

die Frage geprüft, ob es möglich ist, unter Hochdruckatmosphäre tiegelfrei Kristalle zu gewinnen,

Während die bekannten Verfahren zum tiegelfreien Zonenschmelzen mit induktiver Heizung¹¹ für das Schmelzen unter Hochdruckatmosphäre ungeeignet sind, da sie nicht die Verwendung druckfester metallischer Gefäße zulassen, erwies sich ein Verfahren mit Widerstandsheizung, das dem VERNUILLESCHEN Rubinziehverfahren ähnelt, als geeignet.

Zu diesem Zweck wurde ein dreiteiliges Graphitheizrohr mit einer speziell geformten Heizzone in der Mitte (Abb. 5) in den Hochdruckofen eingesetzt. Aus einer Fördervorrichtung rieselt das feinkristalline Material zentral auf die geschmolzene Kuppe eines in der Heizzone befindlichen Stalakmiten auf, der unter gleichzeitiger Drehung nach unten in die kältere Zone weggezogen wird. Die Temperatur der Heizzone steigt infolge Verminderung des Leitungsquerschnitts des Heizrohrs nach oben an, wodurch in gewissen Grenzen ein selbsttätiger Ausgleich zwischen der Nachschubmenge des feinkristallinen Materials, der Dicke des Stalakmiten, der Temperatur und der Wegziehgeschwindigkeit nach unten möglich ist. Das herabrieselnde Material darf nicht zu feinkörnig sein, da es sonst durch die Konvektion des

Gases so stark verwirbelt wird, daß es nicht zentral auf die Schmelzkuppe auftrifft. Es erwies sich als vorteilhaft, das Material (z. B. das feinstkristalline chemisch gefällte ZnS) in Form kleiner gepreßter Pillen zuzuführen.

Wenngleich die auftretenden Schwierigkeiten, etwa im Vergleich zum Ziehen von Ge-Kristallen, erheblich sind, können nach diesem Verfahren bei genügender Konstanthaltung der Parameter bei Temperaturen bis etwa 2000 °C und Drucken bis 150 atü aus Substanzen, die Graphit nicht angreifen, Kristalle gezüchtet werden. Die Arbeiten werden fortgesetzt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. W. HANLE für seine ständige Förderung und Unterstützung zu danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für Gewährung von Sach- und Personalmitteln zu Dank verpflichtet. Die Firma Schunk & Ebe, Gießen, unterstützte das Projekt durch Stiftung zahlreicher hochwertiger Graphitteile, wofür besonders gedankt sei. Ferner überließ uns das Leuchstoffwerk Heidelberg großzügig reinstes Zinksulfid, Cadmiumsulfid und Zinkselenid, das Elektroschmelzwerk Kempen/Allgäu Siliciumcarbid und das Metallwerk Plansee, Reutte/Tirol, Hartstoffsiegel, wofür wir ebenfalls herzlich danken.

Das Ergodenproblem der klassischen statistischen Mechanik

Von RUDOLF KURTH

Aus dem Department of Astronomy der University of Manchester
(Z. Naturforsch. 13 a, 110–113 [1958]; eingegangen am 16. August 1957)

Es wird gezeigt: Zeit- und Phasenmittel sind in den praktisch vorkommenden Fällen „im allgemeinen“ nahezu gleich, wenn die Anzahl der Freiheitsgrade des Systems hinreichend groß und wenn seine Temperatur hinreichend hoch ist. Bei niedrigen Temperaturen ist die annähernde Gleichheit beider Mittelwerte nicht verbürgt.

Ein abgeschlossenes mechanisches System von endlich vielen Freiheitsgraden – sagen wir, um etwas Bestimmtes vor Augen zu haben: ein System von n Massenpunkten, wobei $n \gg 1$ – befindet sich im statistischen Gleichgewicht; das soll heißen, seine statistischen Eigenschaften lassen sich mittels einer zeitunabhängigen Wahrscheinlichkeitsverteilung in seinem $6n$ -dimensionalen Phasenraum Γ beschreiben, etwa mittels einer zeitunabhängigen Wahrscheinlichkeitsdichte $w(x)$. Hierbei bedeutet x den $6n$ -di-

