

gente Potenzreihe

$$A = \frac{\pi}{3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\Gamma(1 + \frac{2}{3}n)} (-\beta)^n. \quad (30)$$

Wegen der Größe von β ist sie aber nur für kleine Felder brauchbar. Für den interessanteren Bereich $\beta > 1$ entwickelt man den Bruch besser nach steigenden Potenzen, und erhält die asymptotische Entwicklung

$$A \sim \frac{\pi}{3\beta} \sum_{n=0}^N \frac{(-\beta)^{-n}}{\Gamma(\frac{1}{3} - \frac{2}{3}n)} \sim \frac{\Gamma(2/3)}{2\sqrt[3]{3}\beta}. \quad (31)$$

Damit erhält man für die Durchlässigkeit in erster Näherung Gl. (I.30.6)⁶, mit dem Wert von KELDYSH (11) für das Matricelement:

$$D = I^2 \left(\frac{2}{3}\right) \frac{1}{12 I^2} \left(\frac{3 \hbar e F}{2 \sqrt{m^*}}\right)^{1/3} \left(1 - \frac{e^3 F}{\pi \varepsilon I^2}\right)^{-1/3} \cdot \left(1 - \sqrt{1 - \frac{e^3 F}{\pi \varepsilon I^2}}\right)^{-2} \cdot \exp \left\{ \frac{e^2}{4 \varepsilon} \frac{\sqrt{2 m^*}}{\hbar} I^{-1/2} - \frac{\pi \sqrt{2 m^*}}{4 \hbar e F} I^{3/2} \right\}. \quad (32)$$

Für die Emissionswahrscheinlichkeit ergibt sich entsprechend

$$w = I^2 \left(\frac{2}{3}\right) 6^{1/3} \frac{V_0}{16 \pi^3} \frac{\hbar^{1/3} (e F)^{10/3}}{(2 m_0^*)^{7/6} \sqrt{|\eta_{1\perp}|} I_0^{7/2}} \cdot \left(1 - \frac{e^3 F}{\pi \varepsilon I^2}\right)^{-1/3} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{e^3 F}{\pi \varepsilon I^2}}\right)^{-2} \cdot \exp \left\{ \frac{e^2}{4 \varepsilon} \frac{\sqrt{2 m_0^*}}{\hbar} I^{-1/2} - \frac{\pi \sqrt{2 m_0^*}}{4 \hbar e F} I^{3/2} \right\} \quad (33)$$

oder numerisch

$$w = 1,05 \cdot 10^{-13} s^{-1} \left(\frac{m}{m_0^*}\right)^{7/6} \frac{V_0}{\sqrt{|\eta_{1\perp}|}} \frac{F^{10/3}}{I_0^{7/2}} (1 - \varphi)^{-1/3} \cdot (1 - \sqrt{1 - \varphi})^{-2} \cdot 10^{-1,75 \sqrt{m_0^*/m} J_0^{2/3}/F + 10 \sqrt{m_0^*/m} J_0 \varepsilon_0/\varepsilon}; \quad (34)$$

$$\varphi \equiv \frac{0,58 \cdot 10^{-6} F \varepsilon_0}{I_0^2}.$$

Gegenüber Gl. (22) ist in Gl. (33) der Koeffizient um etwa vier Zehnerpotenzen kleiner, während der Zusatz im Exponenten eine Vergrößerung um mehrere Zehnerpotenzen bringt; man kann daher nicht allgemein sagen, ob die Emission durch die COULOMBSche Wechselwirkung begünstigt oder gehemmt wird.

⁶ Ein Faktor $4/3$ muß in dieser Gleichung weggelassen werden.

Molekulare Relaxation im μ - und r -Raum

VON EI ITI TAKIZAWA und JOSEF MEIXNER

Aus dem Institut für angewandte Physik der Universität Nagoya, Japan
und aus dem Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule Aachen
(Z. Naturforschg. 14 a, 418—424 [1959]; eingegangen am 16. Januar 1959)

Die Übergänge zwischen den inneren Zuständen eines einzelnen Moleküls werden als MARKOFF-Prozeß beschrieben. Aus ihm wird der MARKOFF-Prozeß für die Besetzungszahlen als Funktionen der Zeit eines Gases mit N gleichen Molekülen hergeleitet und seine Eigenschaften werden untersucht, wobei verschiedene Bedingungen (isothermer Prozeß, Prozeß bei konstanter Energie usw.) zugrunde gelegt werden. Die inneren Variablen des Systems werden zu den makroskopischen Variablen in Beziehung gesetzt und es wird gezeigt, daß wegen der Persistenz der GAUSS-Verteilung alle inneren Variablen mit Ausnahme der den makroskopischen Variablen zugeordneten latent sind. Die Verallgemeinerungsfähigkeit der Ergebnisse wird begründet.

Unter molekularer Relaxation versteht man die Einstellung der Besetzungszahlen der Molekülzustände auf die BOLTZMANN-Verteilung. Dieser Einstellvorgang wird beispielsweise in der Schallabsorption beobachtet. Besonders einfach und durchsichtig sind die Verhältnisse bei Gasen. Sie sind sowohl kinetisch als auch thermodynamisch untersucht worden und es liegt auch eine Fülle von experimentellen Ergebnissen vor¹.

