

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 δ 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 ϱ , 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 τ 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 $c \in M$.

⁷ 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 χ 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) ähnlich⁷. 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 sein⁸.

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.

⁸ 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. Naturforsch. 13 a, 30—32 [1958]; eingegangen am 16. August 1957)

Obgleich 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 Wahrscheinlichkeitsverteilung¹, die folgendermaßen erklärt ist: Die Bewegungsgleichungen eines mechanischen Systems (sagen wir, um etwas Bestimmtes vor Augen

zu haben: eines Systems von n Massenpunkten) lauten

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

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



Hierbei bedeuten

q_i den Ortsvektor des i -ten Massenpunktes in rechtwinkligen kartesischen Koordinaten,
 p_i den zugeordneten Impulsvektor,
 $\partial/\partial p_i, \partial/\partial q_i$: Gradienten nach den p_i bzw. q_i ,
 p den $3n$ -dimensionalen Vektor (p_1, p_2, \dots, p_n) ,
 q den Vektor (q_1, q_2, \dots, q_n) ,
 m_i die Masse des i -ten Partikels,
 $V(q)$ die Potentialfunktion des Systems,
 $H(p, q)$ seine HAMILTON-Funktion,
Punkte: die Differentiation nach der Zeitvariablen t .

An Stelle von (p, q) werden wir auch x schreiben sowie x_i an Stelle von (p_i, q_i) .

Angenommen nun, es gelte $H(x) \geq H(0) = 0$; und ferner, es gebe eine Wahrscheinlichkeitsdichte $w(x)$ für die Lage des Phasenpunktes x im Phasenraum Γ des Systems, die eine Funktion des Energieintegrals $H(x)$ allein ist, so daß also gilt:

$$w(x) = W[H(x)].$$

Die Funktion $W(H)$ ist dabei so anzunehmen, daß ihre Werte in der Nachbarschaft der wahren oder der wahrscheinlichen Energie E des Systems groß sind und sonst klein. GIBBS' kanonische Dichte hat nun die Form

$$w(x) = e^{-\vartheta H(x)} \cdot \text{const},$$

wobei ϑ eine positive Konstante bedeutet (im wesentlichen die reziproke Temperatur). Offensichtlich zeichnet diese Dichte den Energiewert 0 aus, und zwar im allgemeinen stark. Der wahre Wert der Energie ist aber gewiß nicht 0, denn dann wäre das System in Ruhe. Trotzdem liefert der GIBBSsche Ansatz empirisch richtige Folgerungen. Wie ist das möglich? (In der Literatur wird $w(x)$ des öfteren in der Form $e^{-\vartheta[H(x)-E]}$ geschrieben und dann stillschweigend oder ausdrücklich angenommen, nun sei der beliebig vorgeschriebene Energiewert E ausgezeichnet. Offensichtlich ist das ein Irrtum, da ja $(H-E)$ auch negativ sein kann.) Das Problem ist für die klassische statistische Mechanik fundamental. KHINCHIN z. B. hält die Anwendung der kanonischen Verteilung auf mechanisch abgeschlossene Systeme für unzulässig². Im folgenden soll diese Frage geklärt werden.

Es sei also irgendeine Wahrscheinlichkeitsdichte $w(x) \equiv W(H)$ gegeben. Wir versuchen, ihr eine GIBBSsche Dichte $e^{-\vartheta H}$ derart zuzuordnen, daß beide Dichten soweit nur irgend möglich dieselben Ergeb-

nisse liefern. Zunächst ist hierfür die Konstante ϑ zu bestimmen. Aus der kanonischen Dichte folgt

$$\frac{1}{\vartheta} = \frac{2}{3} \frac{\bar{L}}{n},$$

wobei \bar{L} den Erwartungswert der kinetischen Energie $L(p)$ des Systems bedeutet. Wir fordern, daß beide Dichten denselben Erwartungswert für die kinetische Energie ergeben sollen, und setzen daher

