

# Der Ergodensatz in der Quantenmechanik

Autor(en): **Fierz, M.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **28 (1955)**

Heft VII

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-112631>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Der Ergodensatz in der Quantenmechanik

von M. Fierz.

(7. XI. 1955.)

*Zusammenfassung:* Es wird gezeigt, dass die Annahme v. NEUMANNs über die „Gleichverteilung“ der makroskopischen Beobachter unbefriedigend ist. Da aber zum Beweise des Ergodensatzes in der Quantenmechanik eine Wahrscheinlichkeitsannahme a priori nicht vermieden werden kann, wird vorgeschlagen, die Annahme v. NEUMANNs durch eine solche über die Verteilung mikroskopischer Störungen des Systems zu ersetzen.

Die Frage des Ergodensatzes in der Quantenmechanik hat zuerst v. NEUMANN<sup>1)</sup> diskutiert. Seine Ansätze haben PAULI und FIERZ<sup>2)</sup> weiter verfolgt.

Diese Arbeiten sind aber in verschiedener Hinsicht nicht befriedigend, weshalb das Problem hier erneut erörtert werden soll. Dabei werden wir an der durch v. NEUMANN eingeführten Charakterisierung makroskopischer Beobachter und makroskopischer Zustandsgrößen festhalten.

Um die Gedankengänge klar darzustellen, soll der Ergodensatz und der Begriff eines makroskopischen Beobachters zuerst im Rahmen der klassischen Mechanik betrachtet werden.

Wir schliessen uns der Auffassung EINSTEINS<sup>3)</sup> an, dass die mechanische Wärmetheorie Aussagen über die Zeitgesamtheit eines einzigen Systems mache. Falls der Ergodensatz gilt, so ist diese der mikrokanonischen Gesamtheit der statistischen Mechanik äquivalent.

Wenn man aus dem Ergodensatz auf die physikalische Gleichwertigkeit der Zeitgesamtheit und der mikrokanonischen Gesamtheit schliesst, so bleibt doch logisch ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Gesamtheiten bestehen. Die Zeitmittelwerte sind Grenzwerte der Gestalt

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt$$

über Funktionen  $f(t)$  im Phasenraum. Dagegen kann man statistische Mittelwerte bekanntlich nicht als Grenzwerte irgendwelcher

Häufigkeiten betrachten. Streng genommen ist also die „statistische“ Mechanik keine statistische Theorie im Sinne der Wahrscheinlichkeitsrechnung. Man darf darum mit einem gewissen Recht die Meinung vertreten, den statistischen Gesamtheiten der statistischen Mechanik komme keine direkte physikalische Bedeutung zu; sie seien mathematisch nützliche Fiktionen.

Die Quantenmechanik freilich handelt grundsätzlich von statistischen Gesamtheiten. Hier spielt der Wahrscheinlichkeitsbegriff eine entscheidende Rolle. Für die Wärmetheorie kommt es aber auch hier wieder auf eine Zeitgesamtheit an.

### I. Klassische Theorie.

Wir betrachten ein einziges, energetisch abgeschlossenes System mit sehr vielen Freiheitsgraden. Sein Zustand wird mikroskopisch durch einen Punkt im Phasenraum  $(p_k, q_k)$  beschrieben ( $k = 1 \dots f$ ).

Falls sich der Phasenpunkt in dem Gebiet  $G_\alpha$  des Phasenraumes befindet, so beobachtet der makroskopische Beobachter den makroskopischen Zustand  $\alpha$ . Den verschiedenen makroskopischen Zuständen  $\alpha$  entsprechend, wird der Phasenraum in *Phasenzellen* eingeteilt, deren Phasenausdehnung  $\Omega_\alpha$  durch

$$\Omega_\alpha = \int_{G_\alpha} \prod_k dp_k dq_k \quad (1)$$

gegeben ist.

