BEISPIEL DER MOLEKULAREN RELAXATION IM μ- UND Γ-RAUM

ÉI ITI TAKIZAWA

Institut für Luft- und Raumfahrtwissenschaft

(Eingegangen am 31. Oktober 1959)

§ I. Einleitung

Es ist schon gezeigt,[1] daß die Übergänge zwischen den inneren Zuständen eines einzelnen Moleküls als Markoff-Prozeß beschrieben werden und daß der Markoff-Prozeß für die Besetzungszahlen als Funktionen der Zeit eines Gases mit N gleichen Molekülen aus dem einzelnen Molekül hergeleitet wird und seine Eigenschaften untersucht werden, wobei verschiedene Bedingungen (isothermer Prozeß, Prozeß bei konstanter Energie usw.) zugrunde gelegt werden.

Hier wird es noch ausführlich wiedergegeben, daß die molekulare Relaxation im Gas aus dem Verhalten des Einzelmoleküls hergeleitet wird, unter der Annahme daß der Übergang der Moleküle als von einander unabhängig ist—Dies ist der Fall bei isothermer Relaxation. In der klassischen statistischen Mechanik hat man auch eine ähnliche Situation, nähmlich, das Verhalten des ganzen Gases wird im Γ-Raum beschrieben; es läßt sich auf die Übergänge des einzelnen Moleküls in dem ihm zugeordneten μ-Raum zurückführen.

An diesem Beispiel des isothermen Prozeßes (*i.e.* unabhängiger Einzelsysteme) kann man sowohl den Übergang zur Schwankungstheorie als zu den irreversiblen Prozeßen im Γ-Raum durchführen. Dies scheint mir sehr wichtig, weil der Satz von der Äquivalenz der Gesetze der mittleren Schwankungsregression und des makroskopischen irreversiblen Vorgang[2] wenigstens für solche Systeme auf das Verhalten des einzelnen Systems im μ-Raum damit zurückgeführt ist.

§ II. Der Statistische Prozess für das Einzelne Molekül im μ-Raum

Eine Gesamtheit von μ-Systemen im gemeinsamen Temperaturbad ist ein Γ-System. Umgekehrt braucht ein Γ-System nicht eine Gesamtheit von μ-Systemen zu sein. Eine Gesamtheit von Γ-Systemen kann verschiedene Wechselwirkungen mit der Umgebung haben; abgeschlossen, geschlossen, offen. Mit den Schwankungen in Γ-Systemen befassen sich die Beweise der Onsagerschen Beziehungen.[2] Wir zeigen an einem Beispiel zunächst, welche inneren Variablen im Γ-System auftreten, wenn jene im μ-System bekannt sind.

Wir wollen uns nun mit der Anregungsrelaxation im μ-Raum und im Γ-Raum beschäftigen. In der klassischen Theorie der Anregungsrelaxation betrachtet man die zeitliche Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit $W_i(t)$ des Zustandes i eines Moleküls, bei einer Störung des Gleichgewichtes. Wir wollen den folgenden Fall betrachten:

1) Es gibt N Moleküle in unserem System.
2) Jedes Molekül kann einen der Zustände 1, 2, ... , $n+1$ annehmen.
3) Der Aufenthalt eines Moleküls in diesen Zuständen kann durch eine Zufallsfunktion gegeben werden, die nur die Werte 1, 2, 3, ... , $n+1$ haben kann.
4) Die Zufallsfunktion hat die folgenden Eigenschaften:
   (i) von Markoff-Charakter,
   (ii) stationär,
   (iii) reversibel, und
   (iv) linear.

Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmtes Molekül im Zustand i zur Zeit t_1, und im Zustand j zur Zeit t_2 ist, wird dann gegeben

$$\begin{aligned} W\left(\begin{smallmatrix} i \\ t_1 \end{smallmatrix}; \begin{smallmatrix} j \\ t_2 \end{smallmatrix}\right) &= W(i, j;\ t_2 - t_1) = w_{ij}(t_2 - t_1) \\ &\equiv w_{ij}(\tau) = w_{ij}(-\tau). \\ \tau &= t_2 - t_1 \geq 0 \end{aligned} \tag{1}$$

Die bedingte Wahrscheinlichkeit, daß sich ein bestimmtes Molekül im Zustand j zur Zeit t_2 befindet, unter der Bedingung, daß dieses Molekül im Zustand i zur Zeit t_1 war, wird gegeben durch

$$\begin{aligned} P\left(\begin{smallmatrix} i \\ t_1 \end{smallmatrix} \middle| \begin{smallmatrix} j \\ t_2 \end{smallmatrix}\right) &= P(i|j;\ t_2 - t_1) = \frac{w_{ij}(t_2 - t_1)}{W\left(\begin{smallmatrix} i \\ t_1 \end{smallmatrix}\right)} \\ &= \frac{w_{ij}(\tau)}{w_i} \equiv p_{ij}(\tau), \\ \tau &= t_2 - t_1 \geq 0 \end{aligned} \tag{2}$$

mit w_i Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül im Zustand i ist.

Es gilt

$$\left.\begin{aligned} \sum_{j=1}^{n+1} w_{ij}(\tau) &= w_i, \\ \sum_{i}^{n+1} w_{ij}(\tau) &= w_j, \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

$$\sum_{i}^{n+1} w_i = 1,\ w_i = e^{-\varepsilon_i/kT} / \sum_{j=1}^{n+1} e^{-\varepsilon_j/kT}. \tag{4}$$

