Überreicht vom Verfasser

ÜBER DIE UMKEHRUNG DER NATURGESETZE



VON

E. SCHRÖDINGER

SONDERAUSGABE AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN DER PREUSSISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN PHYS.-MATH KLASSE, 1981. IX



BERLIN 1931

VERLAG DER AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN IN KOMMISSION BEI WALTER DE GRUYTER U. CO.

(PREIS RAI.--)

Einleitung. Wenn für ein diffundierendes oder in Brownscher Bewegung begriffenes Teilchen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Abszissenbereich (x; x + dx) zur Zeit t_0

 $w(x, t_o) dx$

gegeben ist,

$$w(x, t_{\circ}) = w_{\circ}(x),$$

so ist sie für $t > t_{\rm o}$ diejenige Lösung w(x,t) der Diffusionsgleichung

$$D\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = \frac{\partial w}{\partial t},\tag{1}$$

welche für $t=t_{\rm o}$ der vorgegebenen Funktion $w_{\rm o}(x)$ gleich wird. — Über Probleme dieser Art, mit vielen möglichen Komplikationen und Variationen, die durch spezielle Versuchsanordnungen und Beobachtungsmethoden nahegelegt waren, gibt es eine umfangreiche Literatur, wobei das System, um das es sich handelt, gar nicht ein diffundierendes Teilchen zu sein braucht, sondern beispielsweise die Elektrometernadel bei der K. W. F. Kohlrauschischen Anordnung zur Messung der Schweidlerschen Schwankungen, und an Stelle der Gleichung (I) ihre Verallgemeinerung tritt, die sogenannte Fokker-Plancksche partielle Differentialgleichung für das betreffende, irgendwelchen Zufallseinflüssen ausgesetzte System¹.

Solche Systeme geben nun zu einer Klasse von Wahrscheinlichkeitsproblemen Anlaß, die bisher keine oder wenig Beachtung gefunden hat und die schon rein mathematisch dadurch von Interesse ist, daß die Antwort nicht durch eine Lösung der Fokkerschen Gleichung geliefert wird, sondern, wie sich zeigen wird, durch das Produkt der Lösungen zweier adjungierter Gleichungen, wobei nicht der einzelnen Lösung, sondern dem Produkt zeitliche Grenzbedingungen auferlegt sind. Physikalisch besteht eine enge Verwandtschaft mit dem interessanten Problemenkreis, den M. von Smoluchowski² aufgerollt hat in seinen schönen letzten Arbeiten über Erwartungszeiten und Wiederkehrzeiten sehr unwahrscheinlicher Zustände in Systemen diffundierender Par-

Sitzungsber. phys.-math. Kl. 1931.

¹ А. Fokker, Ann. d. Phys. **43**, 812, 1914; М. Planck, diese Berichte 10. Mai 1917.

² M. von Smoluchowski, Bull. Akad. Cracovie A, S. 418, 1913; Göttinger Vorträge (bei Teubner 1914) S. 89ff.; Sitz.-Ber. d. Wien. Akad. d. Wiss. 2a, **123**, 2381, 1914; **124**, 263, 1915: **124**, 339, 1915; Physik. ZS. **16**, 321, 1915; Ann. d. Phys. **48**, 1103, 1915.

tikel. Die Schlüsse, die wir in § 6 ziehen, lassen sich eigentlich schon aus den Smoluchowskischen Resultaten ablesen, erwecken aber in ihrer scharfen Paradoxie doch immer wieder Erstaunen. Außerdem (§ 4) ergeben sich merkwürdige Analogien zur Quantenmechanik, die mir sehr des Hindenkens wert erscheinen.

§ 1. Das einfache Beispiel, das ich hier behandeln möchte, ist folgendes. Sei die Aufenthaltswahrscheinlichkeit nicht nur für t_{\circ} , sondern auch noch für einen zweiten Zeitpunkt $t_{i} > t_{\circ}$ vorgegeben:

$$w(x, t_o) = w_o(x);$$
 $w(x, t_x) = w_x(x).$

Wie groß ist sie in der Zwischenzeit, d. h. für irgendein t, wobei

$$t_{o} \leqslant t \leqslant t_{\tau}$$
.