¹ Siehe z. B. H. O. KNESER, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **22**, 121 [1949] und J. J. MARKHAM, R. T. BEYER u. R. B. LINDSAY, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 353 [1951].

Unsere Absicht ist es, die molekulare Relaxation im Gas aus dem Verhalten des Einzelmoleküls herzuleiten. Sofern die Übergänge der Moleküle als voneinander unabhängig angenommen werden dürfen — dies ist der Fall bei isothermer Relaxation —, hat man eine ähnliche Situation wie in der statistischen Mechanik: Das Verhalten des ganzen Gases wird im r -Raum beschrieben; es läßt sich auf die Übergänge des einzelnen Moleküls in dem ihm zugeordneten μ -Raum zurückführen.

Die Gleichung für die Änderung der Verteilung im r -Raum ist ein charakteristisches Beispiel für



eine sogenannte *master equation*. Man kann an ihm eine Reihe von wichtigen Eigenschaften untersuchen, die im allgemeinen auch auf andere Systeme übertragen werden können. Dazu gehört insbesondere die Persistenz der GAUSSschen Verteilung und die Umrechnung der *master equation* von isothermen Prozessen auf Prozesse unter anderen Bedingungen wie die konstanter Energie.

Wichtig erscheint uns auch, daß man an diesem Beispiel unabhängiger Einzelsysteme sowohl den Übergang zur Schwankungstheorie als zu den irreversiblen Prozessen im I -Raum durchführen kann. Damit ist der Satz von der Äquivalenz der Gesetze der mittleren Schwankungsregression und des makroskopischen irreversiblen Vorgangs² wenigstens für solche Systeme auf eine einheitliche Wurzel, nämlich auf das Verhalten des einzelnen Systems im μ -Raum zurückgeführt.

1. Der statistische Prozeß für das einzelne Molekül

Das zu betrachtende Gas bestehe aus N gleichen Molekülen und befinde sich im thermodynamischen Gleichgewicht. Jedes einzelne Molekül kann einen der Zustände $0, 1, 2, \dots, n$ (etwa Schwingungszustände) mit den Energien $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \dots, \varepsilon_n$ einnehmen. Der Zustand 0 sei als Grundzustand gewählt. Die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül im Zustand i zu finden, ist dann

$$w_i = e^{-\varepsilon_i/kT} / \sum_{j=0}^n e^{-\varepsilon_j/kT}. \quad (1)$$

Wir greifen nun ein Molekül heraus und verfolgen sein Schicksal im Lauf der Zeit. Sei $\xi(t)$ die Nummer des Zustandes, den es zur Zeit t einnimmt. Die Funktion $\xi(t)$ kann also nur $n+1$ verschiedene Werte annehmen. Eine Änderung ihres Wertes wird nur dann eintreten, wenn das herausgegriffene Molekül mit einem anderen zusammenstößt, falls wir von Emission und Absorption elektromagnetischer Strahlung absehen dürfen. Natürlich braucht sich ξ nicht bei jedem Stoß zu ändern.

Man kann die beschriebene Funktion $\xi(t)$ als Exemplar eines statistischen Prozesses ansehen. Jedes andere Molekül realisiert ein weiteres Exemplar. Dieser statistische Prozeß hat folgende Eigenschaften:

1. Er ist stationär; d. h. die statistische Funktion $\xi(t+s)$ hat dieselben statistischen Eigenschaften wie $\xi(t)$.

2. Er ist reversibel; d. h. $\xi(t)$ und $\xi(-t)$ haben die gleichen statistischen Eigenschaften.

3. Er hat MARKOFF-Charakter; dies folgt aus der Annahme, daß die Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand i zum Zustand k beim Stoß unabhängig von dem Übergang ist, den das Molekül beim vorhergehenden Stoß durchgeführt hat.

Eine statistische Funktion ist durch die Wahrscheinlichkeiten für jede Folge von Ereignissen (Zuständen) zu jeder Folge von Zeitpunkten charakterisiert. Die Wahrscheinlichkeit w_{ik} des Ereignisses i zur Zeit t_1 und des Ereignisses k zur Zeit t_2 hängt wegen der Stationarität des Prozesses nur von $\tau = t_2 - t_1$ ab. Aus der Definition von $w_{ik}(\tau)$ folgt

$$w_{ik}(\tau) = w_{ki}(-\tau) \quad (i, k = 0, 1, \dots, n). \quad (2)$$

Aus der Reversibilität folgt weiter

$$w_{ik}(\tau) = w_{ik}(-\tau) \quad (i, k = 0, 1, \dots, n). \quad (3)$$

$w_{ik}(\tau)$ ist also eine symmetrische und in τ gerade Matrix. Hieraus kann das Bestehen des detaillierten Gleichgewichts gefolgert werden. Im übrigen gilt

$$\sum_{k=0}^n w_{ik}(\tau) = w_i, \quad \sum_{i=0}^n w_i = 1. \quad (4)$$

Die MARKOFF-Eigenschaft hat zur Folge, daß sich die Wahrscheinlichkeiten für drei und mehr Zeitpunkte durch $w_{ik}(\tau)$ ausdrücken lassen. So ist

$$W(i, \tau, k, \tau', l) = \frac{w_{ik}(\tau) w_{kl}(\tau')}{w_k} \quad (5)$$

die Wahrscheinlichkeit für die Ereignisse i, k, l in den Zeitabständen τ, τ' .