Eine der makroskopischen Zustandsgrößen ist die makroskopische Energie. Der Energiewert  $E$  wird dann beobachtet, wenn der Phasenpunkt in der *Energieschale*  $G_E$  liegt, die durch die Ungleichung

$$E \leq H(p, q) \leq E + \Delta E \quad (2)$$

charakterisiert ist.  $\Delta E$  ist dabei ein Mass für die Messgenauigkeit des Beobachters. Die Ausdehnung der Energieschale nennen wir  $\Omega_E$ . (Falls das System aus  $N$  gleichartigen Teilchen besteht, so hat man die Phasenausdehnungen (1) noch durch  $N!$  zu dividieren.)

Da der Beobachter neben der Energie noch andere Zustandsgrößen messen kann, ist die Energieschale in entsprechende Phasenzellen eingeteilt, die wir  $G_{\alpha E}$  nennen. Wir nehmen an, die Anzahl der Zustände  $M$  in der Energieschale sei zwar sehr gross, aber endlich. Es gilt

$$\sum_{\alpha=1}^M \Omega_{\alpha E} = \Omega_E. \quad (3)$$

Im Verlaufe der Zeit bewegt sich der Phasenpunkt in der Energie-

schale. Die makroskopische Zustandsänderung kann darum durch eine Funktion  $\chi_\alpha(t)$  beschrieben werden, die folgende Eigenschaft besitzt:

$$\left. \begin{aligned} \chi_\alpha(t) &= 1 && \text{wenn der Phasenpunkt in } G_\alpha \\ &= 0 && \text{wenn der Phasenpunkt ausserhalb } G_\alpha \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

( $\chi_\alpha(t)$  ist nur innerhalb der Energieschale  $E$  von Null verschieden. Wir lassen darum im folgenden den Index  $E$  neben  $\alpha$  weg.) Da der Phasenpunkt sich irgendwo in der Energieschale befinden muss, so gilt stets:

$$\sum_\alpha \chi_\alpha(t) = 1.$$

Der Verlauf von  $\chi_\alpha(t)$  hängt von den Anfangsbedingungen ab und ist durch die Hamiltonschen Gleichungen des Systems bestimmt. Diese können freilich für ein makroskopisches System nicht gelöst werden. Für die Anwendung in der statistischen Mechanik genügt aber folgende Aussage über das mittlere Verhalten von  $\chi_\alpha(t)$  im Verlauf der Zeit: Für „fast alle“ mikroskopischen Anfangswerte ( $p_k, q_k$ ) ist die mittlere Häufigkeit, mit der ein Zustand  $\alpha$  getroffen wird zu  $\Omega_\alpha$  proportional:

$$\bar{\chi}_\alpha = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \chi_\alpha(t) dt = \frac{\Omega_\alpha}{\Omega_E}. \quad (6)$$

Wenn (6) erfüllt ist, nennt man das System *ergodisch*. Der Ausdruck „fast alle“ ist hier in dem Sinne gemeint, dass es in der Menge aller Anfangszustände eine Nullmenge von Ausnahmeständen ( $\dot{p}_k, \dot{q}_k$ ) geben kann, für die (6) nicht gilt. Diese kann man von vorneherein aus der Betrachtung ausschliessen, indem man eine statistische Dichte  $\varrho \geq 0$  im Phasenraum einführt, von der man z. B. annimmt, sie sei stetig.  $\chi_\alpha(t)$  ist dann die Wahrscheinlichkeit, das System zur Zeit  $t$  im Zustande  $\alpha$  anzutreffen:

$$\chi_\alpha(t) = \int_{G_\alpha} \varrho(t) dp dq$$

und kann alle Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Das System ist dann ergodisch, wenn unabhängig von der Anfangsverteilung  $\varrho$  stets

$$\bar{\chi}_\alpha = \frac{\Omega_\alpha}{\Omega_E}$$

ist. Wir halten es freilich für richtiger, an dieser Stelle auf das Einführen einer Dichte  $\varrho$  zu verzichten und anzunehmen, dass nur ein einziges System und seine Zeitgesamtheit betrachtet wird. Da näm-

lich die Ausnahmestände eine Nullmenge bilden, so darf man mit Recht erwarten, dass sich das System nicht in einem solchen Zustand befinde.

