

seinem Halbleiter-Artikel im Hdb. Phys., Bd. XX, geliefert), müßte aber die Konzentrationsabhängigkeit von HALL- und RIGHI—LEDUC-Konstante parallel gehen. Das hängt damit zusammen, daß  $R$  und  $S$  für jedes Band für sich immer das gleiche Vorzeichen haben sollten, wie FIEBER, NEDOLUHA und KOCH<sup>3</sup>, ausgehend von den Ansätzen von FRÖHLICH, gezeigt haben. Es wäre denkbar, daß diese Kopplung der Vorzeichen von  $R$  und  $S$  bei einer weiter getriebenen Verfeinerung der Theorie eingeschränkt würde. Dann könnte das Zweibänder-Modell auch mit einer gegenläufigen Änderung von  $R$  und  $S$  in Einklang gebracht werden.

In den Ansätzen von MADELUNG (l. c.) wird auch der Gitteranteil der Wärmeleitung einbezogen und darauf hingewiesen, daß ein Überwiegen der Gitterleitung gegenüber der Elektronenleitung zu einer

<sup>3</sup> H. FIEBER, A. NEDOLUHA u. K. M. KOCH, Z. Phys. **131**, 143 [1952].

Reduktion des RIGHI—LEDUC-Effektes führen müßte. Dieser Einfluß der Gitterleitung müßte allerdings auch für den ETTINGSHAUSEN-Effekt wirksam sein.

Wenn somit, abgesehen von der Unvollständigkeit der Meßergebnisse, noch eine ganze Reihe von Fragen offen bleibt, wird man als vorläufiges Ergebnis dieser Untersuchung wenigstens die Erkenntnis buchen dürfen, daß der Leitungsmechanismus in Metall-Legierungen wesentlich komplexer sein muß als man ursprünglich angenommen hätte.

4. Die Durchführung dieser Untersuchung erfolgte im Rahmen eines umfassenden Programms zum Studium der Physik von Leiterwerkstoffen und magnetischen Werkstoffen, das vom Österr. Bundesministerium für Verkehr und Elektrizitätswirtschaft in äußerst dankenswerter Weise gefördert wird. Unser Dank gebührt aber auch der Fa. Scheid in Wien, sowie der Fa. V a c u u m s c h m e l z e in Hanau für die überaus entgegenkommende Unterstützung durch Beistellung der Proben.

## Über den statistisch-stationären Zustand mechanischer Systeme

Von RUDOLF KURTH

Aus dem Department of Astronomy der Universität Manchester  
(Z. Naturforschg. **13 a**, 28—30 [1958]; eingegangen am 16. August 1957)

Für mechanische Systeme, insbesondere für kosmische mechanische Systeme, ist die Existenz statistisch-stationärer Zustände nicht ohne weiteres gesichert. Sie ist verbürgt, wenn die Potentialfunktion des Systems ein echtes relatives Minimum besitzt. Das ist z. B. bei interstellaren Gasen der Fall, nicht dagegen bei Sternsystemen.

Wir betrachten ein mechanisches System von  $n$  Freiheitsgraden, dessen HAMILTON-Funktion von der Zeitvariablen  $t$  unabhängig sei. Wenn die statistischen Eigenschaften des Systems mittels einer Wahrscheinlichkeitsverteilung im  $2n$ -dimensionalen Phasenraum  $\Gamma$  dargestellt werden können, die von der Zeit unabhängig ist, so sagen wir, das System befinde sich in einem statistisch-stationären Zustande. Es bedeutet in physikalischer Hinsicht keine Einschränkung der Allgemeinheit, die Wahrscheinlichkeitsverteilung mittels einer Wahrscheinlichkeitsdichte  $w(x)$  für die Phasenpunkte  $x$  zu beschreiben (d. h. für die aus den  $n$  Orts- und den  $n$  Impulskordinaten zusammengesetzten Vektoren, die in ihrer Gesamtheit den Phasenraum  $\Gamma$  bilden).

Bei den Anwendungen der statistischen Mechanik wird oft (stillschweigend) als selbstverständlich vor-

ausgesetzt, daß für das betreffende System sich eine zeitunabhängige Wahrscheinlichkeitsdichte tatsächlich auch angeben lasse. Für Systeme, die man im Laboratorium untersucht, die also in Behältern eingeschlossen sind, trifft das sicherlich auch stets zu; nicht aber immer für kosmische Systeme<sup>1</sup>. Im folgenden soll nun eine hinreichende Bedingung für jene Annahme hergeleitet werden.