Offenbar ist w(x, t) nicht eine Lösung von (1), denn jede solche ist ja schon durch ihren Anfangswert für alle späteren Zeiten festgelegt. w ist auch nicht etwa eine Lösung der adjungierten Gleichung

$$D\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = -\frac{\partial w}{\partial t},\tag{2}$$

denn diese hinwiederum wäre durch ihren Endwert $w_{\scriptscriptstyle \rm I}(x)$ für alle früheren Zeiten festgelegt. — Ist etwa die Fragestellung widerspruchsvoll? Das ist sie sicher nicht. In einem einfachen Spezialfall, den wir vorausnehmen wollen, erkennt man das sofort. Nehmen wir an, wir hätten das Teilchen zur Zeit $t_{\scriptscriptstyle 0}$ bei $x_{\scriptscriptstyle 0}$, zur Zeit $t_{\scriptscriptstyle 1}$ bei $x_{\scriptscriptstyle 1}$ angetroffen ($w_{\scriptscriptstyle 0}$ und $w_{\scriptscriptstyle 1}$ sind dann "Spitzenfunktionen" bei $x=x_{\scriptscriptstyle 0}$ bzw. $x=x_{\scriptscriptstyle 1}$). Ein Hilfsbeobachter hat die Lage des Teilchens zur Zeit t beobachtet, jedoch ohne uns sein Ergebnis mitzuteilen. Die Frage lautet dann: welche Wahrscheinlichkeitsschlüsse können wir aus unseren zwei Beobachtungen auf die Zwischenbeobachtung unseres Helfers ziehen?

Die Antwort ist leicht. Ich führe die Bezeichnung g(x,t) ein für die wohlbekannte Grundlösung von (1):

$$g(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}.$$
 (3)

Das ist die Wahrscheinlichkeitsdichte an der Stelle x zur Zeit t>0, wenn das Teilchen zur Zeit t=0 von x=0 ausgegangen ist. — Nun lasse ich mein Teilchen sehr oft, Nmal, von $x=x_0$ ausgehen. Aus diesen N Versuchen sondere ich diejenigen aus, die das Teilchen zur Zeit $t_{\rm r}$ nach $(x_{\rm r}; x_{\rm r}+dx_{\rm r})$ führen. Ihre Zahl ist

$$n_{\mathrm{r}} = Ng(x_{\mathrm{r}} - x_{\mathrm{o}}, t_{\mathrm{r}} - t_{\mathrm{o}}) dx_{\mathrm{r}}.$$

Aus diesen sondere ich wieder diejenigen aus, welche 1. das Teilchen zur Zeit t nach (x; x+dx) und dann 2. zur Zeit t_i nach $(x_i; x_i+dx_i)$ führen. Ihre Anzahl ist

$$n = N g\left(x - x_{\circ}, \ t - t_{\circ}\right) dx \ g\left(x_{\circ} - x, \ t_{\circ} - t\right) dx_{\circ}.$$

Die gefragte Wahrscheinlichkeit ist offenbar der Quotient $\frac{n}{n_{\mathrm{r}}}$, d. h.

$$w(x,t) = \frac{g(x - x_{o}, t - t_{o})g(x_{r} - x, t_{r} - t)}{g(x_{r} - x_{o}, t_{r} - t_{o})}.$$
(4)

Das ist die Lösung für den Spezialfall, daß zur Zeit t_{\circ} und zur Zeit t_{r} Sicher heit über den Teilchenort bestand.

 \S 2. Nun betrachten wir den allgemeinen Fall. Das Versuchsschema ist folgendes. Wir lassen eine sehr große Zahl N von Teilchen zur Zeit $t_{\rm o}$ starten, und zwar

 $Nw_{o}(x_{o}) dx_{o} \tag{5}$

aus dem Bereich $(x_o; x_o + dx_o)$. Wir beobachten, daß zur Zeit t_r im Bereich $(x_r; x_r + dx_r)$ $Nw_r(x_r) dx_r$ (6)

eingetroffen sind. (Zwischenbemerkung: Diese Beobachtung wird mehr oder weniger erstaunlich sein, sie stempelt unsere Versuchsreihe zu einer mehr oder weniger exzeptionellen. Denn erwarten würde man statt (6):

$$Ndx_{i} \int_{-\infty}^{+\infty} w_{o}(x_{o}) g(x_{i} - x_{o}, t_{i} - t_{o}) dx_{o}.$$
 (6')

Das geht uns aber hier nichts an. Wir nehmen an, daß die Verteilungen (5) und (6) wirklich sind und haben aus dieser Tatsache Schlüsse zu ziehen.)