$$\frac{1}{\vartheta} = \frac{2}{3n} \int_{\Gamma} L(p) w(x) dx.$$

Nur der Einfachheit halber nehmen wir jetzt

$$\int_{\Gamma} e^{-\vartheta H(x)} dx < \infty$$

an. (Andernfalls wäre ein beschränktes Gebiet $0 < H(x) < E^* = \text{const}$ vorauszusetzen, in dem allein $w(x)$ von Null verschieden ist.) Ferner sei

$$W(H) = O(e^{-\vartheta H}) \text{ für } H \rightarrow \infty.$$

Dann läßt sich $w(x)$ durch eine Funktion

$$\omega(x) = \text{const} \cdot e^{-\vartheta H(x)} [1 + e^{-\vartheta H(x)} \psi(e^{-\vartheta H(x)})]$$

im Mittel mit beliebiger Genauigkeit approximieren, wobei $\psi(u)$ irgendeine im Intervall $0 \leq u \leq 1$ erklärte stetige Funktion bedeutet. Auf Grund des WEIERSTRASSschen Approximationssatzes können wir $\psi(u)$ ohne Beschränkung der Allgemeinheit sogar als Polynom annehmen. An Stelle von $w(x)$ untersuchen wir im folgenden $\omega(x)$.

Beobachtbare Größen lassen sich nun sehr oft als die Erwartungswerte von Funktionen der Form $\sum_{i=1}^n \alpha_i f(x_i)$ darstellen. Die α_i sind hierbei irgendwelche Konstanten (z. B. Partikelmassen), und die Funktion f hängt in jedem Glied nur von Ort und Impuls je eines Partikels ab. Zum Beispiel können die Beobachtungswerte von Druck, Dichte und Temperatur als Erwartungswerte

$$\int_{\Gamma} \sum_{i=1}^n \alpha_i f(x_i) \omega(x) dx = \sum_{i=1}^n \alpha_i \int_{\Gamma_i} f(x_i) \omega_i(x_i) dx_i$$

solcher „Summenfunktionen“ ausgedrückt werden². Hierbei bedeutet $\Gamma_i = \{x_i\}$ den Phasenraum des i -ten Partikels,

$$\omega_i(x_i) = \int_{\Gamma_i'} \omega(x) dx_i'$$

seine Wahrscheinlichkeitsdichte in Γ_i und $\Gamma_i' = \{x_i'\}$ den zu Γ_i komplementären Phasenraum (so daß also $\Gamma_i \times \Gamma_i' = \Gamma$). Wir werden so auf die Berech-

² J. A. KHINCHIN, Mathematical Foundations of Statistical Mechanics, New York 1949.

nung der Wahrscheinlichkeitsdichte $\omega_i(x_i)$ geführt.

Für diese ergibt sich durch Integration von $\omega(x)$ über Γ'_i , wenn wir für ψ ein Polynom mit den Koeffizienten a_k annehmen:

$$\omega_i(x_i) = \text{const} \cdot e^{-\vartheta \frac{p_i^2}{2m_i}} U_i(q_i, \vartheta) [1 + \varrho_i(x_i)],$$

wobei

$$\varrho_i(x_i) = \sum_{\lambda=1}^L \frac{a_\lambda}{(\lambda+1)^{3/2(n-1)}} \frac{U_i(q_i, \lambda+1, \vartheta)}{U_i(q_i, \vartheta)} e^{-\lambda \vartheta \frac{p_i^2}{2m_i}}$$

$$\text{und} \quad U_i(q_i, \lambda, \vartheta) = \int_{\{q_i'\}} e^{-\lambda \vartheta V(q)} dq_i'.$$