Wenn das System ergodisch ist, so kann man, im Sinne BOLZMANNNS,  $\Omega_\alpha$  als Mass für die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes betrachten.

In manchen Fällen können die Wahrscheinlichkeiten  $\Omega_\alpha$  durch kombinatorische Betrachtungen gefunden werden, und dann ergibt sich bekanntlich, dass derjenige Zustand, der dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht, erdrückend wahrscheinlich ist.

Allgemein führt die folgende Überlegung zu diesem Resultat, die sich auf den Zusammenhang von Wahrscheinlichkeit und Entropie stützt. Man definiere die Entropie  $s_\alpha$  des Zustandes  $\alpha$ , mit BOLZMANN, gemäss:

$$s_\alpha = \lg \Omega_\alpha. \quad (7)$$

[Die Boltzmannsche Konstante setzen wir gleich (1).]

Der Zustand  $\alpha$  ist in der Zeit veränderlich; ebenso seine Entropie, was durch

$$s(t) = \sum_{\alpha=1}^M \chi_\alpha(t) s_\alpha \quad (8)$$

ausgedrückt wird. Falls der Ergodensatz (6) gilt, ist der Zeitmittelwert der Entropie  $\overline{s(t)}$  durch

$$\overline{s(t)} = \sum_{\alpha=1}^M \frac{\Omega_\alpha}{\Omega_E} \lg \Omega_\alpha \quad (9)$$

gegeben.  $\overline{s(t)}$  ist immer kleiner als die mikrokanonische Entropie  $s(E) = \lg \Omega_E$ , welche dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. Man erkennt nun, dass die folgende Ungleichung erfüllt ist:

$$s(E) - \overline{s(t)} \leq \lg M. \quad (10)$$

Das Gleichheitszeichen tritt dann ein, wenn alle  $\Omega_\alpha$  gleich gross sind.

Makroskopisch messbare Entropiedifferenzen, in einem System mit  $f$  Freiheitsgraden, haben die Grössenordnung  $f$ , d. h.  $10^{20}$ . Wenn wir nun in (9) zwei Summanden  $\alpha$  und  $\alpha'$  vergleichen, für die sich die zugehörigen Entropiewerte merklich unterscheiden, so wird der Term mit der kleineren Entropie einen, gegen den anderen, verschwindenden Beitrag ergeben. Denn aus

$$\lg \Omega_\alpha - \lg \Omega_{\alpha'} = \varepsilon f \quad (11)$$

folgt

$$\Omega_\alpha / \Omega_{\alpha'} = e^{\varepsilon f}.$$

$\varepsilon$  kann sehr klein sein, wenn es nur noch messbar ist, also z. B.  $\varepsilon = 10^{-8}$ , so ist immer  $e^{\varepsilon f}$  riesig gross. Die Terme, die in (9) massgebend sind, besitzen darum alle eine annähernd gleich grosse Entropie. Auf sie darf man sich in (10) beschränken, und ihre Zahl sei  $\bar{M}$ . Daher gilt:

$$s(E) - \overline{s(t)} \leq \lg \bar{M}. \quad (10')$$

$\lg \bar{M}$  ist aber immer unmessbar klein. Denn wenn wir auch  $\bar{M} = e^{10^6}$  setzen, so folgt aus (10'), dass die Entropie fast nie messbar vom mikrokanonischen Werte abweicht.

Grundsätzlich ist freilich eine kleine Abweichung vorhanden, die den statistischen Schwankungen entspricht.

Unsere Überlegungen bleiben auch dann richtig, wenn (6) nicht streng erfüllt ist. Es könnten sich  $\bar{\chi}_\alpha$  und  $\Omega_\alpha/\Omega_E$  um mehrere Zehnerpotenzen unterscheiden, ohne dass das makroskopisch ernste Folgen hätte. Dies entspricht der „Insensabilité de la formule de Boltzmann“, die besonders H. A. LORENTZ betont hat<sup>4)</sup>.