Die Wahrscheinlichkeit des Ereignisses k , wenn um die Zeit τ vorher das Ereignis i vorlag, nennt man bedingte Wahrscheinlichkeit. Sie ist

$$p_{ik}(\tau) = \frac{1}{w_i} w_{ik}(\tau) \quad (\tau \geq 0, i, k = 0, 1, \dots, n), \quad (6)$$

und es gilt

$$w_i p_{ik}(\tau) = w_k p_{ki}(\tau), \quad \sum_{k=0}^n p_{ik}(\tau) = 1, \quad (7)$$

$$\sum_{i=0}^n w_i p_{ik}(\tau) = w_k.$$

Im Abstand $\tau = 0$ besteht volle Korrelation, während für $\tau \rightarrow \infty$ jede Korrelation verlorengeht. Dies

² Vgl. L. ONSAGER, Phys. Rev. **37**, 405; **38**, 2265 [1931].

bedeutet, daß

$$w_{ik}(0) = w_i \delta_{ik}, \quad w_{ik}(\infty) = w_i w_k, \quad (8)$$

$$p_{ik}(0) = \delta_{ik}, \quad p_{ik}(\infty) = w_k. \quad (9)$$

Aus der MARKOFF-Eigenschaft folgt die SMOLUCHOWSKI-Gleichung. Sie lautet in Matrizenschreibweise

$$\mathbf{p}(\tau) \mathbf{p}(\tau') = \mathbf{p}(\tau + \tau') \quad (\tau \geq 0, \tau' \geq 0) \quad (10)$$

und besitzt die Lösung

$$\mathbf{p}(\tau) = \exp[\mathbf{p}'(0) \tau] \quad (\tau \geq 0). \quad (11)$$

2. Die Fokker – Planck-Gleichung im μ -Raum

Wird nicht ein fester Ausgangszustand angenommen wie in der bedingten Wahrscheinlichkeit, ist dieser vielmehr selbst nur durch Wahrscheinlichkeiten $\mathcal{W}_i(0)$ gegeben, so berechnen sich die Wahrscheinlichkeiten $\mathcal{W}_i(t)$ aus

$$\mathcal{W}_i(t) = \sum_{k=0}^n \mathcal{W}_k(0) p_{ki}(t) \quad (t \geq 0, i = 0, 1, \dots, n). \quad (12)$$

Differenziert man diese Gleichung nach der Zeit, so folgt mit Hilfe von (11) nach Elimination der $\mathcal{W}_k(0)$

$$\frac{d}{dt} \mathcal{W}_i = \sum_{k=0}^n \mathcal{W}_k(t) p_{ki}'(0) \quad (t \geq 0, i = 0, 1, \dots, n). \quad (13)$$

Diese Gleichung kann man als FOKKER-PLANCKsche Gleichung im μ -Raum des einzelnen Moleküls bezeichnen. Für $t \rightarrow \infty$ verschwindet $d\mathcal{W}_i/dt$ und die $\mathcal{W}_i(t)$ nehmen die konstanten, nicht verschwindenden Grenzwerte w_i an. Da andererseits (13) auf ein eindeutiges Gleichgewicht führen muß, so folgt, daß der Rang der Matrix $\mathbf{p}'(0)$ gleich n ist.

Wir bemerken noch, daß auch die Matrix

$$P_{ik}(\tau) = p_{ik}(\tau) - p_{0k}(\tau) \quad (i, k = 1, 2, \dots, n) \quad (14)$$

der Funktionalgleichung (10) genügt und daß daher

$$\mathbf{P}(\tau) = \exp[\mathbf{P}'(0) \tau] \quad (\tau \geq 0) \quad (15)$$

ist. Man kann dann (13) auch in der Gestalt

$$\frac{d}{dt} \mathcal{W}_i(t) = \sum_{k=1}^n [\mathcal{W}_k(t) - w_k] P_{ki}'(0) \quad (16)$$

$$(t \geq 0, i = 1, 2, \dots, n)$$

schreiben. Die Matrix $P_{ki}'(0)$ hat, wie man leicht zeigt, nur positive Eigenwerte.

3. Die Zustandsverteilung im Gas

Unser Ziel ist zunächst die Berechnung der Wahrscheinlichkeit $\mathcal{W}(N_0, N_1, \dots, N_n; \tau; N_0', N_1', \dots, N_n')$ dafür, daß die Zustände $0, 1, \dots, n$ von N_0, N_1, \dots, N_n Molekülen und um die Zeit τ später von N_0', N_1', \dots, N_n' Molekülen eingenommen werden. Dies ist eine Wahrscheinlichkeit für einen Prozeß $N_1(t), N_2(t), \dots, N_n(t)$. $N_0(t)$ ist dann durch $N - N_1 - \dots - N_n$ gegeben. Auch dieser Prozeß ist stationär, reversibel und von MARKOFF-Charakter. Die genannte Wahrscheinlichkeit läßt sich durch die erzeugende Funktion

$$\psi(\lambda_i, \mu_k; \tau) = \sum_{i,k=0}^n w_{ik}(\tau) \lambda_i \mu_k \quad (17)$$

ausdrücken. Es gilt

$$\sum_{N_i} \sum_{N_j'} \mathcal{W}(N_0, \dots, N_n; \tau; N_0', \dots, N_n') \lambda_0^{N_0} \lambda_1^{N_1} \dots \lambda_n^{N_n} \mu_0^{N_0'} \mu_1^{N_1'} \dots \mu_n^{N_n'} = [\psi(\lambda_i, \mu_k; \tau)]^N.$$

Hierin erstrecken sich die Summen über alle $N_i \geq 0$ und $N_j' \geq 0$ mit $\sum_{i=0}^n N_i = N$, $\sum_{j=0}^n N_j' = N$. Die λ_i und μ_k sind unabhängige Variable.