Die allgemeine Lösung der Bewegungsgleichungen stellen wir durch die Gleichung  $x = \chi(x, t)$  dar, wobei  $\dot{x}$  den Anfangspunkt der „Phasenbahn“ bedeutet, d. h. denjenigen Punkt von  $\Gamma$ , in dem sich der „laufende Phasenpunkt“  $\chi(x, t)$  zur Zeit  $t=0$  befindet, so daß also  $\chi(x, t) = x$  für alle  $x \in \Gamma$ . Wir definieren

<sup>1</sup> R. KURTH, Gibt es eine statistische Mechanik der Sternsysteme? Z. angew. Math. Phys. **6**, 115 [1955].



nun: Eine Teilmenge  $J$  von  $\Gamma$  heiße invariant (gegenüber der „Phasenstrmung“  $\chi$ ), wenn sie durch  $\chi$  ständig in sich überführt wird, wenn also  $\chi(J, t) = J$  für alle  $t$ .

Die Bedeutung der invarianten Mengen für die Frage, ob ein statistisch-stationärer Zustand überhaupt möglich ist, ergibt sich aus dem folgenden

*Hilfssatz:* Eine zeitunabhängige Wahrscheinlichkeitsdichte  $w(x)$  existiert dann, und nur dann, wenn es eine invariante Teilmenge  $J$  des Phasenraumes  $\Gamma$  von positivem endlichem Maße  $\mu J$  gibt. Insbesondere existiert eine von der HAMILTON-Funktion  $H(x)$  allein abhängige Wahrscheinlichkeitsdichte  $w(x) = W[H(x)]$  dann, und nur dann, wenn es zwei Konstante  $\alpha$  und  $\beta$ ,  $\alpha < \beta$ , gibt, derart, daß das Gebiet  $\alpha < H(x) < \beta$  ein endliches Volumen besitzt.

*Beweis:* Die Wahrscheinlichkeitsdichte  $w(x)$  ist ein 1. Integral der Bewegungsgleichungen (vgl. z. B. Anm.<sup>2</sup> oder Anm.<sup>3</sup>). Im vorliegenden Falle heißt das: Für alle  $x$  und  $t$  ist  $w[\chi(x, t)] = w(x)$ . Ferner hat  $w(x)$  die Normierungsbedingung

$$\int_{\Gamma} w(x) dx = 1$$

zu erfüllen und darf nicht negativ sein. Umgekehrt ist eine jede Funktion, welche diesen drei Bedingungen genügt, als Wahrscheinlichkeitsdichte geeignet. Ist daher die invariante Menge  $J$  gegeben und  $0 < \mu J < \infty$ , so ist die Funktion

$$w(x) = \begin{cases} \frac{1}{\mu J} & \text{für } x \in J, \\ 0 & \text{für } x \in \Gamma - J \end{cases}$$

als Wahrscheinlichkeitsdichte zulässig.

Es sei nun umgekehrt die Wahrscheinlichkeitsdichte  $w(x)$  gegeben. Wir definieren die Menge  $J_\nu$ ,  $\nu = 0, 1, 2, \dots$  als Menge aller Punkte  $x \in \Gamma$ , für welche  $\nu \leq w(x) < \nu + 1$ . Offensichtlich ist  $J$  meßbar und invariant. Aus

$$1 = \int_{\Gamma} w(x) dx = \sum_{\nu=0}^{\infty} \int_{J_\nu} w(x) dx$$

folgt 
$$1 \geq \sum_{\nu=0}^{\infty} \nu \mu J_\nu,$$

also 
$$\mu J_\nu \leq \frac{1}{\nu} \text{ für } \nu = 1, 2, 3, \dots$$

Entweder ist nun wenigstens ein  $\mu J_\nu$ ,  $\nu = 1, 2, \dots$  positiv – dann ist die Behauptung bewiesen –, oder es ist  $\int_{J_0} w(x) dx = 1$ . In diesem Falle erklären wir  $i_0$  als die Menge aller  $x$ , für die  $w(x) = 0$ , und  $i_\nu$ ,  $\nu = 1, 2, \dots$  als die Menge aller  $x$ , für welche  $1/\nu > w(x) \geq 1/(\nu + 1)$ . Auch diese Mengen sind meßbar und invariant. Aus

$$1 = \int_{J_0} w(x) dx = \int_{i_0} w(x) dx + \sum_{\nu=1}^{\infty} \int_{i_\nu} w(x) dx$$

ergibt sich nun

$$\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\mu i_\nu}{\nu+1} \leq 1 < \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\mu i_\nu}{\nu}.$$