## II. Quantentheorie.

In der Quantentheorie wird das System durch eine  $\psi$ -Funktion beschrieben, die nach Eigenfunktionen des Hamilton-Operators:  $\varphi_\sigma$  entwickelt werden kann:

$$\psi = \sum_{\sigma} r_{\sigma} \varphi_{\sigma}. \quad (12)$$

Die makroskopischen Zustände definieren wir nun gleich wie v. NEUMANN:

Alle stationären Zustände  $\varphi_\sigma$ , deren Energie  $E_\sigma$  zwischen  $E$  und  $E + \Delta E$  liegt, gehören zur gleichen makroskopischen Energie. Ein nichtstationärer Zustand, für den die  $r_\sigma$  in (12) nur dann nicht verschwinden, wenn

$$E \leq E_\sigma \leq E + \Delta E, \quad (13)$$

liegt in der „Energieschale“  $E$ . Diese soll  $\Omega_E$  Zustände enthalten.  $\Omega_E$  entspricht der Phasenausdehnung der Energieschale in der klassischen Theorie und darum verwenden wir die gleiche Bezeichnung.

Die mikrokanonische Entropie ist wiederum gleich  $\lg \Omega_E$ . Ferner wird der Beobachter, bei gegebener Energie,  $M$  Zustände  $\alpha$  unterscheiden können. Zu jedem makroskopischen Zustand gehören  $\Omega_\alpha$  verschiedene Eigenfunktionen  $\omega_{\alpha\tau}$ , wobei  $\tau = 1 \dots \Omega_\alpha$ . Jede Eigenfunktion von der Gestalt

$$\psi = \sum_{\tau=1}^{\Omega_\alpha} t_{\alpha\tau} \omega_{\alpha\tau}$$

beschreibt denselben makroskopischen Zustand; dieser liegt in der

„Phasenzelle“  $\alpha$ . Da die Zustände  $\alpha$  alle in der Energieschale  $E$  liegen und diese erfüllen, so gilt wiederum

$$\sum_{\alpha} \Omega_{\alpha} = \Omega_E^*).$$

Ein Zustand  $\psi$  in der Energieschale — und nur von solchen wollen wir der Einfachheit halber sprechen — kann nach den  $\omega_{\alpha\tau}$  entwickelt werden:

$$\psi = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\tau=1}^{\Omega_{\alpha}} t_{\alpha\tau} \omega_{\alpha\tau}. \quad (14)$$

Die Wahrscheinlichkeit, den Zustand  $\alpha$  anzutreffen ist durch

$$\chi_{\alpha}(t) = \sum_{\tau=1}^{\Omega_{\alpha}} |t_{\alpha\tau}|^2 \quad (15)$$

gegeben. Anders als in der klassischen Theorie können die  $\chi_{\alpha}(t)$  alle Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Hierin äussert sich der wesentlich statistische Zug der Quantentheorie.

Das System ist wieder dann ergodisch, wenn

$$\overline{\chi_{\alpha}(t)} = \frac{\Omega_{\alpha}}{\Omega_E}. \quad (6')$$

Das besagt hier, dass die Wahrscheinlichkeit, den Zustand  $\alpha$  anzutreffen, im Zeitmittel proportional zu  $\Omega_{\alpha}$  ist, während klassisch die gleiche Formel (6) diese Aussage über die mittlere Häufigkeit der Zustände macht. Aus (6') folgert man nun, genau wie in der klassischen Theorie, dass die Wahrscheinlichkeit, das System im Gleichgewicht zu finden, fast immer erdrückend gross ist.

Der „Ergodensatz“ (6') ist nicht nur eine Aussage über das System, sondern auch eine über den Beobachter. Diese lässt sich, im Unterschied zur klassischen Theorie, noch genauer formulieren.