Die Lösung dieser allgemeineren Aufgabe ist ziemlich viel schwieriger als im früher behandelten Spezialfall. Wüßten wir wie viele von den Teilchen (5) sich unter den (6) vorfinden, dann hätten wir diese Anzahl mit (4) zu multiplizieren und nach $x_{\rm o}$ und $x_{\rm i}$ von $-\infty$ bis $+\infty$ zu integrieren. Die Bestimmung der eben genannten Anzahl ist die Hauptaufgabe.

Wir teilen die x-Achse in gleich große Zellen, deren Größe wir einfachheitshalber zur Längeneinheit machen. Wir nennen a_k die Anzahl (5), die zu t_o aus der kten Zelle starten, b_l die Anzahl (6), die zu t_i in der lten eingetroffen sind. g_{kl} sei die a priori Wahrscheinlichkeit für ein Teilchen, das aus der kten Zelle startet, in der lten einzutreffen, d. h. g_{kl} ist eine dem gegenwärtigen Zweck angepaßte Bezeichnung für $g(x_i - x_o, t_i - t_o)$ und es gilt $g_{lk} = g_{kl}$. Endlich sei c_{kl} die Anzahl Teilchen, die aus der kten in die lte Zelle gelangen. Es gelten also folgende Gleichungen:

$$\sum_{l} c_{kl} = a_{k} \quad \text{für jedes } k$$

$$\sum_{k} c_{kl} = b_{l} \quad \text{für jedes } l$$
(7)

Zwischen den Gleichungen (7) besteht eine, und nur eine, Identität, die aus

$$\sum_{k} a_k = \sum_{l} b_l = N \tag{8}$$

entspringt. — Das Zahlensystem c_{kl} ist natürlich nicht vorgegeben. Die wirklich beobachtete Teilchenverlagerung kann durch irgendeins der mit (7)

verträglichen c_{kl} -Systeme zustande gekommen sein. In der Limite $N=\infty$ (die ja stets gemeint ist) wird es aber korrekt sein, anzunehmen, sie sei mit voller Sicherheit durch dasjenige c_{kl} -System zustande gekommen, das ihr die größte Wahrscheinlichkeit verleiht.

Auch bei festen c_{kl} kann die wirklich beobachtete Teilchenverlagerung noch auf sehr verschiedene Weise zustande gekommen sein. Eine davon ist die, daß man von jedem individuellen Teilchen wüßte, in welche Zelle es gelangt ist. Diese Realisierungsmöglichkeit verleiht dem beobachteten Faktum die Wahrscheinlichkeit

$$\prod_{k} \prod_{l} g_{kl}^{e_{kl}}.$$
 (9)

Solcher gleichwahrscheinlicher Realisierungsmöglichkeiten gibt es aber, wie gesagt, noch viele, nämlich so viele:

$$\prod_{k} \frac{a_k!}{\prod_{l} c_{kl}!} . \tag{10}$$

Das Produkt von (9) und (10) ergibt die Gesamtwahrscheinlichkeit, die das beobachtete Faktum von einem bestimmten Zahlensystem c_{kl} empfängt:

$$\prod_{k} a_{k}! \cdot \prod_{k} \prod_{l} \frac{g_{kl}^{e_{kl}}}{c_{kl}!}.$$
(11)

Nun suchen wir in der üblichen Weise dasjenige c_{kl} -System auf, welches (11) zu einem Maximum macht, unter der Nebenbedingung (7). Man findet leicht:

$$c_{kl} = g_{kl} \, \psi_k \, \phi_l. \tag{12}$$

Die ψ_k und ϕ_l sind die Lagrangeschen Multiplikatoren. Sie bestimmen sich aus den Nebenbedingungen:

$$\psi_{k} \sum_{i} g_{ki} \phi_{i} = a_{k} \quad \text{für jedes } k,
\phi_{l} \sum_{k} g_{ki} \psi_{k} = b_{l} \quad \text{für jedes } l.$$
(13)