Wegen (2) hat man

$$\left.\begin{aligned} \sum_{j=1}^{n+1} p_{ij}(\tau) &= 1, \\ \sum_{i=1}^{n+1} w_i p_{ij}(\tau) &= w_j. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Es gilt auch als Anfangsbedingungen für w_{ij}

$$\left.\begin{aligned} w_{ij}(0) &= w_i \delta_{ij}, \\ w_{ij}(\infty) &= w_i w_j, \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

also

$$p_{ij}(0) = \delta_{ij}. \tag{6'}$$

Die lineare Eigenschaft für p bedeutet

$$\sum_{l=1}^{n+1} p_{il}(\tau)\, p_{lm}(\tau') = p_{im}(\tau+\tau'). \tag{7}$$

Ist $\mathbf{P}$ die Matrix, deren Elemente p_{ij} sind, so gilt

$$\mathbf{P}(\tau)\,\mathbf{P}(\tau') = \mathbf{P}(\tau+\tau'). \tag{8}$$

Nach der Anwendung eines Operators $\left(\frac{\partial}{\partial\tau'}\right)_{\tau'=0}$ auf (8), bekommt man

$$\mathbf{P}(\tau)\,\mathbf{P}'(0) = \frac{d\mathbf{P}(\tau)}{dt}, \quad \tau>0$$

$$\therefore \quad \mathbf{P}(\tau) = \exp\left[\mathbf{P}'(0)\cdot\tau\right]$$

$$= \sum_{i=1}^{n+1} \mathbf{A}_i e^{-h_i\tau}, \tag{9}$$

wobei $-h_i$, die Eigenwerte von $\mathbf{P}'(0)$, nicht positiv sind.

Mit Berücksichtigung von (2) und (6), erhält man

$$p_{ij}(\infty) = w_j,$$

und es existiert wenigstens ein m derart, daß

$$0 < \mathbf{A}_m = \mathbf{P}(\infty) < \infty,$$

besteht, d.h.

$$R_e(h_i) \geq 0 \text{ für } i = 1, 2, \ldots, n+1.$$

und

$$\exists m;\ h_m = 0.$$

Im Allgemeinen ist $w_{ij}(\tau)$ nicht symmetrisch. Nur im detaillierten Gleichgewicht ist $w_{ij} = w_{ji}$.

Man erhält

$$\mathbf{P}(\tau) = \sum_{i=1}^{n} \mathbf{A}_i e^{-h_i\tau} + \mathbf{P}(\infty), \tag{10}$$

wo

$$\mathbf{P}(\infty) = \begin{Vmatrix} w_1 & w_2 & \cdots & w_{n+1} \\ w_1 & w_2 & \cdots & w_{n+1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ w_1 & w_2 & \cdots & w_{n+1} \end{Vmatrix}, \tag{10}$$

ist.

Nun betrachten wir die Wahrscheinlichkeit im Γ-Raum, daß zur Zeit t,

N_1 Moleküle im Zustand 1;
N_2 Moleküle im Zustand 2; ... ; und
N_{n+1} Moleküle im Zustand $n+1$, ist. Sie wird gegeben durch

$$\overline{W}(N_1, N_2, \ldots, N_{n+1}|t) = \frac{N!}{N_1!\,N_2!\cdots N_{n+1}!}\, W_1^{N_1} W_2^{N_2} \cdots W_{n+1}^{N_{n+1}}, \tag{11}$$

mit

$$\left.\begin{aligned}\sum_{i}^{n+1} N_i &= N,\\ \sum_{i}^{n+1} W_i(t) &= 1.\end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Da die W_i Funktionen der Zeit sind, hängt auch $\overline{W}$ von der Zeit ab.

Man nimmt die Fokker-Planck'sche Gleichung im μ-Raum:

$$\begin{aligned}\dot{W}_i(\tau) &= \sum_{k=1}^{n+1} W_k(0)\ \dot{p}_{ki}(\tau)\\ &= \sum_{k=1}^{n+1} W_k(\tau)\ \dot{p}_{ki}(0).\end{aligned} \tag{13}$$

Im Gleichgewicht muß $W_i = w_i =$ constant sein, und es gelten folgende Beziehungen zwischen den w_i und $\dot{p}_{ij}(0)$.

$$\left.\begin{aligned}\sum_{i}^{n+1} w_i \dot{p}_{ij}(0) &= 0,\\ \sum_{i}^{n+1} w_i &= 1,\\ \sum_{\kappa=1}^{n+1} \dot{p}_{i\kappa}(0) &= 0.\end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Oder

$$\sum_{i=1}^{n+1} \dot{w}_{i\kappa}(0) = 0.$$

Und es gelten auch

$$\sum_{i=1}^{n+1} w_{i\kappa}(\tau) = \sum_{j}^{n+1} w_{\kappa j}(\tau) = w_\kappa,$$

also tatsächlich

$$\sum_{i}^{n+1} \dot{w}_{i\kappa}(\tau) = \sum_{\kappa}^{n+1} \dot{w}_{i\kappa}(\tau) = 0 \text{ für } {}^\forall\tau.$$

Jeder Wert w_i sei Gleichgewichtseinstellung im μ-Raum genannt.

§ III. Die Fokker-Plancksche Gleichung im Γ-Raum

Wir bilden die Ableitung von (11)

$$\begin{aligned}\frac{\partial\overline{W}}{\partial\tau} &= \overline{W}\sum_{i}^{n+1}\frac{N_i}{W_i}\frac{dW_i}{d\tau} = \overline{W}\sum_{i}^{n+1}\frac{N_i}{W_i(\tau)}\sum_{k=1}^{n+1} W_k(\tau)\ \dot{p}_{ki}(0)\\ &= \sum_{\alpha}^{n+1}\sum_{\beta}^{n+1}(N_\alpha + 1 - \delta_{\alpha\beta})\ \dot{p}_{\alpha\beta}(0)\ W_{\substack{\alpha+\\ \beta-}},\end{aligned} \tag{15}$$

wobei

$$W_{\substack{\alpha+\\ \beta-}} = \overline{W}(N_1, N_2, \ldots, N_{\alpha-1}, N_\alpha + 1, N_{\alpha+1}, \ldots, N_{\beta-1}, N_\beta - 1, N_{\beta+1}, \ldots, N_{n+1} | \tau), \tag{16}$$

für

$$\alpha, \beta = 1, 2, 3, \ldots, n+1.$$

Besonders ist

$$W_{\substack{\alpha+\\ \alpha-}} = \overline{W}(N_1, N_2, \ldots, N_{n+1}|\tau).$$

Dabei wurde von Beziehung (13) Gebrauch gemacht.