Setzen wir $\max_{1 \leq \lambda \leq L} |a_\lambda| = A$,

so folgt

$$|\varrho_i(x_i)| \leq \sum_{\lambda=2}^{L+1} |a_{\lambda-1}| \lambda^{-3/2(n-1)} < A \sum_{\lambda=2}^{\infty} \lambda^{-3/2(n-1)}$$

und schließlich, indem wir die unendliche Reihe durch das entsprechende Integral nach oben ab-

schätzen,

$$|\varrho_i(x_i)| < 4A \cdot 2^{-3/2n} \quad \text{für } n \geq 4.$$

Wegen der enorm großen Nenner wird $|\varrho_i(x_i)|$ auch bei großen $|a_k|$ immer noch sehr klein sein. Mit anderen Worten: Mögen die Wahrscheinlichkeitsdichten $w(x)$ bzw. $\omega(x)$ auch noch so stark von der kanonischen Dichte abweichen, so gilt doch bei hinreichend großer Partikelzahl die verallgemeinerte BOLTZMANN-Verteilung ω_i in beliebiger Annäherung — gerade so, als ob $w(x)$ kanonisch wäre; die Projektion der Wahrscheinlichkeitsdichte $w(x)$ auf die niedrig-dimensionalen Unterräume Γ_i löscht in den Ergebnissen die jeweiligen Besonderheiten von $w(x)$ weitgehend aus. Berechnen wir die beobachtbaren Erwartungswerte mittels der kanonischen Verteilung, so können Widersprüche gegen die Beobachtung höchstens dann auftreten, wenn die Koeffizienten $|a_k|$ des Polynoms ψ die Größenordnung $\lambda^{3n/2}$ erreichen.

Berechnung der Interferenz-Lagen in den Streukurven fester amorpher Elemente

Von H. RICHTER

Aus dem Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Stuttgart
und dem Institut für Metallphysik am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart
(Z. Naturforschg. 13 a, 32—36 [1958]; eingegangen am 5. November 1957)

Es wird gezeigt, daß der Verlauf der Intensitätskurven fester amorpher Elemente durch Überlagerung von nur wenigen Interferenz-Funktionen zustande kommt. So werden die vorderen Maxima in der Streukurve von festem amorphem Si, Ge, Se, As und Sb im wesentlichen durch die $\sin x_p/x_p$ -Funktionen mit $x_p = k s r_p$ für die Abmessungen r_1 und r_2 des Grundbausteines festgelegt. Die Interferenz-Maxima bei großen $\sin \vartheta/\lambda$ -Werten werden dagegen fast ausschließlich vom kürzesten Atomabstand r_1 bestimmt, was auf eine mit dem Abstand wachsende Streuung der Atomlagen hinweist. In den festen amorphen Elementen liegt demnach kein stabiler Grundbaustein vor.

Wie RICHTER, BREITLING und HERRE¹ gezeigt haben, genügt ein $\sin x_p/x_p$ -Glieder mit $x_1 = k s r_1$ und r_1 als kürzestem Atomabstand zur Bestimmung der Lage der Maxima² in der Streukurve einatomiger Metallschmelzen bzw. zur angenäherten Berechnung des gesamten Intensitätsverlaufes. Die gleichen Überlegungen zur Berechnung der Interferenz-Lagen las-

sen sich auch auf den festen amorphen Körper übertragen.

a) Germanium

Aus der Atomverteilungskurve von amorphem Ge nach FÜRST, GLOCKER und RICHTER³ sowie RICHTER und

¹ H. RICHTER, G. BREITLING u. F. HERRE, Naturwiss. 44, 109 [1957]; Z. Naturforschg. 12 a, 896 [1957].

² Ähnliche Betrachtungen, allerdings lediglich zur Diskussion der Lage des 1. Maximums in der Streukurve von Metallschmelzen, haben bereits KEESOM und DE SMEDT³ mitgeteilt (vgl. auch PRINS⁴ und MARK⁵).

³ W. H. KEESOM u. J. DE SMEDT, Amsterd. Akad. Ber. 25, 118 [1922]; 26, 112 [1923].

⁴ J. A. PRINS, Nature, Lond. 131, 760 [1933].

⁵ H. MARK, Z. Phys. 54, 505 [1929].