Jetzt haben wir (12) und (13) in die Sprache des Kontinuums zurück zu übersetzen. a_k , b_l sind durch (5) und (6) gegeben. ψ_k , ϕ_l sind Funktionen von x, und zwar wollen wir setzen:

$$\psi_k = V N \psi(x_0) dx_0 \qquad \qquad \phi_i = V N \phi(x_i) dx_i.$$

Ferner ist $g_{kl} = g(x_1 - x_0, t_1 - t_0)$. Mithin:

$$\psi(x_{o}) \int_{-\infty}^{+\infty} g(x_{i} - x_{o}, t_{i} - t_{o}) \phi(x_{i}) dx_{i} = w_{o}(x_{o})
+\infty
\phi(x_{i}) \int_{-\infty}^{+\infty} g(x_{i} - x_{o}, t_{i} - t_{o}) \psi(x_{o}) dx_{o} = w_{i}(x_{i})$$
(13')

und es ist

$$c(x_{0}, x_{1}) dx_{0} dx_{1} = Ny(x_{1} - x_{0}, t_{1} - t_{0}) \psi(x_{0}) \phi(x_{1}) dx_{0} dx_{1}$$
 (12')

die gesuchte Zahl der Teilchen, die von $(x_o, x_o + dx_o)$ nach $(x_i, x_i + dx_i)$ diffundiert sind. Multiplizieren wir (12') mit (4) und integrieren nach x^o und x_i , so erhalten wir (nach Division durch N) die Wahrscheinlichkeitsdichte an der Stelle x zur Zeit t:

$$w(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(x - x_o, t - t_o) \psi(x_o) dx_o \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} g(x_i - x, t_i - t) \phi(x_i) dx_i.$$
 (14)

Dies ist die Lösung der Aufgabe — ausgedrückt durch die Lösungen des Integralgleichungspaares (13').

§ 3. Die Diskussion dieses Gleichungspaares würde gewiß interessant, vermutlich nicht ganz leicht sein, weil es nicht linear ist. Die Existenz und Eindeutigkeit der Lösung (abgesehen vielleicht von besonders tückisch vorgegebenen w_o , w_i) halte ich wegen der Vernünftigkeit der Fragestellung, die ganz eindeutig und scharf auf diese Gleichungen führt, für ausgemacht. — Uns interessiert im Augenblick weniger, wie man sich wirklich zu bestimmt vorgegebenen w_o und w_i das ψ und ϕ hinzukonstruiert, als vielmehr die allgemeine Gestalt von w(x,t). Diese ist von äußerster Durchsichtigkeit, nämlich: Produkt irgendeiner Lösung von (1) in irgendeine Lösung von (2). Denn der erste Faktor in (14) ist nichts weiter als irgendeine Lösung von (1), charakterisiert durch $\psi(x_o)$, ihre Werteverteilung zur Zeit t_o . Analoges gilt vom 2. Faktor in (14) bezüglich der Gleichung (2). Ferner folgt leicht

aus (1) und (2), daß ein Produkt zweier Lösungen ein zeitunabhängiges $\int_{-\infty}^{+\infty} dx \cdots$

hat, mithin auf 1 normiert bleibt, wenn es zu irgendeiner Zeit auf 1 normiert war. (Diese Einschränkung muß natürlich gemacht werden: nur solche

2 Lösungen dürfen verwendet werden, deren Produkt ein endliches $\int_{a}^{+\infty} dx \cdots$

hat, so daß man es auf I normieren kann.) Alsdann darf man noch innerhalb derjenigen Zeitspanne, für welche das Lösungsprodukt regulär bleibt, irgend zwei Zeitpunkte t_{\circ} , t_{\circ} beliebig wählen als diejenigen, für welche die Wahrscheinlichkeitsdichte beobachtet sei (natürlich so beobachtet, wie die Werte des Produktes eben sind). Das Produkt liefert dann die Wahrscheinlichkeitsdichte für die Zwischenzeit.

§ 4. Das Interessanteste an unserem Ergebnis ist heute wohl die frappierende formale Analogie zur Quantenmechanik. Eine gewisse Verwandtschaft der wellenmechanischen Grundgleichung und der Fokkerschen Gleichung, sowie der an beide anknüpfenden statistischen Begriffsbildungen hat sich wohl jedem aufgedrängt, der mit den beiden Ideenkreisen hinlänglich vertraut ist. Immerhin zeigen sich bei näherer Betrachtung zwei sehr erhebliche Diskrepanzen. Die eine ist die, daß in der klassischen Theorie der Zufallssysteme die Wahrscheinlichkeitsdichte selbst der linearen Differentialgleichung unterworfen ist, in der Undulationsmechanik dagegen die sogenannten Wahrscheinlichkeitsamplituden, aus denen alle Wahrscheinlichkeiten

bilinear gebildet werden. Die zweite Diskrepanz liegt darin: zwar ist in beiden Fällen die Differentialgleichung von der ersten Ordnung in der Zeit, doch verleiht das Auftreten eines Faktors V-1 der Wellengleichung trotzdem einen hyperbolischen, oder, physikalisch gesprochen, reversiblen Charakter, im Unterschied von dem parabolisch-irreversiblen Charakter der Fokker-Gleichung.