Wesentliche Änderungen von $\overline{W}(N_1, N_2, \ldots, N_{n+1}|\tau)$ erfolgen erst über Argumentsbereiche von der Größenordnung $\sqrt{\sum_i^{n+1} N_i^2/(n+1)}$. Daher ist es erlaubt, daß man $\partial\overline{W}/\partial\tau$ um den Punkt $(N_1, N_2, \ldots, N_{n+1})$ entwickelt. Man erhält wegen (14)

$$\begin{aligned}\frac{\partial\overline{W}}{\partial\tau} &= \sum_\alpha^{n+1} N_\alpha \dot{p}_{\alpha\alpha}(0)\,\overline{W} + \sum_{\alpha\neq\beta}^{n+1}\sum^{n+1} (N_\alpha+1)\,\dot{p}_{\alpha\beta}(0)\times\\ &\times\left[\overline{W} + \frac{\partial\overline{W}}{\partial N_\alpha} - \frac{\partial\overline{W}}{\partial N_\beta} + \frac{1}{2}\frac{\partial^2\overline{W}}{\partial N_\alpha^2} - \frac{\partial^2\overline{W}}{\partial N_\alpha\partial N_\beta} + \frac{1}{2}\frac{\partial^2\overline{W}}{\partial N_\beta^2}\right]\\ &+ O(N)\cdot O\left(\frac{\partial^3\overline{W}}{\partial N^3}\right)\\ &\approx -\sum_\alpha^{n+1}\dot{p}_{\alpha\alpha}(0)\overline{W} - \sum_\alpha^{n+1}\sum_\beta^{n+1} N_\alpha \dot{p}_{\alpha\beta}(0)\times\\ &\times\left[\frac{\partial\overline{W}}{\partial N_\beta} + \frac{\partial^2\overline{W}}{\partial N_\alpha\partial N_\beta} - \frac{1}{2}\frac{\partial^2\overline{W}}{\partial N_\beta^2}\right].\end{aligned} \tag{17}$$

Zwischen den Veränderlichen N_α besteht die Beziehung

$$\sum_{\alpha=1}^{n+1} N_\alpha = N. \tag{18}$$

Man eliminiert eine Veränderliche, z.B. N_{n+1}, in (17) und (18). Mit Berücksichtigung von (14) erhält man die Differentialgleichung für $\overline{W}$, die als eine Funktion von n unabhängigen Veränderlichen $(N_1, N_2, \ldots, N_n)$ aufgefaßt wird

$$\begin{aligned}\frac{\partial\overline{W}}{\partial\tau} &= -\sum_{\alpha=1}^{n+1}\dot{p}_{\alpha\alpha}(0)\overline{W} - \sum_\alpha^{n+1}\sum_\beta^{n} N_\alpha\dot{p}_{\alpha\beta}(0)\,\frac{\partial\overline{W}}{\partial N_\beta} -\\ &- \sum_\alpha^{n}\sum_\beta^{n} N_\alpha\dot{p}_{\alpha\beta}(0)\,\frac{\partial^2\overline{W}}{\partial N_\alpha\partial N_\beta} + \frac{1}{2}\sum_\alpha^{n+1}\sum_\beta^{n} N_\alpha\dot{p}_{\alpha\beta}(0)\,\frac{\partial^2\overline{W}}{\partial N_\beta^2}.\end{aligned} \tag{19}$$

Die im Gleichgewicht erreichten mittleren Werte von N_α sind

$$\overline{N_\alpha} = Nw_\alpha \qquad \text{für } N\gg 1, \tag{20}$$

wobei w_α durch die Gleichung (4) gegeben sind.

Wir setzen daher zunächst

$$N_\alpha = Nw_\alpha + \sqrt{N}\,\xi_\alpha \qquad \text{für } N\gg 1, \tag{20}$$

mit

$$\sum_{\alpha=1}^{n+1}\xi_\alpha = 0.$$

Dann schreibt man (19) mit Hilfe von (14) und (20) um, und erhält die Fokker-Planck'sche Gleichung im Γ-Raum:

$$\frac{\partial \overline{W}}{\partial \tau} = -\sum_{\alpha}^{n}\sum_{\beta}^{n}\lambda_{\alpha\beta}\frac{\partial}{\partial \xi_\beta}(\xi_\alpha \overline{W}) - \\ -\sum_{\alpha}^{n}\sum_{\beta}^{n} q_{\alpha\beta}\frac{\partial^2 \overline{W}}{\partial \xi_\alpha \partial \xi_\beta}, \tag{21}$$

wobei

$$\lambda_{\alpha\beta} = \dot{p}_{\alpha\beta}(0) - \dot{p}_{n+1,\beta}(0), \qquad n+1: \text{ fest}$$
$$q_{\alpha\beta} = w_\alpha \dot{p}_{\alpha\beta}(0).$$

§IV. Lösung der Fokker-Planckschen Gleichung im Γ-Raum

Die Eigenlösungen der Differentialgleichung ergeben sich mit der Einführung der Fourier-Transformation[3] im n-dimensionalen Raum

$$\varphi(\boldsymbol{\eta};\ \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty}\!\!\cdots\!\int d\boldsymbol{\xi}\overline{W}(\boldsymbol{\xi};\ \tau)\exp[i\tilde{\boldsymbol{\eta}}\boldsymbol{\xi}] \\ = \int_{-\infty}^{+\infty}\!\!\cdots\!\int d\xi_1 d\xi_n \cdots d\xi_n \overline{W}(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n;\ \tau)\times \\ \times \exp[i\sum_{\alpha=1}^{n}\xi_\alpha \eta_\alpha], \tag{22}$$

wobei $\tilde{\eta}$ die transponierte Matrix von η ist.