Der Beziehung (18) liegt die Annahme zugrunde, daß die einzelnen Moleküle in ihren Übergängen voneinander unabhängig sind; dies ist gleichbedeutend mit isothermer Relaxation oder mit unendlich großer spezifischer Wärme der Translation. Die notwendigen Modifikationen für Relaxation unter anderen Bedingungen werden später besprochen.

Während der Prozeß $\xi(t)$ durch eine einzige statistische Funktion mit dem Wertevorrat $0, 1, \dots, n$ dargestellt wird, ist der zusammengesetzte Prozeß durch n statistische Funktionen $N_1(t), \dots, N_n(t)$ mit dem Wertevorrat $0, 1, 2, \dots, N$ für jede einzelne Funktion gegeben.

Aus (18) lassen sich in bekannter Weise die Momente durch partielle Differentiationen nach den λ_i, μ_k berechnen. Es ergibt sich

$$\langle N_i \rangle = N w_i, \quad \langle (N_i - N w_i) (N_k - N w_k) \rangle = N w_i (\delta_{ik} - w_k),$$

$$\langle (N_i - N w_i) (N_k' - N w_k) \rangle = N (w_{ik} - w_i w_k). \quad (19)$$

Von besonderem Interesse ist natürlich der Fall, daß N und damit im allgemeinen auch alle N_i sehr groß sind. Unter Heranziehung des Grenzwertsatzes der Wahrscheinlichkeitsrechnung folgt, daß die durch (18) definierte Wahrscheinlichkeitsverteilung für

sehr große N durch eine GAUSSsche Verteilung approximiert wird. Ihre Momente bis zur zweiten Ordnung sind mit (19) bekannt; sie läßt sich daher sofort anschreiben. Es ist jedoch zweckmäßig, erst neue Variable γ_i ($i=0, 1, \dots, n$) mittels

$$N_i = N w_i + \sqrt{N} \gamma_i \quad (20)$$

einzuführen. Dann ist

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^n \gamma_i &= 0, \quad \langle \gamma_i \rangle = \langle \gamma_i' \rangle = 0, \\ \langle \gamma_i \gamma_k \rangle &= \langle \gamma_i' \gamma_k' \rangle = w_i (\delta_{ik} - w_k), \\ \langle \gamma_i \gamma_k' \rangle &= w_{ik}(\tau) - w_i w_k. \end{aligned} \quad (21)$$

Die gesuchte Wahrscheinlichkeitsverteilung lautet dann

$$W(\gamma_i; \tau; \gamma_j') \sim \exp \left[-\frac{1}{2} \tilde{\mathbf{Y}} \mathbf{X} \mathbf{\gamma} + \tilde{\mathbf{Y}} \mathbf{Y} \mathbf{\gamma}' - \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{Y}}' \mathbf{X} \mathbf{\gamma}' \right]. \quad (22)$$

Hierin sind die Größen $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n$ zum Vektor $\mathbf{\gamma}$ beziehungsweise zum transponierten Vektor $\tilde{\mathbf{Y}}$ zusammengefaßt. Die Matrix \mathbf{X} darf symmetrisch angenommen werden. Die Matrizen \mathbf{X} und \mathbf{Y} hängen von τ ab und lassen sich mit Hilfe von (21) berechnen. Sie bestimmen sich aus den Gleichungen

$$\mathbf{X} - \mathbf{Y} \mathbf{X}^{-1} \tilde{\mathbf{Y}} = \mathbf{X}(\infty) = \left\| \frac{1}{w_0} + \frac{\delta_{ik}}{w_i} \right\|, \quad (23)$$

$$\mathbf{Y} \mathbf{X}^{-1} = \mathbf{P}(\tau). \quad (24)$$

Man drückt nun zweckmäßig die γ_i durch neue Größen β_i über eine lineare Transformation

$$\mathbf{\gamma} = \mathbf{S} \boldsymbol{\beta} \quad (25)$$

aus und wählt die Matrix \mathbf{S} so, daß die Matrix $\mathbf{X}(\infty)$ (sie hat eine positiv definite quadratische Form) in eine Einheitsmatrix und gleichzeitig die symmetrische Matrix $\mathbf{P}'(0) \mathbf{X}(\infty)$ in eine Diagonalmatrix transformiert wird. Dann ist

$$\tilde{\mathbf{S}} \mathbf{X}(\infty) \mathbf{S} = \mathbf{1}, \quad \tilde{\mathbf{S}} \mathbf{P}'(0) \mathbf{X}(\infty) \mathbf{S} = - \left\| \frac{1}{\tau_i} \delta_{ik} \right\| \quad (26)$$

mit positiven τ_i . Führt man die Matrizen $\mathbf{x} = \tilde{\mathbf{S}} \mathbf{X} \mathbf{S}$, $\mathbf{y} = \tilde{\mathbf{S}} \mathbf{Y} \mathbf{S}$ ein, so gehen die Gln. (23) und (24) unter Zuhilfenahme von (15) über in

$$\mathbf{x} - \mathbf{y} \mathbf{x}^{-1} \tilde{\mathbf{y}} = \mathbf{1}, \quad \mathbf{y} \mathbf{x}^{-1} = \exp \left\| -(\tau/\tau_i) \delta_{ik} \right\|. \quad (27)$$