In diesen beiden Punkten zeigt das oben behandelte Beispiel, obwohl es sich auf ein klassisches, eigentlich irreversibles System bezieht, viel engere Analogie zur Wellenmechanik. Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist, wie in der Wellenmechanik, nicht die Lösung einer Forker-Gleichung, sondern das Produkt der Lösungen zweier Gleichungen, die sich nur durch das Vorzeichen der Zeit unterscheiden. Daher zeichnet die Antwort auch keine Zeitrichtung aus. Wenn man $w_o(x)$ und $w_i(x)$ vertauscht, so erhält man genau den entgegengesetzten Ablauf von w(x,t) zwischen t_o und t_i . (In gewissem Sinne gilt das allerdings auch schon für die einfachere Fragestellung mit nur einer zeitlichen Randwertfunktion: wenn bloß die Wahrscheinlichkeitsdichte zur Zeit t_o vorgegeben ist und sonst nichts, so hat sie zur Zeit $t_o + t$ genau denselben Wert wie zur Zeit $t_o - t$.)

Ob die Analogie sich zur Klärung quantenmechanischer Begriffe nützlich erweisen wird, vermag ich noch nicht vorauszusehen. Die oben erwähnte V-1 bedeutet selbstverständlich trotz alledem einen sehr tiefgreifenden Unterschied. — Ich kann mich nicht enthalten, hier einigen Worten A. S. Eddingtons über die Interpretation der Wellenmechanik Raum zu geben — so dunkel sie auch sind — sie stehen S. 216f. seiner Gifford-lectures (»The nature of the physical world«, Cambridge 1928): »Die ganze Interpretation ist sehr dunkel, scheint aber davon abzuhängen, ob es sich handelt um die Wahrscheinlichkeit, nachdem man weiß, was geschehen ist, oder um die Wahrscheinlichkeit zum Zwecke einer Voraussage. ψ ψ * wird erhalten, indem man zwei symmetrische Systeme von ψ -Wellen einführt, die in entgegengesetzter Zeitrichtung wandern; das eine von ihnen hat vermutlich etwas zu tun mit einem Wahrscheinlichkeitsschluß aus dem bekannten (oder als bekannt vorausgesetzten) Zustande des Systems in einem späteren Zeitpunkt.«

§ 5. Wir wollen (14) jetzt in der Form schreiben

$$w(x, t) = \Psi(x, t) \Phi(x, t), \qquad (15)$$

wobei vorausgesetzt wird, daß Ψ eine Lösung von (1), Φ eine Lösung von (2) und das Produkt $\Phi\Psi$ auf 1 normiert ist:

$$D\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \qquad D\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = -\frac{\partial \Phi}{\partial t}, \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi \Psi dx = 1. \quad (16)$$

Multipliziert man die erste Gleichung mit $x\Phi$, die zweite mit — $x\Psi$ und addiert, so kommt:

$$\frac{\partial}{\partial t}(x\Phi\Psi) = Dx\frac{\partial}{\partial x}\bigg(\Phi \ \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \Phi}{\partial x^*}\bigg)\,.$$

Man bilde $\int_{-\infty}^{+\infty} dx$ und integriere per partes:

$$\begin{split} \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} xw dx &= -D \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\Phi \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) dx \,. \\ &= 2D \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi \frac{\partial \Phi}{\partial x} \, dx \,. \end{split}$$

Links steht die Geschwindigkeit, mit welcher der Schwerpunkt der Wahrscheinlichkeitsdichte sich verschiebt. Das Integral rechter Hand aber ist konstant, denn:

$$\begin{split} \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi \, \frac{\partial \Phi}{\partial x} \, dx &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t} \, \frac{\partial \Phi}{\partial x} + \Psi \, \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial t} \right) dx = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \, \frac{\partial \Phi}{\partial x} - \Psi \, \frac{\partial^3 \Phi}{\partial x^3} \right) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x} \, \frac{\partial \Phi}{\partial x} - \Psi \, \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \right) dx = 0 \; . \end{split}$$

Der Schwerpunkt wandert also mit konstanter Geschwindigkeit aus der Anfangslage in die Endlage.