Aus (21) erhält man

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} - \sum_{\alpha}^{n}\sum_{\beta}^{n}\lambda_{\alpha\beta}\eta_\beta\frac{\partial \varphi}{\partial \eta_\alpha} = \varphi\cdot\sum_{\alpha}^{n}\sum_{\beta}^{n} q_{\alpha\beta}\eta_\alpha\eta_\beta. \tag{23}$$

Unter der Annahme des detaillierten Gleichgewichts gilt

$$w_{ij}(\tau) = w_{ji}(\tau), \tag{24}$$

d.h.

$$w_i p_{ij}(\tau) = w_j p_{ji}(\tau),$$

also ist

$$q_{\alpha\beta} = w_\alpha \dot{p}_{\alpha\beta}(0),$$

eine symmetrische Matrix.

Man berechnet $\boldsymbol{\lambda}\mathbf{q}^{-1}$, deren (α, γ)-Komponente

$$\sum_{\beta}\lambda_{\alpha\beta}q^{\beta\gamma} = \sum_{\beta}\{\dot{p}_{\alpha\beta}(0) - \dot{p}_{n+1,\beta}(0)\}q^{\beta\gamma} = \frac{1}{w_\alpha}\delta_{\alpha\gamma} + \frac{1}{w_{n+1}}.$$

ist, und findet, daß $\boldsymbol{\lambda}\mathbf{q}^{-1}$ auch eine symmetrische Matrix ist.

Dann gibt es eine Matrix $\mathbf{l}$, die die symmetrische Matrix $\boldsymbol{\lambda}\mathbf{q}^{-1}$ und gleichzeitig $\mathbf{q}^{+1}$ in eine Diagonalform transformiert. Schließlich findet man, daß die Diagonalmatrix

$$\mathbf{l}^{-1}(\boldsymbol{\lambda}\mathbf{q}^{-1})\,\mathbf{l} = (\mathbf{l}^{-1}\boldsymbol{\lambda}\mathbf{l})\ (\mathbf{l}^{-1}\mathbf{q}^{-1}\mathbf{l}),$$

ein Produkt von einer Matrix $\mathbf{l}^{-1}\boldsymbol{\lambda}\mathbf{l}$ und einer Diagonal-Matrix $\mathbf{l}^{-1}\mathbf{q}^{-1}\mathbf{l}$ ist. Also muß die Matrix $\mathbf{l}^{-1}\boldsymbol{\lambda}\mathbf{l}$ auch diagonal sein.

Durch die Einführung solcher Transformation

$$\boldsymbol{\eta} = \mathbf{l}\mathbf{y}, \quad \eta_\beta = \sum_{\gamma=1}^{n} l_{\beta\gamma} y_\gamma, \tag{25}$$

transformiert man das zweite Glied der linken Seite und die rechte Seite der Gleichung (23) auf Diagonalform

$$\frac{\partial\varphi}{\partial\tau} + \sum_{\gamma=1}^{n} h_\gamma y_\gamma \frac{\partial\varphi}{\partial y_r} = -\varphi \sum_{\gamma=1}^{n} \mu_\gamma^2 y_\gamma^2, \tag{26}$$

mit

$$(\mathbf{l}^{-1}\boldsymbol{\lambda}\mathbf{l})_{\alpha\beta} = -h_\alpha \delta_{\alpha\beta}, \tag{27}$$

$$(\tilde{\mathbf{l}}\mathbf{q}\mathbf{l})_{\alpha\beta} = -\mu_\alpha^2 \delta_{\alpha\beta}, \tag{28}$$

wobei

$$h_\gamma \geq 0 \text{ und } \mu_\gamma^2 \geq 0. \tag{29}$$

Das zugehörige charakteristische System von (26) lautet

$$\frac{d\tau}{1} = \frac{dy_1}{h_1 y_1} = \frac{dy_2}{h_2 y_2} = \cdots = \frac{dy_n}{h_n y_n} = \frac{d\varphi}{-\varphi \sum_{\gamma=1}^{n} \mu_\gamma^2 y_\gamma^2}. \tag{30}$$

Die Charakteristiken können leicht berechnet werden, und man findet die allgemeine Lösung von (30)

$$\varphi(\mathbf{y};\ \tau) = \psi(y_1 e^{-h_1\tau}, y_2 e^{-h_2\tau}, \ldots, y_n e^{-h_n\tau}) \times \\ \times \exp\left[-\frac{1}{2}\sum_{\gamma}^{n}\frac{1}{\sigma_\gamma^2} y_\gamma^2\right], \tag{31}$$

$$\sigma_\gamma = \sqrt{h_\gamma/\mu_\gamma^2},$$

wobei $\psi(\mathbf{y};\ \tau)$ eine beliebige Funktion ist. Nun ergibt sich für $\tau = 0$ aus (22) und aus der Anfangsbedingung

$$\overline{W}_0(\boldsymbol{\xi};\ 0) = \delta(\boldsymbol{\xi} - \boldsymbol{\xi}^\circ); \tag{32}$$

$$\varphi_0(\mathbf{y};\ 0) = \exp[i\tilde{\boldsymbol{\xi}}^\circ\boldsymbol{\eta}] \\ = \exp[i\tilde{\boldsymbol{\xi}}^\circ\mathbf{l}\mathbf{y}],$$

wobei $\boldsymbol{\xi}^\circ = (\xi_1^\circ, \xi_2^\circ, \ldots, \xi_n^\circ)$ ein Anfangspunkt ist.

