strenge ausklammern und sodann das Schattentheorem (6) anwenden*.

Es ist aber bemerkenswert und befriedigend, daß im allgemeinen Fall, wenn man keine „detailed balance“ hat, auch die strenge BOLTZMANN-Gleichung (5) eine wesentlich von der gewohnten Form (8) abweichende Gestalt annimmt.

Die geschilderten Betrachtungen lassen sich ohne weiteres auf den Fall eines beliebigen, nicht-LORENTZSchen Gases übertragen. Damit läßt sich dann das H-Theorem allgemein für Gase mit rotierenden Molekülen beweisen. Darüber soll in einer ausführlichen Publikation in dieser Zeitschrift berichtet werden.

Durch einen längeren Aufenthalt am Heidelberger Institut für theoretische Physik, den ich Herrn Prof. J. H. D. JENSEN verdanke, hatte ich Gelegenheit, mit den dortigen Herren die Probleme dieser Arbeit eingehend zu diskutieren. Insbesondere danke ich Herrn Kollegen H. KOPPE für viele Gespräche und Herrn H. WEIDENMÜLLER für seine Kritik.

$$Z = \sum_{\omega} |g(\omega)|^2 = \sum_{\epsilon, \epsilon' (\epsilon \neq \epsilon')} |(\epsilon | A | \epsilon') (\epsilon' | \psi) (\psi | \epsilon)|^2;$$

der folgende Satz „Das Ungleichheitszeichen... wollten“ ist zu streichen; und $m=\text{Max}$ ist für $\epsilon \neq \epsilon'$ zu nehmen) werden nur die ergodischen Observablen ausgezeichnet.

Der Versuch, die makroskopischen Observablen durch die dortigen Betrachtungen von Seite 500 bis 502 auszuzeichnen, ist zu willkürlich. Da nicht alle ergodischen Observablen makroskopisch sein können, weil es nicht-vertauschbare ergodische Observablen gibt, müssen die makroskopischen durch einen anderen Gesichtspunkt ausgezeichnet sein, der sich im folgenden ergibt. Dafür, daß es wirklich ergodische und doch nicht makroskopische Observabile gibt, sei z. B. nur verwiesen auf die Geschwindigkeit v eines Teilchens in einem Gase, deren Erwartungswert $\bar{v}(t)$ zeitlich einer Konstanten \bar{v}_0 zustrebt, während v selber auch im Gleichgewicht zeitlich stark schwankt. Dagegen strebt der Druck p als makroskopische Observabile einem konstanten, praktisch nicht mehr zeitlich schwankenden Wert zu.

b) Die Eigenwerte ϵ_r des HAMILTON-Operators H des Systems seien diskret und nicht entartet, q_r die zugehörigen Eigenvektoren, P_{qr} die zugehörigen Projektionsoperatoren. Das System sei aus N gleichen Teilchen zusammengesetzt, so daß der HILBERT-Raum des Systems gleich $[\mathcal{R}^N]$ ist, wobei \mathcal{R} der HILBERT-Raum eines Teilchens ist und die eckige Klammer andeuten soll, daß entweder nur der symmetrische oder anti-

[1955]. — J. E. FARGUHAR u. P. T. LANDSBERG, Proc. Roy. Soc., Lond. **239**, 134 [1957].

² G. LUDWIG, Z. Phys. **135**, 483 [1953].