mensionalen Vektor (x_1, x_2, \dots, x_n) und x_i den 6-dimensionalen Orts-Impuls-Vektor des i -ten Partikels. Die für die Rechtfertigung der gesamten statistischen Mechanik fundamentale Ergodenhypothese kann dann so formuliert werden: Die Wahrscheinlichkeit irgendeiner (meßbaren) Teilmenge M von Γ ist gleich der mittleren Verweilzeit des „laufenden Phasenpunktes“ $x = \chi(\dot{x}, t)$ in M . (Hierbei bedeutet t die Zeitvariable, \dot{x} den Phasenpunkt des Systems zur Zeit 0 und $\chi(\dot{x}, t)$ den zur Zeit t).^{1, 2} Allgemei-

¹ E. HOPF, Ergodentheorie, Berlin 1937.

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



ner und genauer formuliert lautet die Hypothese: Ist $f(x)$ irgendeine in Γ erklärte (integrierbare) Funktion, so sind das Phasenmittel

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

und der Grenzwert des Zeitmittels

$$\hat{f}(\vec{x}, t) = \frac{1}{t} \int_0^t f[\chi(\vec{x}, \tau)] d\tau$$

für $t \rightarrow \infty$ einander gleich. Die erste Formulierung (in genauerer Fassung) ergibt sich hieraus, indem man für $f(x)$ die charakteristische Funktion von M

$$e_M(x) = \begin{cases} 1, & \text{wenn } x \in M, \\ 0, & \text{wenn } x \in \Gamma - M, \end{cases}$$

einsetzt. (Etwas andere Fassungen der Hypothese vgl. Anm. 1, 2.)

Die Zeitmittel hängen formal vom Anfangspunkt \vec{x} ab. Nach der Hypothese müßten sie aber in Wirklichkeit alle gleich sein. Das sieht unwahrscheinlich aus. In der Tat scheinen alle Versuche, sie unter wirklich nachprüfbaren Voraussetzungen zu beweisen, erfolglos geblieben zu sein. Auf der anderen Seite liegt aber doch die Interpretation der Wahrscheinlichkeiten als relativer Verweilzeiten durchaus nahe, so daß man sie nicht ohne zwingenden Grund aufgeben möchte. Natürlich könnte die Erfolglosigkeit jener Bemühungen allein durch die mathematischen Schwierigkeiten des Beweises für einen an sich richtigen Satz verursacht sein. Es könnte aber auch sein, daß etwas Unmögliches erstrebt wird, daß die Behauptung *exakter* Gleichheit beider Mittelwerte für *alle* Funktionen (bzw. Mengen) und *alle* Anfangspunkte eine zu starke, zu enge Idealisierung der Wirklichkeit bedeutet, daß sie so also gar nicht richtig ist. Wie dem auch sei: Wenn wir die *annähernde* Gleichheit für die *praktisch vorkommenden* Funktionen und Mengen und für die *weitauß meisten* Anfangspunkte beweisen können, so werden wir alles geleistet haben, was naturwissenschaftlich wirklich benötigt wird.

Welcher Art sind nun die praktisch vorkommenden Funktionen? Das sicherlich wichtigste Beispiel ist die Anzahl $N(x)$ aller Partikel, die sich in einer

beliebig vorgegebenen Menge M^* des 6-dimensionalen Ort-Impuls-Raumes Γ^* befinden (des „ μ -Raumes“ in BOLTZMANNS Bezeichnungsweise). Wir können $N(x)$ folgendermaßen darstellen: M_i^* sei die zu M^* kongruente und kongruent liegende Menge in $\Gamma_i = \{x_i\}$ (dem 6-dimensionalen Phasenraum des i -ten Partikels) und M_i die über M_i^* in Γ errichtete Zylindermenge (d. h. die Menge aller x , für die $x_i \in M_i^*$). Dann ist

$$N(x) = \sum_{i=1}^n e_{M_i}(x)$$

oder, wenn wir die charakteristischen Funktionen in Γ_i mit e^* bezeichnen:

$$N(x) = \sum_{i=1}^n e_{M_i^*}^*(x_i).$$

Das ist eine „Summenfunktion“², d. h. eine Funktion von n Summanden, von denen der i -te allein von Ort und Impuls des i -ten Partikels abhängt. Ähnlich lassen sich nun alle beobachtbaren Größen auf Summenfunktionen zurückführen. Nur der einfacheren Ausdrucks- und Schreibweise halber beschränken wir uns im folgenden auf Summenfunktionen von der Form

$$f(x) = \sum_{i=1}^n g(x_i)$$

und auf Systeme mit gleichen Partikeln, so daß die Wahrscheinlichkeitsdichte $w(x)$ in x_1, x_2, \dots, x_n symmetrisch ist.