Schließlich muß die Funktion $\psi_0(0)$ von der Gestalt sein

$$\psi_0(\mathbf{y};\ 0) = \exp[i\tilde{\boldsymbol{\xi}}^\circ\mathbf{l}\mathbf{y} + \frac{1}{2}\tilde{\mathbf{y}}\boldsymbol{\sigma}^{-1}\mathbf{y}],$$

$$\boldsymbol{\sigma}_{\alpha\beta} = \sigma_\alpha^2 \delta_{\alpha\beta}, \quad \boldsymbol{\sigma}_{\alpha\beta}^{-1} = \delta_{\alpha\beta}/\sigma_\alpha^2,$$

und man findet den Ausdruck für $\varphi_0(\mathbf{y};\ \tau)$

$$\varphi_0(\mathbf{y};\ \tau) = \exp\Big[i\sum_{\alpha,\beta}^{n}\xi_\alpha^\circ l_{\alpha\beta} y_\beta \exp(-h_\beta\tau) - \\ - \frac{1}{2}\sum_{\gamma}^{n}\frac{1}{\sigma_\gamma^2} y_\gamma^2\{1 - \exp(-2h_\gamma\tau)\}\Big],$$

d.h.

$$\varphi_0(\eta;\ \tau) = \exp\left[i\tilde{\xi}^\circ \tilde{\mathbf{L}}\mathbf{l}^{-1}\eta - \frac{1}{2}\tilde{\eta}\tilde{\mathbf{l}}^{-1}\Xi\mathbf{l}^{-1}\eta\right], \tag{33}$$

wo

$$L_{\alpha\beta} = l_{\beta\alpha}\exp(-h_\alpha\tau),$$

$$\Xi_{\alpha\beta} = \frac{1}{\sigma_\alpha^2}\delta_{\alpha\beta}\{1-\exp(-2h_\alpha\tau)\},$$

$$\Xi_{\alpha\beta}^{-1} = \frac{\sigma_\alpha^2}{1-\exp(-2h_\alpha\tau)}\delta_{\alpha\beta},$$

ist.

Diese Funktion (33) ist die Fourier-Transformierte der Gauß'schen Verteilung in n-dimensionalen Raum, und die Originalfunktion, die nichts anderes als die bedingte Wahrscheinlichkeit ist, lautet

$$\begin{aligned} P(\xi^\circ|\xi;\ \tau) &= \frac{1}{(2\pi)^n}\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int d\eta\,\varphi_0(\eta;\ \tau)\exp[-i\tilde{\xi}\eta] \\ &= \frac{\det\mathbf{l}}{(2\pi)^{n/2}\sqrt{\det\Xi}}\exp\left[-\frac{1}{2}\{\tilde{\xi}-\widetilde{(\tilde{\mathbf{l}}^{-1}\mathbf{L}\xi^\circ)}\}\mathbf{l}\Xi^{-1}\tilde{\mathbf{l}}\times\right. \\ &\quad\left.\times\{\xi-\tilde{\mathbf{l}}^{-1}\mathbf{L}\xi^\circ\}\right]. \end{aligned} \tag{34}$$

Die Mittelwerte von ξ_α sind

$$\bar{\xi} = \tilde{\mathbf{l}}^{-1}\mathbf{L}\xi^\circ, \tag{35}$$

und die Streuungen

$$\overline{(\xi_\alpha-\bar{\xi}_\alpha)(\xi_\beta-\bar{\xi}_\beta)} = (\tilde{\mathbf{l}}^{-1}\Xi\mathbf{l}^{-1})_{\alpha\beta}. \tag{36}$$

Die Mittelwerte und die Streuungen genügen den folgenden Gleichungen

$$\dot{\bar{\xi}} = \tilde{\lambda}\bar{\xi}, \tag{35'}$$

$$\frac{\partial\overline{(\xi_\alpha\cdot\xi_\beta)}}{\partial\tau} = \sum_\mu(\lambda_{\mu\alpha}\overline{\xi_\mu\xi_\beta}+\lambda_{\mu\beta}\overline{\xi_\mu\xi_\alpha})-2q_{\alpha\beta}. \tag{36'}$$

Wenn $\tau\to\infty$, dann wird

$$P(\xi^\circ|\xi;\ \infty) = \frac{(\prod_{k=1}^n\sigma_k)\cdot\det\mathbf{l}}{(2\pi)^{n/2}}\exp\left[-\frac{1}{2}\tilde{\xi}\mathbf{l}\sigma\tilde{\mathbf{l}}\xi\right]. \tag{37}$$

Man bildet eine Wahrscheinlichkeit

$$\overline{W}_2(\xi|\xi';\ \tau) = \overline{W}_1(\xi)\,P(\xi|\xi';\ \tau),$$

wobei

$$\overline{W}_1(\xi) = P(\xi^\circ|\xi;\ \infty)$$

ist. Der Ausdruck $\overline{W}_2$ ist nichts anderes als die Wahrscheinlichkeit, daß zur Zeit t, N_1 Moleküle im Zustand 1, N_2 Moleküle im Zustand 2, ... , N_n Moleküle im Zustand n; und zur Zeit $t+\tau$, N_1 Moleküle im Zustand 1, N_2 Moleküle im Zustand 2, ..., N_{n+1} Moleküle im Zustand $n+1$; sind.

$$\overline{W}_2(\xi\,|\,\xi';\ \tau) = \frac{(\det \mathbf{l})^2}{(2\pi)^n} \prod_{k=1}^{n} \frac{\sigma_k^2}{\sqrt{1-\exp(-2h_k\tau)}} \times$$
$$\times \exp\Big[-\frac{1}{2}\,\xi\,\mathbf{l}\sigma\tilde{\mathbf{l}}\,\xi - \frac{1}{2}\{\tilde{\xi}' - (\widetilde{\tilde{\mathbf{l}}^{-1}\mathbf{L}\xi})\}\times$$
$$\times\, \mathbf{l}\Xi^{-1}\tilde{\mathbf{l}}\{\xi' - \tilde{\mathbf{l}}^{-1}\mathbf{L}\xi\}\Big]. \tag{38}$$

Die Entwicklung einer beliebigen Verteilung $\overline{W}(\xi;\ \tau)$ mit $\overline{W}(\xi^\circ;\ 0)$ ist also gegeben

$$\overline{W}(\xi;\ \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty}\!\!\cdots\!\int \overline{W}(\xi^\circ;\ 0)\ P(\xi^\circ\,|\,\xi;\ \tau)\,d\xi^\circ$$
$$= \frac{\det \mathbf{l}\cdot \prod_k^n \sigma_k[1-\exp(-2h_k\tau)]^{-1/2}}{(2\pi)^{n/2}} \times \int_{-\infty}^{+\infty}\!\!\cdots\!\int d\xi^\circ \times$$
$$\times\, \overline{W}(\xi^\circ;\ 0) \times \exp\Big[-\frac{1}{2}\{\tilde{\xi} - (\widetilde{\tilde{\mathbf{l}}^{-1}\mathbf{L}\xi^\circ})\}\,\mathbf{l}\Xi^{-1}\tilde{\mathbf{l}}\{\xi - \tilde{\mathbf{l}}^{-1}\mathbf{L}\xi^\circ\}\Big]. \tag{39}$$