Diese Gleichungen lassen sich leicht lösen und füh-

ren auf

$$x_{ik}(\tau) = [1 - e^{-2\tau/\tau_i}]^{-1} \delta_{ik} \quad (i, k = 1, 2, \dots, n), \quad (28)$$

$$y_{ik}(\tau) = e^{-\tau/\tau_i} [1 - e^{-2\tau/\tau_i}]^{-1} \delta_{ik} \quad (i, k = 1, 2, \dots, n). \quad (29)$$

Man kann daher den Prozeß $\gamma_i(t)$ ($i=1, 2, \dots, n$) auf einen Prozeß $\beta_i(t)$ ($i=1, 2, \dots, n$) ohne Korrelation zwischen den Funktionen $\beta_i(t)$ zurückführen. Dieses Ergebnis findet sich auch bei HASHITSUME³. Es ist das Gegenstück zur Hauptachsentransformation der freien Energie und der phänomenologischen Gleichungen in der thermodynamischen Theorie der Relaxationserscheinungen⁴.

Die bedingten Wahrscheinlichkeiten sind

$$\begin{aligned} P(\gamma_i | \tau, \gamma_j') & \\ \sim \exp \left[-\frac{1}{2} (\tilde{\mathbf{Y}}' - \tilde{\mathbf{Y}} \mathbf{Y} \mathbf{X}^{-1}) \mathbf{X} (\mathbf{\gamma}' - \mathbf{X}^{-1} \tilde{\mathbf{Y}} \mathbf{\gamma}) \right], \end{aligned} \quad (30)$$

beziehungsweise

$$P(\beta_i | \tau, \beta_j') \sim \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left(\beta_i' - \frac{y_{ii}}{x_{ii}} \beta_i \right)^2 x_{ii} \right]. \quad (31)$$

4. Die Fokker-Plancksche Gleichung im Γ -Raum

Man bestätigt durch Einsetzen von (31), daß P der Differentialgleichung

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\tau_i} \left[\frac{\partial}{\partial \beta_i'} (\beta_i' P) + \frac{\partial^2 P}{\partial \beta_i'^2} \right] \quad (32)$$

genügt. Eine beliebige anfängliche Wahrscheinlichkeitsverteilung $W(\beta_i, 0)$ entwickelt sich, wie leicht zu sehen, nach derselben Differentialgleichung

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\tau_i} \left[\frac{\partial}{\partial \beta_i} (\beta_i W) + \frac{\partial^2 W}{\partial \beta_i^2} \right]. \quad (33)$$

Dies ist eine FOKKER-PLANCKsche Differentialgleichung im Γ -Raum. Sie ist gleichzeitig eine sogenannte *master equation* im Raum der Variablen β_i . Sie hat zwar nicht die allgemeine Form einer Integrodifferentialgleichung, kann aber als solche mit einem sehr „schmalen“ Kern geschrieben werden (siehe VAN KAMPEN⁵).

Ihre Eigenfunktionen ergeben sich durch Separation nach den Variablen t, β_i zu

³ N. HASHITSUME, Progr. Theor. Phys. **15**, 369 [1956].

⁴ J. MEIXNER, Z. Naturforschg. **4 a**, 594 [1949].

⁵ N. G. VAN KAMPEN, Physica **23**, 707 [1957].

$$\mathcal{W}_{l_1, l_2, \dots, l_n}(\beta_i, t) = \exp \left[-\frac{t}{\tau} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \beta_i^2 \right] He_{l_1}(\beta_1) \dots He_{l_n}(\beta_n). \quad (34)$$

Hierin bedeutet $He_{l_i}(\beta_i)$ ein HERMITESCHES Polynom vom Grad l_i . Die Zeitkonstante τ ist durch

$$\frac{1}{\tau} = \sum_{j=1}^n \frac{l_j}{\tau_j} \quad (35)$$

bestimmt. Dieser Ausdruck, in welchem die l_i alle nichtnegativen ganzen Zahlen annehmen können, gibt das Spektrum aller Relaxationszeiten. Unter

ihnen sind ersichtlich die Relaxationszeiten $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$ im μ -Raum enthalten.