An anderer Stelle wurde die Ungleichung

$$\overline{(\hat{h} - h)^2} \leq \overline{(h - \bar{h})^2}$$

für beliebige „Phasenfunktionen“ $h(x)$ bewiesen³. Wir kombinieren sie mit TSCHEBYSCHEFFS Ungleichung⁴

$$P[|h - \bar{h}| \geq k] \leq \frac{1}{k^2} \overline{(h - \bar{h})^2},$$

in der k eine beliebige positive Konstante bedeutet und P die Wahrscheinlichkeit für die in den eckigen Klammern stehende Relation (d. h. für die Menge aller x , für welche die Relation erfüllt ist). Unter der Voraussetzung $g > 0$ wenden wir die Ungleichungen auf die Funktion

³ R. KURTH, Z. angew. Math. Phys. 3, 232 [1952].

⁴ H. CRAMÉR, Mathematical Methods of Statistics, Princeton 1946.

$$h(x) = \frac{f(x) - f}{f}$$

an und erhalten

$$\begin{aligned} P\left[\left|\frac{\hat{f}-f}{f}\right| \geq k\right] &\leq \frac{1}{k^2} \frac{(f-f)^2}{f^2} \\ &= \frac{1}{k^2} \frac{(g-g)^2}{g^2} \left(\frac{1}{n} + \frac{n-1}{n} \varkappa\right), \end{aligned}$$

wobei \varkappa den Korrelationskoeffizienten

$$\varkappa = \frac{(g_1-g)(g_2-g)}{[(g_1-g)^2(g_2-g)^2]^{1/2}}$$

bedeutet; g_i ist hier eine Abkürzung für $g(x_i)$. Das heißt: Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Zeitmittel vom Phasenmittel mindestens um dessen k -faches abweicht, wird beliebig klein, wie klein k auch gewählt sei, wenn nur die Partikelzahl n hinreichend groß und der Korrelationskoeffizient \varkappa hinreichend klein ist.

Wir haben also den Korrelationskoeffizienten \varkappa abzuschätzen. Hängt die Wahrscheinlichkeitsdichte von der HAMILTON-Funktion

$$H(x) \equiv \sum_{i=1}^n H_i(x_i) + R(x), \quad H(x) \geq H(0) = 0,$$

allein ab und ist die Partikelzahl n hinreichend groß, so darf \varkappa anstatt mit der wahren Wahrscheinlichkeitsdichte mit der kanonischen Wahrscheinlichkeitsdichte berechnet werden⁵, die wir ebenfalls mit $w(x)$ bezeichnen wollen:

$$\begin{cases} w(x) = \frac{1}{F} \exp \left\{ -\vartheta \left(\sum_1^n H_i + R \right) \right\}, \\ F = \int \exp \left\{ -\vartheta \left(\sum_1^n H_i + R \right) \right\} dx. \end{cases}$$

Für die Berechnung ist es zweckmäßig, die Dichte

$$\begin{cases} \omega(x) = \frac{1}{\Phi} \exp \left\{ -\vartheta \sum_1^n H_i \right\}, \\ \Phi = \int \exp \left\{ -\vartheta \sum_1^n H_i \right\} dx, \end{cases}$$

einzuführen. Zwischen den „Zustandsintegralen“ F und Φ besteht offensichtlich die Beziehung

$$\Phi = \int e^{\vartheta R} \exp \left\{ -\vartheta \left(\sum_1^n H_i + R \right) \right\} dx = F e^{\vartheta R},$$

⁵ R. KURTH, Über GIBBS' kanonische Wahrscheinlichkeitsverteilung. Z. Naturforschg. 13a, 30 [1958].