In dem Spezialfall, wo Anfangs- und Endlage des Teilchens scharf bekannt sind, Gleichung (4), läßt sich darüber hinaus noch feststellen, daß auch das Wahrscheinlichkeitsmaximum sich gleichförmig aus der Anfangs- in die Endlage verschiebt. Denn (4) ist zu jeder Zeit eine Gauss-Verteilung, Schwerpunkt und Maximum stimmen also zu jeder Zeit überein.

 \S 6. In einem Spezialfall läßt sich die Lösung des Integralgleichungspaares (13') sofort angeben. Nämlich dann, wenn die am Ende des Intervalls vorgeschriebene Dichteverteilung $w_{\rm r}$ genau diejenige ist, die sich aus der Anfangsverteilung $w_{\rm o}$ durch freies Walten der Diffusionsgleichung (1) entwickelt haben würde, d. h. wenn

$$w_{\scriptscriptstyle \rm I}\left(x_{\scriptscriptstyle \rm I}\right) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} g\left(x_{\scriptscriptstyle \rm I} - x_{\scriptscriptstyle \rm O}\,,\,t_{\scriptscriptstyle \rm I} - t_{\scriptscriptstyle \rm O}\right) w_{\scriptscriptstyle \rm O}\left(x_{\scriptscriptstyle \rm O}\right) d\,x_{\scriptscriptstyle \rm O}\,.$$

Dann ist nämlich offenbar zu setzen

$$\phi \equiv 1; \qquad \psi \equiv w_{\circ}.$$

w(x, t) genügt dann in dem ganzen Zeitintervall der Gleichung (1). Wenn man es durch einen Diffusionsvorgang vieler Teilchen repräsentiert, so ist dieser ein thermodynamisch völlig normaler Diffusionsvorgang.

Aber auch dann, wenn, umgekehrt, die Anfangsverteilung w_o genau diejenige ist, welche sich aus der Endverteilung w_i in der Zeit $t_i - t_o$ durch freies Walten der normalen (!) Diffusionsgleichung (1) entwickeln würde; oder anders gesprochen: wenn die Endverteilung w_i so vorgegeben ist, daß sie aus der Anfangsverteilung nach der verkehrten Diffusionsgleichung (2)

[151]

in der Zeit t_i-t_o hervorgehen würde: auch dann ist die Lösung von $(1\,3')$ ebenso einfach. Denn die Voraussetzung schreibt sich

$$w_{\circ}(x_{\circ}) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(x_{\scriptscriptstyle \rm I} - x_{\scriptscriptstyle \rm O}) t_{\scriptscriptstyle \rm I} - t_{\scriptscriptstyle \rm O} w_{\scriptscriptstyle \rm I}(x_{\scriptscriptstyle \rm I}) dx_{\scriptscriptstyle \rm I}$$

und die Lösungen von (13') sind

$$\phi \equiv w_{\scriptscriptstyle \rm I} \; ; \qquad \psi \equiv {\scriptscriptstyle \rm I} \; .$$

 $w\left(x\,,\,t\right)$ genügt dann in dem ganzen Zeitintervall der »verkehrten« Gleichung 2), der repräsentierende Diffusionsvorgang ist thermodynamisch denkbarst abnorm.

Das rührt natürlich von den skurrilen Grenzbedingungen her, gestattet aber doch eine ganz interessante Anwendung auf die Wirklichkeit, nämlich auf die Art und Weise, wie an einem System im thermodynamischen Gleichgewicht die äußerst unwahrscheinlichen Ausnahmezustände sich ausbilden, die gelegentlich, wenn auch außerordentlich selten, zu erwarten sind.