Die Mittelwerte jedes Potenzproduktes der β_i genügen einfachen Differentialgleichungen. Man erhält sie, indem man (33) mit $\left(\sum_{i=1}^n q_i \beta_i \right)^s$ mit beliebigen Konstanten q_i multipliziert und über den β -Raum integriert. Nach partieller Integration findet man

$$\frac{d}{dt} \left\langle \left(\sum_{i=1}^n q_i \beta_i \right)^s \right\rangle = -s \sum_{i=1}^n \frac{1}{\tau_i} \left\langle q_i \beta_i \left(\sum_{j=1}^n q_j \beta_j \right)^{s-1} \right\rangle + s(s-1) \sum_{i=1}^n \frac{q_i^2}{\tau_i} \left\langle \left(\sum_{j=1}^n q_j \beta_j \right)^{s-2} \right\rangle \quad (s=1, 2, \dots). \quad (36)$$

Insbesondere ist für $s=1$

$$\frac{d}{dt} \langle \beta_i(t) \rangle = -\frac{1}{\tau_i} \langle \beta_i(t) \rangle \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (37)$$

und für $s=2$

$$\frac{d}{dt} \langle \beta_i(t) \beta_k(t) \rangle = -\left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_k} \right) \langle \beta_i(t) \beta_k(t) \rangle + \frac{2}{\tau_i} \delta_{ik} \quad (i, k=1, 2, \dots, n). \quad (38)$$

Die Mittelwerte $\langle \beta_i(t) \rangle$ genügen somit denselben Relaxationsgleichungen, die für die Wahrscheinlichkeiten $\mathcal{W}_i(t)$ im μ -Raum [siehe (16)] gelten.

Ferner gilt der Satz: Jede anfängliche GAUSS-Verteilung stellt sich auf die Gleichgewichtsverteilung über GAUSS-Verteilungen ein. Zum Beweis hat man nur zu zeigen, daß die GAUSS-Verteilung

$$\mathcal{W} = \frac{|b_{ik}|^{1/2}}{\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^n b_{ik} (\beta_i - b_i) (\beta_k - b_k) \right] \quad (39)$$

mit geeigneten Zeitfunktionen $b_{ik}(t)$ und $b_i(t)$ der Gleichung (33) genügt und daß die $b_{ik}(0)$ und $b_i(0)$ willkürlich vorgeschrieben werden können. Man findet als notwendige und hinreichende Bedingungen

$$b^{ik}(t) = [b^{ik}(0) - \delta_{ik}] e^{-(t/\tau_i) - (t/\tau_k)} + \delta_{ik}, \quad (40)$$

$$b_i(t) = b_i(0) e^{-t/\tau_i},$$

wenn b^{ik} die zu b_{ik} reziproke Matrix ist. Die Endwerte entsprechen natürlich mit $b_i(\infty) = 0$, $b_{ik}(\infty) = \delta_{ik}$ der Gleichgewichtsverteilung.

5. Schwankungen bei konstanter Energie

Die Berechnung von $\mathcal{W}(N_i; \tau; N_k')$ in (18) setzt voraus, daß die Wahrscheinlichkeiten w_i und $w_{ik}(\tau)$

von den Verteilungen N_i und N_k' unabhängig sind. Im abgeschlossenen Gas ist dies jedoch nicht der Fall. Sind z. B. in einem Zeitpunkt alle Moleküle im Grundzustand, so ist die Temperatur der Translation entsprechend erhöht und die w_i sind dann für diese augenblickliche und nicht für die mittlere Translationstemperatur zu nehmen. Wir können diesen Umstand leicht berücksichtigen, wenn wir annehmen, daß auch beim abgeschlossenen Gas der Prozeß $\gamma_i(t)$ ($i=1, 2, \dots, n$) stationär, reversibel und von MARKOFF-Charakter ist. Dann muß wieder eine Wahrscheinlichkeitsverteilung der Gestalt (22) bestehen, aber jetzt mit abgeänderten Matrizen \mathbf{X} , \mathbf{Y} . Diese findet man durch Vergleich mit den thermodynamischen Funktionen und mit den phänomenologischen Gleichungen. Seien mit α_i die Konzentrationen der Moleküle in den Zuständen $1, 2, \dots, n$ bezeichnet. Man ordnet ihnen Affinitäten A_i über die GIBBSsche Fundamentalgleichung für die spezifischen Größen

$$du = T ds - p dv - \sum_{i=1}^n A_i d\alpha_i \quad (42)$$

zu. Die α_i hängen mit den γ_i über $\alpha_i = w_i + \gamma_i/\sqrt{N}$ zusammen. Mit m = Masse des Gases werden die Gleichgewichtsschwankungen durch die Verteilung

$$\exp\left(\frac{m}{2kT} \sum_{i,k=1}^n \frac{\partial A_i}{\partial \alpha_k} (\alpha_i - w_i) (\alpha_k - w_k)\right) \quad (43)$$

$$= \exp\left(\frac{m}{2NkT} \sum_{i,k=1}^n \frac{\partial A_i}{\partial \alpha_k} \gamma_i \gamma_k\right)$$

gegeben. Ein Vergleich mit (23) gibt also

$$\mathbf{X} - \mathbf{Y} \mathbf{X}^{-1} \tilde{\mathbf{Y}} = - \frac{m}{NkT} \left\| \frac{\partial A_i}{\partial \alpha_k} \right\|. \quad (44)$$