§ V. Relaxation von Momenten

Durch die Anwendung der folgenden Operatoren auf die Gleichung (23),

$$\Big[\frac{\partial}{\partial\eta_\alpha}\Big]_{\eta\to 0},\quad \Big[\frac{\partial^2}{\partial\eta_\alpha\partial\eta_\beta}\Big]_{\eta\to 0},\quad \text{und}\quad \Big[\frac{\partial^3}{\partial\eta_\alpha\partial\eta_\beta\partial\eta_\gamma}\Big]_{\eta\to 0},\ \text{etc.},$$

erhält man die Relaxationsgleichungen der Momente

$$\dot{\overline{\xi_\alpha}} = \sum_\mu \lambda_{\mu\alpha}\overline{\xi_\mu},$$
$$\dot{\overline{\xi_\alpha\xi_\beta}} = \sum_\mu (\lambda_{\mu\alpha}\overline{\xi_\mu\xi_\beta} + \lambda_{\mu\beta}\overline{\xi_\mu\xi_\alpha}) - 2\,q_{\alpha\beta},$$
$$\dot{\overline{\xi_\alpha\xi_\beta\xi_\gamma}} = \sum_\mu (\lambda_{\mu\alpha}\overline{\xi_\mu\xi_\beta\xi_\gamma} + \lambda_{\mu\beta}\overline{\xi_\mu\xi_\gamma\xi_\alpha} + \lambda_{\mu\gamma}\overline{\xi_\mu\xi_\alpha\xi_\beta})$$
$$- 2(q_{\alpha\beta}\overline{\xi_\gamma} + q_{\beta\gamma}\overline{\xi_\alpha} + q_{\gamma\alpha}\overline{\xi_\beta}),$$

etc.

§ VI. Eigenfunktionen der Fokker-Planck'schen Differentialgleichung

Wir wollen nun die Eigenfunktionen der Fokker-Planckschen Gleichung (21) untersuchen. Durch die Einführung der Transformation

$$\mathbf{X} = \tilde{\mathbf{l}}\,\xi, \tag{40}$$

erhält man

$$\frac{\partial\overline{W}}{\partial\tau} = \sum_\alpha^n h_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\alpha}(x_\alpha\overline{W}) + \sum_\alpha^n \mu_\alpha^2 \frac{\partial^2\overline{W}}{\partial x_\alpha^2}, \tag{41}$$

wobei h_α und μ_α^2 durch (27) und (28) gegeben sind.

Bezeichnet man mit $\overline{W}_0$ die Lösung im Gleichgewicht, so genügt diese Funktion der folgenden Gleichung

$$\sum_\alpha^n h_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\alpha}(x_\alpha \overline{W}_0) + \sum_\alpha^n \mu_\alpha^2 \frac{\partial^2 \overline{W}_0}{\partial x_\alpha^2} = 0, \tag{42}$$

D.h.

$$\overline{W}_0(\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2}} \prod_\alpha^n \sigma_\alpha^2 \exp\left[-\frac{\sigma_\alpha^2}{2} x_\alpha^2\right]. \tag{43}$$

Die Abweichung von der Gleichgewichtsverteilung

$$\overline{W}'(\mathbf{x};\ \tau) = \overline{W}(\mathbf{x};\ \tau) - \overline{W}_0(\mathbf{x}), \tag{44}$$

genügt der Gleichung

$$\frac{\partial \overline{W}'}{\partial \tau} = \sum_\alpha h_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\alpha}(x_\alpha \overline{W}') + \sum_\alpha \mu_\alpha^2 \frac{\partial^2 \overline{W}'}{\partial x_\alpha^2}. \tag{45}$$

Nimmt man

$$\overline{W}'(\mathbf{x};\ \tau) = F(\mathbf{x}) \exp[-a_\nu \tau], \tag{46}$$

an, so erhält man

$$\sum_\alpha \mu_\alpha^2 \frac{\partial^2 F}{\partial x_\alpha^2} + \sum_\alpha h_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\alpha}(x_\alpha F) + a_\nu F = 0. \tag{47}$$

Durch Einsetzen

$$F(\mathbf{x}) = \prod_{\alpha=1}^n F_\alpha(x_\alpha), \tag{48}$$

ergibt sich

$$\sum_\alpha^n \left[\mu_\alpha^2 \frac{d^2 F_\alpha(x_\alpha)}{dx_\alpha^2} + h_\alpha \frac{d}{dx_\alpha}(x_\alpha F_\alpha(x_\alpha)) + a_\nu F_\alpha(x_\alpha)\right] \frac{1}{F_\alpha(x_\alpha)} = 0. \tag{49}$$

Also muß jeder Summand von (49) eine Konstante sein; sie soll c_α heißen. Dann gilt

$$\frac{d^2 F_\alpha}{dx_\alpha^2} + \sigma_\alpha^2 x_\alpha \frac{dF_\alpha}{dx_\alpha} + \sigma_\alpha^2 \{1 + n_{\alpha,\nu}\} F_\alpha = 0, \tag{50}$$

wobei

$$\sigma_\alpha = \sqrt{\frac{h_\alpha}{\mu_\alpha^2}}, \quad n_{\alpha,\nu} = \frac{a_\nu - c_\alpha}{h_\alpha}, \tag{51}$$

und

$$\sum_\alpha^n c_\alpha = 0, \quad \sum_{\alpha=1}^n h_\alpha n_{\alpha,\nu} = n a_\nu, \tag{52}$$

d.h.

$$F_\alpha(x_\alpha) = \frac{A_{\alpha,\nu}}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\sigma_\alpha^2}{2} x_\alpha^2\right] \cdot He_{n_{\alpha,\nu}}(\sigma_\alpha x_\alpha), \tag{53}$$

mit einer Konstanten $A_{\alpha,\nu}$.