Zu diesem Zweck führe man die unitäre Transformation  $U_{\alpha\tau, \sigma}$  ein, welche die Eigenfunktionen  $\varphi_{\sigma}$  mit denjenigen der makroskopischen Variablen  $\omega_{\alpha\tau}$  verknüpft:

$$\omega_{\alpha\tau} = \sum_{\sigma} U_{\alpha\tau, \sigma} \varphi_{\sigma}.$$

Man drücke nun mit Hilfe der  $U_{\alpha\tau, \sigma}$  die  $t_{\alpha\tau}$  in (15) durch die Entwicklungskoeffizienten  $r_{\sigma}$  aus. Falls das System nicht entartet ist, findet man

$$\overline{\chi_{\alpha}(t)} = \sum_{\sigma=1}^{\Omega_E} \sum_{\tau=1}^{\Omega_{\alpha}} |U_{\alpha\tau, \sigma}|^2 |r_{\sigma}|^2 \quad (16)$$

\*) Bei PAULI und FIERZ<sup>2)</sup> wird statt  $\Omega_E$  und  $\Omega_{\alpha}$ ,  $S_E$  und  $s_{\nu}$  geschrieben. Unsere Bezeichnung soll die Parallele zur klassischen Theorie betonen.

(6') soll nun unabhängig von den Werten der  $r_\sigma$  zutreffen, was dann der Fall ist, wenn für alle  $\sigma$

$$\sum_{\tau=1}^{\Omega_\alpha} |U_{\alpha\tau,\sigma}|^2 = \frac{\Omega_\alpha}{\Omega_E} \quad (17)$$

gültig ist. Die Gleichung (17) bringt eine Beziehung zwischen einem System und dessen Beobachter zum Ausdruck. Ist sie erfüllt, so ist für diesen das System ergodisch.

v. NEUMANN suchte nun zu beweisen, dass ein jedes System für fast jeden makroskopischen Beobachter ergodisch sein werde. Dabei wurde vorausgesetzt, dass alle Beobachter, die durch die Zahlen  $\Omega_E$  und  $\Omega_\alpha$  charakterisiert sind, gleich wahrscheinlich seien. Das ist in folgendem Sinne gemeint: Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Transformationen  $U_{\alpha\tau,\sigma}$  soll invariant sein gegen alle unitären Transformationen des  $\Omega_E$ -dimensionalen Funktionenraumes, der durch die Energieschale definiert ist.

Falls man diese Hypothese gelten lässt, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass  $\sum_{\tau} |U_{\alpha\tau,\sigma}|$  zwischen  $y$  und  $y + dy$  liegt, durch

$$W(y) dy = \text{const. } y^{\Omega_\alpha - 1} (1 - y)^{\Omega_E - \Omega_\alpha - 1} dy \quad (18)$$

gegeben<sup>1)</sup>. Da  $\lg \Omega_E$  von der Grössenordnung  $10^{20}$  sein wird, folgt daraus, dass  $y$  mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit in der Nähe von  $\Omega_\alpha/\Omega_E$  liegen wird. Nichtergodische Beobachter sind zwar möglich, aber äusserst unwahrscheinlich.

Die physikalische Berechtigung der Hypothese ist freilich anfechtbar, denn die Annahme gleicher Wahrscheinlichkeit für alle Beobachter ist ganz unbegründet.

Nicht jede makroskopische Observable im Sinne v. NEUMANN'S wird wirklich messbar sein. Zudem wird sich der Beobachter bemühen, gerade diejenigen Grössen zu messen, die ihm für ein vorgelegtes System charakteristisch scheinen. Daher kommt es, dass die Eigenschaft, ergodisch oder nicht-ergodisch zu sein, eher dem System als dem Beobachter zuzuschreiben ist. Ein System ist dann nicht ergodisch, wenn sich eine von der Energie verschiedene makroskopische Grösse als Integral erweist. Dann werden seine Gleichgewichtszustände vom thermodynamischen Gleichgewicht abweichen.