All diese  $\mu i_\nu$  sind also endlich und mindestens eines ist positiv. Das schließt die Behauptung in sich.

Die eine Hälfte des Hilfssatzes kann als Gegenstück zum Ergodensatz angesehen werden. Wir formulieren ihn so: Gibt es für das System eine invariante Menge  $J$  von positivem endlichem Maße, so existiert bei gegebenem Anfangspunkt  $\dot{x} \in J$  für jede Teilmenge  $B$  von  $J$  eine „relative Verweilzeit“ des laufenden Phasenpunktes  $x = \chi(\dot{x}, t)$  in  $B$ . Das gilt für „fast alle“ Anfangspunkte  $\dot{x}$  in  $J$ <sup>3, 4</sup>. Unter derselben Voraussetzung gilt der POINCARÉsche Wiederkehrsatz<sup>5, 6</sup>.

Eine hinreichende Bedingung für die Existenz von  $J$  liefert nun der folgende

*Satz:* Besitzt ein stetiges zeitunabhängiges 1. Integral der Bewegungsgleichungen ein echtes relatives Extremum in irgendeinem Punkte des Phasenraumes (besitzt also insbesondere die Potentialfunktion des Systems in irgendeinem Punkte des Konfigurationsraumes ein echtes relatives Minimum), so existiert eine zeitunabhängige Wahrscheinlichkeitsdichte.

Der Satz erscheint durchaus plausibel. Es habe z. B. das zweimal stetig differenzierbare 1. Integral  $F(x)$  im Punkte 0 das echte relative Minimum 0. Dann ist

$$F(x) = x' S x + o(x' x) \text{ für } |x| \rightarrow 0.$$

<sup>2</sup> J. W. GIBBS, Elementary Principles of Statistical Mechanics, New York und London, 1902.

<sup>3</sup> A. J. KHINCHIN, Mathematical Foundations of Statistical Mechanics, New York 1949.

<sup>4</sup> E. HOPF, Ergodentheorie, Berlin 1937.

<sup>5</sup> C. CARATHÉODORY, über den Wiederkehrsatz von POINCARÉ, SB Preuß. Akad. Wiss. 1919, p. 580 ff.

<sup>6</sup> H. POINCARÉ, Les Méthodes Nouvelles de la Mécanique Céleste, III. Paris 1893.

Hierbei bedeutet  $x'$  die Transposition des Vektors  $x$  und  $S$  eine  $2n$ -reihige symmetrische konstante Matrix, von der wir annehmen wollen, daß sie (positiv) definit sei. Approximieren wir  $F$  durch das erste Glied allein, so ist für jede hinreichend kleine positive Zahl  $\delta$  das Gebiet  $x' S x < \delta$  invariant und von positivem endlichem Maße.

Wir geben nun den allgemeinen und strengen Beweis. Es habe also das stetige Integral  $F(x)$  im Punkte  $a \in I$  z. B. das echte relative Minimum  $A$ . Dann gibt es eine Kugel  $K$  um  $a$  von so kleinem Radius  $\rho$ , daß  $F(x) > A$  für alle übrigen Punkte von  $K$ . Wegen der Stetigkeit nimmt  $F(x)$  auf dem Rande  $R$  von  $K$  ein Minimum  $B > A$  an. Es sei nun  $M$  die Menge aller  $x$ , für die  $F(x) < B$ , und  $D$  der Durchschnitt von  $M$  und  $K$ . Wir behaupten:  $D$  ist eine invariante Menge von positivem endlichem Maße. — Zunächst einmal ist  $D$  meßbar — als Durchschnitt meßbarer Mengen. Daß  $\mu D < \infty$ , folgt aus der Beschränktheit von  $D$ . Weil  $D$  den Punkt  $a$  enthält, also nicht-leer ist und nach Definition offen, ist  $\mu D > 0$ . — Die Invarianz von  $D$  zeigen wir indirekt: Angenommen, es gäbe in  $D$  einen Punkt  $c$ , dessen Bild  $d = \chi(c, \tau)$  für irgendein festes  $\tau$  nicht zu  $D$  gehört. Dann liegt  $d$  entweder in  $K - D$  oder in  $I - K$ . Im ersten Falle wäre  $F(d) \geq B$ , weil  $d$  außerhalb von  $M$  liegt; andererseits aber ist, weil  $F(x)$  Integral ist,  $F(d) = F(c) < B$ , da ja  $c \in M$ .