Die Entwicklung der Lösung von (21) nach den Eigenfunktionen lautet also

$$\overline{W}=\overline{W}_0+\frac{1}{(2\pi)^{n/2}}\sum_{\nu}^{\infty}\exp[-a_\nu\tau]\cdot\prod_{\alpha=1}^{n}A_{\alpha,\nu}\exp\left[-\frac{\sigma_\alpha^2}{2}x_\alpha^2\right]He_{n_\alpha,\nu}(\sigma_\alpha x_\alpha), \quad (54)$$

wobei

$$x_\alpha=\sum_{\beta}^{n}l_{\beta\alpha}\xi_\beta.$$

$$\therefore\quad \overline{W}=\frac{1}{(2\pi)^{n/2}}\prod_{\alpha=1}^{n}\exp\left[-\frac{\sigma_\alpha^2}{2}x_\alpha^2\right]\times\{\sigma_\alpha^2+\sum_{\nu}^{\infty}A_{\alpha,\nu}\times$$
$$\times\exp[-a_\nu\tau]\cdot He_{n_\alpha,\nu}(\sigma_\alpha x_\alpha)\}, \quad (55)$$

wobei $He_n(z)$ eine Hermitische Funktion ist.

§ VII. Relaxation von Anfangswerten

Im vorletzten Paragraphen haben wir die Relaxation von Mittelwerten und Streuungen behandelt unter der Annahme, daß die Anfangsverteilung eine Delta-Funktion ist.

Nun untersuchen wir, wie eine beliebige Gauß'sche Anfangsverteilung in die Gleichgewichtsverteilung übergeht. Wir nehmen zunächst als Anfangsverteilung eine beliebige Gauß'sche Verteilung um den Punkt $N_\alpha=Nw_\alpha+\sqrt{N}\xi_\alpha^\circ$. Die zugehörigen Zufallsveränderlichen ξ_α sind durch

$$\xi_\alpha-\xi_\alpha^\circ=(N_\alpha-Nw_\alpha)/\sqrt{N},$$

definiert. Die Anfangsverteilung ist somit

$$\overline{W}_3(\boldsymbol{\xi};\ 0)=\frac{\sqrt{\det\rho(0)}}{(2\pi)^{n/2}}\exp\left[-\frac{1}{2}(\tilde{\boldsymbol{\xi}}-\tilde{\boldsymbol{\xi}}^\circ)\,\rho(0)\,(\boldsymbol{\xi}-\boldsymbol{\xi}^\circ)\right]. \quad (56)$$

Die Fourier-Transformierte von (56) lautet

$$\varphi_3(\boldsymbol{\eta};\ 0)=\exp\left[-\frac{1}{2}\tilde{\boldsymbol{\eta}}\rho^{-1}\boldsymbol{\eta}+i\tilde{\boldsymbol{\xi}}^\circ\boldsymbol{\eta}\right]. \quad (57)$$

Mit Gebrauch von (31) und (57) erhält man die Lösung von Gleichung (23) als Funktion von $\boldsymbol{\eta}$:

$$\varphi_3(\boldsymbol{\eta};\ \tau)=\exp\Big[i(\widetilde{\tilde{\mathrm{I}}^{-1}\mathrm{L}\boldsymbol{\xi}^\circ})\boldsymbol{\eta}-\frac{1}{2}\tilde{\boldsymbol{\eta}}\tilde{\mathrm{I}}^{-1}\mathrm{L}\rho^{-1}\tilde{\mathrm{L}}\mathrm{I}^{-1}\boldsymbol{\eta}-$$
$$-\frac{1}{2}\tilde{\boldsymbol{\eta}}\tilde{\mathrm{I}}^{-1}\Xi\mathrm{I}^{-1}\boldsymbol{\eta}\Big], \quad (58)$$

mit

$$\Xi_{\alpha\beta}=\frac{\delta_{\alpha\beta}}{\sigma_\alpha^2}\{1-\exp(-2h_\alpha\tau)\},$$

$$L_{\alpha\beta}=l_{\beta\alpha}\exp(-h_\alpha\tau).$$

Die inverse Fourier-Transformation ergibt die Lösung von (21) mit der Anfangsverteilung (56)

$$\overline{W}_3(\xi;\ \tau) = \frac{1}{(2\pi)^n}\int_{-\infty}^{+\infty}\!\!\cdots\!\int e^{-i\tilde{\xi}\eta}\varphi_3(\eta;\ \tau)\,d\eta$$
$$= \frac{\det \mathbf{l}}{(2\pi)^{n/2}\sqrt{\det \mathbf{Q}}}\exp\Big[-\frac{1}{2}(\tilde{\xi} - (\widetilde{\tilde{\mathbf{l}}^{-1}\mathbf{L}\xi^\circ}))\times$$
$$\times\,\mathbf{l}\mathbf{Q}^{-1}\tilde{\mathbf{l}}(\xi - \tilde{\mathbf{l}}^{-1}\mathbf{L}\xi^\circ)\Big], \tag{59}$$

mit

$$\mathbf{Q} = \mathbf{L}\rho^{-1}\tilde{\mathbf{L}} + \Xi.$$

D.h. die Wahrscheinlichkeit bleibt in jedem Zeitpunkt eine Gauß'sche Verteilung, wenn man im Anfang von einer Gauß'schen Verteilung ausgeht.