Es gibt Systeme, die sehr lange Zeit in Zuständen verharren die ganz wesentlich vom thermodynamischen Gleichgewicht abweichen. Diese Zustände werden jedoch nicht als wirkliche Gleichgewichte betrachtet; denn eine kleine Störung genügt, um den Übergang ins thermodynamische Gleichgewicht zu erzwingen.



Wir wollen an einem einfachen Beispiel untersuchen, wie diese Vorstellung im Rahmen unserer Theorie formuliert werden kann\*). Wir betrachten ein System, das aus zwei ungekoppelten Teilsystemen besteht.

Der makroskopische Beobachter kann die Energiewerte der beiden Systeme einzeln messen. Diese seien  $E_1$  und  $E_2$ . Im makroskopischen Zustand  $E_1 + E_2 = E$  gilt für die Eigenwerte  $\varepsilon_{1\sigma} + \varepsilon_{2\sigma} = E_{\sigma\sigma}$  des Hamiltonoperators:

$$E_1 \leq \varepsilon_{1\sigma} \leq E_1 + \Delta E; \quad E_2 \leq \varepsilon_{2\sigma} \leq E_2 + \Delta E.$$

Die Eigenfunktionen  $\omega_{\alpha\tau}$  der makroskopischen Observablen sind in diesem Falle identisch mit denjenigen des Hamiltonoperators:

$$\psi_{\sigma\sigma} = \varphi_{1\sigma} \cdot \varphi_{2\sigma}.$$

Es ist klar, dass ein solches System nichtergodisch ist. Man führe nun eine kleine Koppelung  $\lambda$  zwischen den Systemen ein, so dass der Hamiltonoperator die Gestalt

$$H_1 + H_2 + \lambda$$

annimmt. Seine Eigenfunktionen seien  $\varphi_\nu$ . Es gibt sodann eine unitäre Transformation  $U_{\sigma\sigma, \nu}$ , welche die Funktionen  $\psi_{\sigma\sigma}$  und  $\varphi_\nu$  verknüpft:

$$\psi_{\sigma\sigma} = \sum_{\nu} U_{\sigma\sigma, \nu} \varphi_{\nu}.$$

Die  $U_{\sigma\sigma, \nu}$  entsprechen den früher betrachteten Transformationen  $U_{\alpha\tau, \sigma}$ . Wenn sie daher die Gleichung (17) erfüllen, wird das System ergodisch werden. Dafür ist notwendig, dass die Störung  $\lambda$  einen merklichen Bruchteil aller Zustände des ungekoppelten Systems, für welche

$$E_1 + E_2 \leq \varepsilon_{1\sigma} + \varepsilon_{2\sigma} \leq E_1 + E_2 + \Delta E$$

erfüllt ist, koppelt. Dies sollte der Fall sein, wenn die Matrixelemente der Störung,  $\lambda_{\sigma\sigma, \sigma'\sigma'}$ , ihrem Betrage nach mit der Energieunschärfe  $\Delta E$  vergleichbar sind. Denn die Eigenwerte der ungestörten Hamiltonfunktion, die in der Energieschale  $\Delta E$  des Gesamtsystems liegen sind dann praktisch entartet, so dass  $U_{\sigma\sigma, \nu}$  wesentlich von der Einheitstransformation abweicht. Da (17), genau wie (6), auch dann noch als erfüllt zu gelten hat, wenn Abweichungen von mehreren Zehnerpotenzen auftreten, so kann auch  $\lambda$  um viele Zehnerpotenzen

\*) Damit nähern wir uns der Auffassung von DELBRÜCK und MOLIÈRE<sup>5)</sup>.

kleiner sein, als  $\Delta E$ . Die Art der Störung  $\lambda$  ist weitgehend willkürlich; sie soll nur im angegebenen Sinne klein sein. Der Gesamtheit aller möglichen Störungen entspricht eine Gesamtheit der Transformationen  $U_{\sigma, \varrho, \nu}$ . Deren Verteilung wird zwar wesentlich von der Gleichverteilung im Sinne von NEUMANNs abweichen. Da jedoch (18), der enormen Grösse von  $\Omega_E$  wegen, beinahe einer  $\delta$ -Funktion gleichkommt, so darf man immer hoffen, dass fast jede Störung das Gleichgewicht erzwingen wird.