die wir in der Form

$$\Phi = F e^{\vartheta \varrho}, \quad e^{\vartheta \varrho} = \overline{e^{\vartheta R}}, \quad \varrho = \text{const} > 0,$$

schreiben. Mit ihr erhalten wir

$$w = e^{\vartheta(\varrho-R)} \omega.$$

Zur Abschätzung des Korrelationskoeffizienten

$$\varkappa = \frac{\overline{g_1 g_2} - \overline{g}^2}{\overline{g^2} - \overline{g}^2}$$

benutzen wir die folgende Beziehung zwischen den Erwartungswerten

$$\bar{h} = \int \bar{h}(x) w(x) dx$$

und

$$\widehat{h} = \int h(x) \omega(x) dx$$

der beliebigen Phasenfunktion $h(x)$:

$$\bar{h} = \widehat{h} + \int h(x) \varphi(x) dx,$$

wobei

$$\begin{aligned} \varphi(x) &\equiv w(x) - \omega(x) \\ &= [e^{\vartheta(\varrho-R)} - 1] \omega. \end{aligned}$$

Auf $\overline{g_1 g_2}$ und \overline{g} angewendet liefert sie

$$\varkappa^2 = O \left[\underbrace{(e^{\vartheta(\varrho-e)} - 1)^2}_{(e^{\vartheta(\varrho-e)} - 1)^2 \rightarrow 0} \right] \quad \text{für} \quad \underbrace{(e^{\vartheta(\varrho-e)} - 1)^2}_{(e^{\vartheta(\varrho-e)} - 1)^2 \rightarrow 0} \rightarrow 0.$$

Hierbei haben wir von der SCHWARZSchen Ungleichung Gebrauch gemacht⁶. Man kann leicht auch den genauen, allerdings etwas komplizierten Ausdruck für \varkappa angeben; indessen begnügen wir uns hier mit der asymptotischen Abschätzung. Insbesondere erhält man

$$\begin{aligned} \varkappa^2 &= \vartheta^2 O \left[\underbrace{(R - \bar{R})^2}_{(R - \bar{R})^2} \right] \\ &= \vartheta^2 O \left[\underbrace{(R - \bar{R})^2}_{(R - \bar{R})^2} \right] \quad \text{für} \quad (R - \bar{R})^2 \rightarrow 0. \end{aligned}$$

Ist also die Streuung der gesamten Wechselwirkungsenergie sehr viel kleiner als die mittlere kinetische Energie eines Partikels, so ist der Korrelationskoeffizient nahezu Null und das System verhält sich mit größter Wahrscheinlichkeit nahezu ergodisch. Anschaulich leuchtet das ohne weiteres ein. Dabei darf die Wechselwirkungsenergie R beliebig großer Werte fähig sein; nicht auf ihren größten Wert kommt es an, sondern auf die Werte-

⁶ HILBERT-COURANT, Die Methoden der mathematischen Physik, Bd. I, Berlin 1937.

verteilung im ganzen, wie sie durch die Streuung gekennzeichnet ist. — Für niedrige Temperaturen kann α groß sein; die Ergodenhypothese braucht dann nicht zuzutreffen.

Wir setzen jetzt α als klein voraus und wenden unsere Ergebnisse auf die eingangs erklärte Funktion $N(x)$ an. Bezeichnen wir die (unter sich gleichen) Wahrscheinlichkeiten der Mengen M_i , M_i^* , M^* mit p^* und die relative Verweilzeit des laufenden Phasenpunktes $\chi(\dot{x}, t)$ in M_i mit τ^* , so wird

$$\bar{e}_{M_i} = \bar{e}_{M_i^2} = p^*, \quad \hat{e}_{M_i} = \tau^*,$$

$$\text{also } \bar{N} = n p^*, \quad \hat{N} = n \tau^*$$

und schließlich

$$P\left[\frac{|\tau^* - p^*|}{p^*} \geq k\right] < \frac{1}{k^2} \frac{1-p^*}{p^*} \left(\frac{1}{n} + \alpha\right),$$

d. h. die relative Verweilzeit des laufenden Phasenpunktes in einer Zylindermenge M_i ist „im allgemeinen“ nahezu gleich der Wahrscheinlichkeit p^* dieser Menge — vorausgesetzt, daß p^* positiv und nicht allzu klein ist.