Lauten die phänomenologischen Gleichungen

$$\dot{\alpha}_i = \sum_{k=1}^n \Gamma_{ik} A_k \quad (i=1, 2, \dots, n),$$

so findet man weiter durch Vergleich mit (24)

$$P'_{li}(0) = \sum_{k=1}^n \Gamma_{ik} \frac{\partial A_k}{\partial \alpha_l}, \quad \mathbf{Y} \mathbf{X}^{-1} = \exp[\mathbf{P}'(0) \tau]. \quad (45)$$

Sind die Matrizen Γ_{ik} und $\partial A_k / \partial \alpha_l$ bekannt, so erlauben diese Gleichungen \mathbf{X} und \mathbf{Y} als Funktionen der Zeit zu berechnen. Nun ist Γ_{ik} eine von den Bedingungen des Relaxationsvorgangs unabhängige symmetrische Matrix mit positiv definiter quadratischer Form, nämlich die Matrix der phänomenologischen Koeffizienten. Die Symmetrie ist der Ausdruck der ONSAGERSchen Reziprozitätsrelationen. Die Differentialquotienten $\partial A_k / \partial \alpha_l$ sind jedoch bei den Bedingungen des Relaxationsvorgangs etwa $T, v = \text{konstant}$ oder $u, v = \text{konstant}$, zu berechnen⁶; sie besitzen eine negativ definite quadratische Form. Bezeichnet man die Matrix $\partial A_k / \partial \alpha_l$ kurz mit $-\mathbf{A}$, so ist die Korrelationsmatrix des Prozesses

$$\mathbf{R}(t) = \exp(-\mathbf{A} \mathbf{\Gamma} t);$$

die Streumatrix ist die reziproke Matrix zu $m \mathbf{A} / NkT$. Hieraus folgt: Werden die Bedingungen des Prozesses so abgeändert, daß die mittleren Schwankungen kleiner werden (das ist etwa der Fall beim Übergang von isothermen Schwankungen zu Schwankungen bei konstanter Energie), so werden die Relaxationszeiten kleiner, die Korrelationslängen kürzer. Quantitativ kann man diesen Zusammenhang in folgender Weise anschreiben

$$\mathbf{R}(t) = \exp\left[-\frac{NkT}{m} \boldsymbol{\sigma}^{-1} \mathbf{\Gamma} t\right], \quad (46)$$

wenn $\boldsymbol{\sigma}$ die Schwankungsmatrix mit den Elementen $\sigma_{ik} = \langle \gamma_i \gamma_k \rangle$ bedeutet.

6. Bemerkungen

Wenn auch die obigen Ausführungen am Beispiel des Gases durchgeführt werden, so erkennt man doch

ohne weiteres, daß für andere Systeme, die sich aus nahezu unabhängigen Teilsystemen aufbauen, ganz analoge Überlegungen durchgeführt werden können. Beispiele sind Systeme mit Teilchen, die eine BROWNSCHE Bewegung ausführen. In diesem Falle sind die Koordinaten und Impulse des BROWNSCHEN Teilchens statistische Funktionen der Zeit; ihre Gesamtheit entspricht dem Prozeß $\xi(t)$. Der Wertevorrat ist jetzt nicht mehr diskret sondern kontinuierlich. Dem Prozeß $N_1(t), \dots, N_n(t)$ entspricht nun ein Prozeß $f(q_i, p_i; t)$, in welchem

$$N f(q_i, p_i; t) dq_i dp_i$$

die Zahl der Teilchen bedeutet, die zur Zeit t Koordinaten q_i und Impulse p_i in den Intervallen $dq_i dp_i$ besitzen.

Im allgemeinen lassen sich makroskopische Systeme mit inneren Variablen $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ nicht durch Zurückführung auf den μ -Raum behandeln. Wie VAN KAMPEN⁵ ausgeführt hat, kann man aber die master equation auch für solche Systeme stets in eine FOKKER-PLANCKSche Gleichung umwandeln, die bei kleinen Abweichungen vom Gleichgewicht immer in die Gestalt (32) gebracht werden kann. Damit ergibt sich die Möglichkeit, die Wahrscheinlichkeitsfunktionen des MARKOFFSchen Prozesses wie im vorhergehenden Abschnitt durch thermodynamische Größen und durch die Koeffizienten der phänomenologischen Gleichungen auszudrücken.

In diesem Zusammenhang erscheint uns noch ein anderer Punkt wichtig. Man kann jede Lösung der FOKKER-PLANCKSchen Gl. (33) nach Eigenfunktionen (34) mit $t=0$ und mit Koeffizienten $\xi_{l_1, \dots, l_n}(t)$ entwickeln. Diese Koeffizienten haben dann den Charakter von inneren Variablen⁷; sie genügen, wie man sieht, einfachen und unabhängigen Relaxationsgleichungen. Es ist auf den ersten Blick merkwürdig, daß man bei einem System mit n makroskopischen Variablen $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ auf eine unendliche Gesamtheit von inneren Variablen $\xi_{l_1, \dots, l_n}(t)$ mit unendlich vielen Relaxationszeiten (35) geführt wird. Tatsächlich sind jene ξ_{l_1, \dots, l_n} für welche nur einer der Indices l_i von Null verschieden ist, zu den Mittelwerten $\beta_i(t)$ proportional und damit Linearkombinationen der makroskopischen Variablen α_i . Die ξ_{l_1, \dots, l_n} mit der Indexsumme 2 sind mit der Schwankungsmatrix der bedingten Wahrscheinlich-

⁶ Siehe J. MEIXNER, Kolloid-Z. **134**, 3 [1953] und Z. Naturforsch. **4a**, 594 [1949].