Die letzte Überlegung kann nur den Wert einer Plausibilitätsbetrachtung beanspruchen. Denn eigentlich hätte man, auf Grund konkreter physikalischer Annahmen über die Art der Störung und über ihre statistische Verteilung, die Verteilung der  $U_{\sigma, \varrho, \nu}$  herzuleiten. Die Lösung dieser Aufgabe übersteigt unsere Möglichkeiten. Zudem würde man so nur für spezielle Systeme etwas beweisen, während ja niemand daran zweifelt, dass die Thermodynamik allgemein gültig ist. Eine allgemeine Beweisführung aber wird ohne irgendwelche Annahmen über a priori-Wahrscheinlichkeiten unmöglich sein, und bleibt daher stets anfechtbar\*).

### III. Über den quantenmechanischen Ausdruck für die Entropie.

In den Arbeiten von v. NEUMANN, PAULI und FIERZ wird vom quantenmechanischen Ausdruck für die Entropie:

$$s^*(t) = \sum_{\alpha} \chi_{\alpha}(t) \lg \Omega_{\alpha} - \sum_{\alpha} \chi_{\alpha}(t) \lg \chi_{\alpha}(t) \quad (19)$$

ausgegangen. Dieser unterscheidet sich von (8) durch den positiven Zusatz  $-\sum_{\alpha} \chi_{\alpha} \lg \chi_{\alpha}$ . Es wird gezeigt, dass für fast alle Beobachter

$$s(E) - \overline{s^*(t)} < \varepsilon \quad (20)$$

sein wird, wobei  $\varepsilon$  klein gegen 1 sein kann. Dieses Resultat folgt aber nur, wenn das System nicht nur nicht entartet ist, sondern wenn auch alle Energiedifferenzen verschieden sind:

$$E_{\sigma} - E_{\varrho} - E_{\sigma'} + E_{\varrho'} \neq 0; \quad (\sigma, \varrho) \neq (\sigma', \varrho'). \quad (21)$$

Das Ergebnis (20), wie auch die Bedingung (21), hängen aufs engste mit dem genannten Zusatz im Entropieausdruck zusammen. Die Gleichung (20) ist viel schärfer als (10'). Man kann aus ihr schliessen, dass nicht nur der Zeitmittelwert der  $\chi_{\alpha}(t)$  nahezu den

\*) Man kann sich allerdings fragen, ob nicht eine jede Wahrscheinlichkeitsbetrachtung, bei der die Wahrscheinlichkeiten nicht, wie z. B. in der Quantenmechanik, durch Naturgesetze bestimmt sind, als Plausibilitätsargument zu gelten hat.

ergodischen Wert (6) besitzt, sondern dass auch die  $\chi_\alpha(t)$  selber nur sehr selten von diesem abweichen. Das bedeutet, dass ein Wellenpaket nach hinreichend langer Zeit über die ganze Energieschale zerfliesst. Das Zerfliessen geht freilich sehr langsam vor sich, und ein System wird viel rascher das thermodynamische Gleichgewicht erreichen. Die Zeit, die hierfür massgebend ist, hängt von den Energiedifferenzen ab, die in den  $\chi_\alpha(t)$  vorkommen, während für das Zerfliessen der Wellenpakete die Differenzen (21) entscheidend sind. Darum ist die Gleichung (20) keine sinnreiche makroskopische Aussage, und es genügt, wenn die Gleichung (10') erfüllt ist. Aus ihr folgt, dass der Zusatz  $-\sum_\alpha \chi_\alpha \lg \chi_\alpha$  mikroskopisch klein ist. Man erkennt das auch daran, dass dieser keinen Faktor von der Grössenordnung der Loschmidt-Zahl enthält, was für  $\lg \Omega_\alpha$  immer erwartet werden darf.

v. NEUMANN hat die Ansicht vertreten, dass die Bedingungen (21) für ergodische Systeme charakteristisch seien. Es ist nun zwar richtig, dass für zwei ungekoppelte Systeme (21) nicht erfüllt ist. Es sind jedoch Systeme denkbar, die (21) erfüllen und die gleichwohl nicht ergodisch sind. (Ein Beispiel wäre eine Flüssigkeit, die in einem vollkommen zylindrischen Gefäss rotiert. Hier gibt es, neben der Energie, das Drehimpulsintegral um die Gefässachse.)