Wenn τ gegen Unendlich geht, dann geht diese Verteilung (59) in die Gleichgewichtsverteilung über:

$$\frac{\det \mathbf{l}\cdot\prod_k^n \sigma_k}{(2\pi)^{n/2}}\exp\Big[-\frac{1}{2}\,\tilde{\xi}\,\mathbf{l}\,\sigma\,\tilde{\mathbf{l}}\,\xi\Big], \tag{60}$$

mit den Mittelwerten und Streuungen:

$$\bar{\xi}_\alpha = 0, \qquad (\ \bar{\xi} = 0\ )$$
$$\overline{(\xi_\alpha - \bar{\xi}_\alpha)\ (\xi_\beta - \bar{\xi}_\beta)} = (\tilde{\mathbf{l}}^{-1}\sigma^{-1}\mathbf{l}^{-1})_{\alpha\beta} = \sum_\mu l_{\mu\alpha}^{-1} l_{\mu\beta}^{-1}\frac{1}{\sigma_\mu^2}\,.$$

Nun beginnen wir bei (56) mit dem Mittelwert $\xi(0)$ und der Streuung $\rho_{(0)}^{-1} = \|\rho_\alpha^{-2}\delta_{\alpha\beta}\|$ in einem Gleichgewicht und verzichten darauf, die Entwicklung der Lösung von (21) nach Eigenfunktionen durchzuführen. Wir wollen vielmehr direkt fragen, ob es Funktionen $\mathbf{S}(\tau)$ und $\mathbf{m}(\tau)$ gibt, derart, daß die Funktion

$$\overline{W}_4(\xi;\ \tau) = \frac{\sqrt{\det \mathbf{S}(\tau)}}{(2\pi)^{n/2}}\exp\Big[-\frac{1}{2}(\tilde{\xi} - \tilde{\mathbf{m}}(\tau))\ \mathbf{S}(\tau)\ (\xi - \mathbf{m}(\tau))\Big], \tag{61}$$

der Differentialgleichung (21) mit den unabhängigen Variablen ξ und τ genügt.

Man findet

$$\mathbf{m}(\tau) = \tilde{\mathbf{l}}^{-1}\mathbf{L}(\tau)\xi(0), \tag{62}$$

und

$$\mathbf{S}(\tau) = \mathbf{l}\mathbf{Q}^{-1}(\tau)\tilde{\mathbf{l}}, \tag{63}$$

wobei

$$\mathbf{L}_{\alpha\beta}(\tau) = l_{\beta\alpha}e^{-h_\alpha\tau}, \tag{64}$$

und

$$\mathbf{Q}_{\alpha\beta}(\tau) = \mathbf{L}(\tau)\rho^{-1}(0)\,\tilde{\mathbf{L}}(\tau) + \Xi(\tau), \tag{65}$$

ist. D.h.

$$\overline{W}_4(\xi;\ \tau) = \frac{\det \mathbf{l}}{(2\pi)^{n/2}\sqrt{\det \mathbf{Q}(\tau)}}\exp\Big[-\frac{1}{2}(\tilde{\xi} - (\widetilde{\tilde{\mathbf{l}}^{-1}\mathbf{L}(\tau)\xi(0)})\mathbf{l}\mathbf{Q}^{-1}\tilde{\mathbf{l}}\,\times$$
$$\times\,(\xi - \tilde{\mathbf{l}}^{-1}\mathbf{L}(\tau)\xi(0))\Big]. \tag{66}$$

Dies ist eine bedingte Wahrscheinlichkeit für einen Wert ξ zur Zeit τ, wenn zur Zeit $\tau = 0$ eine Gauß'sche Verteilung mit Mittelwert $\xi(0)$ und Streuung $\rho_{(0)}^{-1}$ bestand.

Wenn man also von einer Gauß'schen Verteilung zur Zeit $\tau = 0$ ausgeht, so relaxiert der Mittelwert $\bar{\xi}$ mit der größten Relaxationszeit. Die Verteilung $\overline{W}_4(\xi;\tau)$ bleibt zu jedem Zeitpunkt eine Gauß'sche Verteilung, d.h. hier gilt die Persistenz der Gauß'schen Verteilung.

§ VIII. Bemerkungen

In den vorhergehenden Abschnitten wird die Ausführung an ein Beispiel des Gases im isothermen Prozeß durchgeführt, und man erkennt sofort doch ohne weiteres, daß für andre Systeme, die sich aus nahezu unabhängigen Teilchensystemen aufbauen, ganz analoge Überlegungen durchgeführt werden können. Zum Beispiel kann man die Systeme mit Teilchen im Γ-Raum ganz analog behandeln, die eine Brawnsche Bewegung ausführen.

Im allgemeinen lassen sich makroskopische Systeme mit inneren Variablen nicht durch Zurückführung auf den μ-Raum behandeln. Wie van Kampen[4] 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 (21) oder (26) gebracht werden kann. Deshalb gibt es die Möglichkeit, die Wahrscheinlichkeitsfunktionen des Markoff'schen Prozeßes durch thermodynamische (makroskopische) Größen und durch die Koeffizienten der phänomenologischen Gleichungen auszudrücken.

Im Bezug auf diesen inneren Variablen ergibt sich noch ein anderer wichtiger Punkt. Man kann jede Lösung der Fokker-Planckschen Gleichung (21) nach Eigenfunktion (cf. (54) oder (55)) mit $t=0$ und mit den Koeffizienten entwickeln. Diese Koeffizienten haben dann den Charakter von inneren Variablen.[5] Sie genügen einfachen und unabhängigen Relaxationsgleichungen.

Die Persistenz der Gauß'sche Verteilung rechtfertigt auch den Beweis der Onsager'schen Reziprozitätsbeziehungen,[2] den de Groot und Mazur[6] auf der Grundlage der Master equation gegeben haben; den 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.

Literaturen

1) É. I. Takizawa und J. Meixner: Zeits. f. Naturforschung **14a** (1959), 418.
2) L. Onsager: Phys. Rev. **37** (1931), 405; **38** (1931), 2265.
3) Ming Chen Wang and G. E. Uhlenbeck: Rev. Mod. Phys. **17** (1945), 323.
4) N. G. van Kampen: Physica **23** (1957), 707.
5) Zum Beispiel, J. Meixner: Zeits. f. Physik **149** (1957), 624.
6) S. R. de Groot and P. Mazur: Physica **23** (1957) 73.