⁷ Siehe auch J. MEIXNER, Z. Phys. **149**, 624 [1957].

keit (31) verknüpft usw. Man kann nun nach VAN KAMPEN⁵ argumentieren, daß das makroskopische Verhalten des Systems bei genügend grober Beobachtung durch die $\alpha_i(t)$ allein, also die ξ_{l_1, \dots, l_n} mit der Indexsumme 1 beschrieben wird, weil dann eben die Schwankungen nicht mehr beobachtbar sind. Wenn man aber annimmt, daß die FOKKER-PLANCK-Gleichung nur die thermischen Schwankungen beschreibt, so wären unter diesen Umständen bereits die ξ_{l_1, \dots, l_n} mit der Indexsumme 1 unterhalb der Beobachtungsgenauigkeit. Es ist aber gerade der Sinn der FOKKER-PLANCKschen-Gleichung, daß sie die Entwicklung des Systems auch dann beschreibt, wenn der Anfangszustand vom Gleichgewicht viel stärker abweicht, als den mittleren Schwankungen entspricht. Solche Abweichungen brauchen aber nicht auf ξ_{l_1, \dots, l_n} mit der Indexsumme 1, also auf die makroskopischen Variablen α_i beschränkt zu sein. Vielmehr kann man beispielsweise Anfangszustände herstellen, bei denen je die Hälfte der Moleküle im Grundzustand und im höchsten angeregten Zustand sind, während die dazwischen liegenden Zustände unbesetzt sind. Dann liegen auch die zweiten Momente der Wahrscheinlichkeitsverteilung \mathcal{W} erheblich über den mittleren thermischen Schwankungen und auch die ihnen zugeordneten inneren Variablen mit der Indexsumme 2 sind dann zweifellos im Prinzip beobachtbar, auch wenn die Beobachtungsgenauigkeit nicht ausreicht, die thermischen Schwankungen zu bemerken.

Die besondere Stellung der makroskopischen Variablen, also der ξ_{l_1, \dots, l_n} mit der Indexsumme 1, folgt aus einem anderen Grund, nämlich aus der Persistenz der GAUSSschen Verteilung. Geht man von einer Gleichgewichtsverteilung aus und erhöht plötzlich, etwa durch Kompression, die Translations-temperatur von T' auf T , so ist $\mathcal{W}(\beta_i, 0)$ durch eine BOLZMANN-Verteilung zur Temperatur T' ge-

geben. Sie entwickelt sich also über GAUSS-Verteilungen nach der Gleichgewichtsverteilung zur Temperatur T gemäß (39) mit (40) und (41). Die Schwankungen der Ausgangsverteilung sind aber thermische Schwankungen, und bei genügend kleinem Temperaturunterschied $T - T'$ ist $b^{ik}(0) \approx \delta_{ik}$ (wegen der gewählten orthogonalisierten Variablen β_i). Es bleibt also stets $b^{ik}(t) \approx \delta_{ik}$. Operiert man am System nur über seine thermodynamischen Variablen (Druckänderungen, Temperaturänderungen), so kann man zwar mit den Variablen α_i aus dem Bereich der thermischen Schwankungen herauskommen, nicht aber mit den Variablen ξ_{l_1, \dots, l_n} mit der Indexsumme 2. Analoges gilt für innere Variable mit größerer Indexsumme. Auch bei Zustandsänderungen, die nicht schnell geschehen, also etwa bei vorgeschriebenen Zeitfunktionen für Temperatur und Druck, falls diese nur hinreichend kleine Änderungen erfahren, bleiben diese Verhältnisse bestehen. Dies geht aus den Ergebnissen einer Untersuchung von CALLEN⁸ hervor. Andere Situationen können sich jedoch bei andersartigen Eingriffen wie optischem Pumpen ergeben.

Die Persistenz der GAUSS-Verteilung rechtfertigt auch den Beweis der ONSAGERSchen Reziprozitätsbeziehungen, den DE GROOT und MAZURE⁹ auf der Grundlage der master equation gegeben haben¹⁰; denn ihre Annahme, daß die Abweichung von der Gleichgewichtsverteilung eine lineare Funktion der makroskopischen Variablen ist, ist mit der Annahme einer GAUSS-Verteilung im Rahmen der linearen Theorie äquivalent und damit keine Annahme mehr, sondern eine Folge des Persistenzsatzes, soweit die master equation als FOKKER-PLANCK-Gleichung geschrieben werden kann.

Die ALEXANDER-von-HUMBOLDT-Stiftung hat unsere Zusammenarbeit durch ein Stipendium für einen der Autoren, É. I. TAKIZAWA, ermöglicht, wofür er ihr seinen verbindlichen Dank ausspricht.

⁸ H. B. CALLEN, Phys. Rev. **111**, 367 [1958].

⁹ S. R. DE GROOT u. P. MAZURE, Physica **23**, 73 [1957].

¹⁰ Vgl. die Bemerkung von C. C. TORRANCE in Mathematical Reviews **18**, 686 [1957].