Da sich (21) nur auf das Verhalten des mikroskopischen Zusatzes in (19) bezieht, ist diese Bedingung ungeeignet, ergodische Systeme zu charakterisieren. Falls man dies beachtet, und überdies alle Beobachter im Sinne v. NEUMANNs als gleichwahrscheinlich ansieht, so hätte man zu folgern, dass praktisch jedes denkbare System auch ergodisch sei. Dieser Schluss scheint uns aber zu weit zu gehen. Daraus müssen wir schliessen, dass bei weitem nicht alle „Beobachter“ physikalisch zugelassen werden können.

Ich möchte zum Schluss noch auf folgendes hinweisen: In unseren Überlegungen haben wir für die Entropie eines bestimmten makroskopischen Zustandes den Ansatz

$$s_\alpha = \lg \Omega_\alpha$$

gemacht.  $\Omega_\alpha$  war dabei ein Mass für die Häufigkeit dieses Zustandes, die man, mit BOLTZMANN, seine Wahrscheinlichkeit nennen kann. Von diesem Standpunkte aus ist es künstlich und unnötig, dem Zustand eine „grobe Dichte“  $\bar{\varrho}$  im Phasenraum zuzuordnen, die innerhalb  $G_\alpha$  den Wert  $1/\Omega_\alpha$  besitzt, ausserhalb aber verschwindet. Dies geschieht um für  $s$  den allgemeinen Ausdruck

$$s = - \int \bar{\varrho} \lg \bar{\varrho} \cdot dp dq$$

anzuwenden. Man könnte freilich sagen, dass der Beobachter ja nicht wisse, wo sich Phasenpunkt in  $G_\alpha$  befinde, und dass darum über ihn nur eine Wahrscheinlichkeitsaussage möglich sei, die eben durch  $\bar{\varrho}$  beschrieben werde. Man mag das zugestehen, aber daraus folgt noch lange nicht, dass  $\bar{\varrho}$  in  $G_\alpha$  konstant sein muss.

Mir scheint, dass mit Hilfe dieser Annahme über  $\bar{\varrho}$ , in einer künstlichen, logisch aber wenig befriedigenden Weise, Wahrscheinlichkeitsbegriffe im eigentlichen Sinne in die statistische Mechanik eingeführt werden. Falls man hierauf verzichtet, so bleibt freilich dunkel, wie man (19) begründen soll, so dass darum der Ausdruck (8) für die Entropie, auch in der Quantenmechanik, vorzuziehen ist.

Im Verlauf dieser Arbeit ist mir ein Briefwechsel mit Herrn W. PAULI von grossem Nutzen gewesen, und ich möchte nicht verfehlen, ihm hierfür zu danken. Ebenso danke ich Herrn R. JOST für eine klärende Diskussion.

Seminar für theoretische Physik der Universität Basel.

#### Literatur.

- 1) J. VON NEUMANN, Z. Phys. **57**, 30 (1929).
  - 2) W. PAULI und M. FIERZ, Z. Phys. **106**, 572 (1937).
  - 3) A. EINSTEIN, Ann. Phys. (4. Folge) **11**, 170 (1903).
  - 4) H. A. LORENTZ, Les Théories Statistiques (Leipzig 1916), S. 10.
  - 5) M. DELBRÜCK und G. MOLIÈRE, Abh. preuss. Akad. Wiss., Phys.-Math. Kl., Nr. 1 § 10 (1936).
-