Indem wir τ^* durch \hat{N}/n ersetzen, können wir die letzte Ungleichung auch so interpretieren: Die relative Anzahl aller Partikel in M^* ist im Zeitmittel „im allgemeinen“ nahezu gleich der Wahrscheinlichkeit von M^* . — Diese Deutung läßt eine erhebliche Verallgemeinerung zu. In ganz ähnlicher Weise kann man nämlich zeigen, daß die Behauptung richtig bleibt, wenn man die Worte „im Zeitmittel“ durch die Worte „in jedem Augenblick“ ersetzt; und diese Aussage bleibt sogar für zeitabhängige Wahrscheinlichkeitsverteilungen richtig. Die Aussage über die relative Verweilzeit dagegen läßt sich nicht auf zeitabhängige Wahrscheinlichkeitsverteilungen übertragen.

Das alles gilt nur für solche Phasenfunktionen, deren Werte der Beobachtung tatsächlich zugänglich sind, d. h. für die Summenfunktionen. Für sie können bei gegebener HAMILTON-Funktion und Wahrscheinlichkeitsverteilung alle angedeuteten Rechnungen prinzipiell und näherungsweise auch praktisch wirklich ausgeführt werden, so daß es möglich ist, für konkret gegebene Daten den Grad der Ergodizität des Systems numerisch abzuschätzen.

Bemerkungen zur Messung des Hall-Effektes in Ferromagneticis

Von K. M. KOCH, W. RINDNER und K. STRNAT

Aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Wien
(Z. Naturforschg. 13 a, 113—116 [1958]; eingegangen am 15. November 1957)

Bei Messungen des HALL-Effektes an ferromagnetischen Streifenproben bewirkt jede Abweichung von der exakten Orientierung der Streifen zur Feldrichtung recht bedeutende Meßfehler, weil die Magnetisierung infolge der Unterschiede der Entmagnetisierungsfaktoren senkrecht und parallel zur Streifenebene nicht mehr mit der Feldrichtung übereinstimmt. Es ist zu erwarten, daß die Fortführung dieser Versuche eine Trennung des ordentlichen und außerordentlichen HALL-Effektes auch bei kleinen Feldstärken ermöglicht.

§ 1.

Die Messung der galvano- und thermomagnetischen Effekte erfolgt im allgemeinen an streifenförmigen Probekörpern, deren kürzeste Dimension in Richtung der magnetischen Kraftlinien liegt. Bei der Untersuchung ferromagnetischer Stoffe ergeben sich aus dieser Formgebung jedoch gewisse Schwierigkeiten, weil infolge des großen und nicht genau angebbaren Entmagnetisierungsfaktors ($N \sim 4\pi$) die Magnetisierung der Probe [$M = (B - H)/4\pi$] aus dem äußeren Feld nur sehr angenähert abgeleitet werden kann. Die Magnetisierung ist aber gerade die Größe, von der — wie wir weiter unten sehen

werden —, der „außerordentliche“ HALL-Effekt abhängen soll. Man hat diese Schwierigkeit durch die Verwendung stabförmiger Proben, deren Längsachse parallel zum Magnetfeld orientiert wurde, zu umgehen versucht¹. Dabei entstanden durch die nicht ganz übersichtliche Strom- und Spannungsverteilung neue Unklarheiten, die die Vergleichbarkeit der Resultate erschweren. Die meisten neueren Untersuchungen, darunter auch eine an unserem Institut durchgeföhrte², sind deshalb doch wieder an der herkömmlichen Streifenform gemacht worden.

Halten wir an der üblichen Darstellung des HALL-Effektes in Ferromagneticis fest, nach der die gemessene Transversalspannung aus zwei Summanden

¹ I. K. KIKOIN, Phys. Z., Sowjetunion **9**, 1 [1936]. — E. M. PUGH, Phys. Rev. **36**, 1503 [1930].

² W. RINDNER u. K. M. KOCH, Z. Naturforschg. **13 a**, 26 [1958].