<sup>7</sup> C. L. SIEGEL, Vorlesungen über Himmelsmechanik, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956.

Es kann also  $d$  nicht in  $K - D$  liegen.  $d$  kann aber auch nicht zu  $I - K$  gehören. Denn dann müßte die stetige Kurve  $x = \chi(c, t)$  den Rand  $R$  von  $K$  in irgendeinem Punkte  $e$  schneiden. Wir schließen wie soeben: Einmal ist  $F(e) \geq B$ , weil  $e \in R$ ; andererseits ist  $F(e) = F(c) < B$ , weil  $c \in M$ . Also ist auch dieser Fall unmöglich, es gilt  $\chi(D, t) \subseteq D$  für alle  $t$ . Daher auch  $\chi(D, -t) \subseteq D$  und schließlich, indem wir die Operation  $\chi$  auf die letzte Ungleichung anwenden:  $D = \chi[\chi(D, -t), t] \subseteq \chi(D, t) \subseteq D$ , d. h.  $D$  ist invariant. Die Behauptung folgt nun unmittelbar aus dem Hilfssatz.

Der Beweis ist dem des DIRICHLETSchen Stabilitätssatzes (dem genau dieselben Voraussetzungen zugrunde liegen) ähnlich<sup>7</sup>. Zwischen stabilen Gleichgewichtslösungen und statistisch-stationären Zuständen scheint ein innerer Zusammenhang zu bestehen, der im ganzen noch nicht aufgeklärt ist. Strenge und zugleich praktisch auch wirklich anwendbare notwendige Kriterien scheinen für beide nicht bekannt zu sein<sup>8</sup>.

Unser hinreichendes Kriterium ist auf Sternsysteme nicht anwendbar — die NEWTONSche Potentialfunktion besitzt kein Minimum —, wohl aber z. B. auf neutrale instellare Gase. Bei ihnen überlagert sich dem Gravitationspotential ein bei den Zusammenstößen wirkendes Abstoßungspotential, und die Summe beider besitzt ein echtes Minimum.

<sup>8</sup> A. WINTNER, The Analytical Foundations of Celestial Mechanics, Princeton 1947.

## Über Gibbs' kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilung

VON RUDOLF KURTH

Aus dem Department of Astronomy der Universität Manchester

(Z. Naturforschg. 13 a, 30—32 [1958]; eingegangen am 16. August 1957)

Ogleich die kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilung im allgemeinen einen ganz falschen Energiewert auszeichnet, liefert sie doch empirisch richtige Ergebnisse. Der Grund liegt darin, daß bei beliebiger Wahrscheinlichkeitsverteilung im Phasenraum für den einzelnen Freiheitsgrad eine (verallgemeinerte) BOLTZMANNsche Wahrscheinlichkeitsverteilung gilt, sobald die Anzahl aller Freiheitsgrade hinreichend groß ist.

GIBBS gründete die klassische statistische Mechanik auf die von ihm eingeführte kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilung<sup>1</sup>, die folgendermaßen erklärt ist: Die Bewegungsgleichungen eines mechanischen Systems (sagen wir, um etwas Bestimmtes vor Augen

zu haben: eines Systems von  $n$  Massenpunkten) lauten

$$\begin{cases} \dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i}, & \dot{q}_i = + \frac{\partial H}{\partial p_i}, & (i = 1, 2, \dots, n) \\ H = H(p, q) \equiv \sum_{j=1}^n \frac{p_j^2}{2 m_j} + V(q). \end{cases}$$

<sup>1</sup> J. W. GIBBS, Elementary Principles of Statistical Mechanics, New York und London 1902.