Angenommen nämlich, wir hätten an einem System diffundierender Teilchen zur Zeit to die normale gleichförmige Raumverteilung konstatiert, zu einer späteren Zeit t_r eine ganz erhebliche Abweichung davon, jedoch nicht so erheblich, daß sie nicht in der Zeit $t_{\rm r}-t_{\rm o}$ nach dem Diffusionsgesetz wieder merklich in Gleichverteilung übergehen würde. Ferner soll mit Sicherheit bekannt sein, daß in der Zwischenzeit das System im thermodynamischen Gleichgewicht störungsfrei sich selbst überlassen war, oder mit anderen Worten, daß die abnorme Verteilung, die wir beobachten, wirklich eine spontane thermodynamische Schwankungserscheinung ist. Wenn wir dann um unsere Meinung befragt würden, welche Vorgeschichte die beobachtete stark abnorme Verteilung wahrscheinlicher Weise gehabt haben dürfte, so müßten wir erwidern, daß ihre ersten Anzeichen wahrscheinlich genau so weit zurückliegen, als es dauern wird, bis ihre letzten Spuren wieder verschwunden sind; daß von diesen ersten Anzeichen an ein unbegreifliches Anschwellen der Abnormität stattgefunden haben dürfte durch Diffusionsströme, welche fast immer fast genau in die Richtung des Konzentrationsgradienten (nicht -gefälles!) fielen, aber, von diesem Vorzeichenunterschied abgesehen, genau der Materialkonstante D entsprachen; kurz, daß die Abnormität wahrscheinlich durch genaue zeitliche Umkehrung eines regelrechten Diffusionsvorganges entstanden sei. Freilich würde diese Meinungsäußerung über die wahrscheinliche Vorgeschichte nur ein Wahrscheinlichkeitsurteil sein, doch würde ihm, wie ich glaube, genau derselbe hohe Grad von »Fast-Sicherheit« zukommen wie der entsprechenden Meinungsäußerung über die wahrscheinliche Nachgeschichte, d. h. über den normalen Diffusionsvorgang, der für $t > t_r$ zu erwarten ist.

Man darf sich durch diese Feststellung natürlich nicht zu dem Irrglauben verleiten lassen, als ob etwa ein Diffusionsstrom in Richtung des Gradienten und mit einem der Materialkonstante D genau entsprechende Betrag an und für sich viel weniger unwahrscheinlich sei als irgendein schräger von willkürlichem Betrag. Unser Wahrscheinlichkeitsurteil gründet sich nicht auf den Mechanismus des Diffusionsvorganges allein, sondern sehr wesentlich auf die

Kenntnis des stark abnormen Endzustandes, der als wirklich beobachtet vorausgesetzt wird. Es stellt sich heraus, daß er immer noch unendlich viel leichter, mit außerordentlich viel größerer Wahrscheinlichkeit, durch genaue Umkehrung des Diffusionsgesetzes erreicht worden sein kann als auf irgendeinem anderen, weniger radikalen Wege.

Man darf das Gesagte wohl unbedenklich auf beliebige thermodynamische Schwankungserscheinungen übertragen, sobald sie den normalen Schwankungsbereich erheblich überschreiten. Die sogenannten irreversiblen Naturgesetze zeichnen, wenn man sie statistisch deutet, eigentlich keine Zeitrichtung aus. Denn was sie im speziellen Fall aussagen, hängt nur von den zeitlichen Grenzbedingungen in zwei »Querschnitten« $(t_o \text{ und } t_i)$ ab und ist bezüglich dieser zwei Querschnitte vollkommen symmetrisch, ohne daß es auf deren zeitliche Reihenfolge irgendwie ankäme. Das wird nur dadurch etwas verschleiert, daß wir im allgemeinen bloß einen der beiden Querschnitte als wirklich beobachtet ansehen, während für den anderen die zuverlässige Regel gilt, daß, wenn er in hinreichenden zeitlichen Abstand verlegt wird, der Zustand größter Unordnung oder maximaler Entropie dort angenommen werden darf. Daß diese Regel das Richtige trifft, ist eigentlich sehr merkwürdig und, wie ich glaube, nicht logisch deduzierbar. Aber jedenfalls zeichnet auch sie keinen Zeitsinn aus, denn sie gilt gleichmäßig, in welche von den beiden Zeitrichtungen man auch den zweiten Querschnitt verlegt, wenn er bloß zeitlich genügend weit von dem ersten entfernt ist.

Übrigens war das alles wohl schon Boltzmanns ausdrückliche Meinung. Nicht anders ist es zu verstehen, wenn er beispielsweise am Ende seiner Abhandlung »Über die sogenannte H-Kurve« (Math. Ann. **50**, S. 325, 1898; Ges. Abh. III, Nr. 128) folgendes sagt¹:

»Daß eine Welt ebensogut denkbar wäre, in welcher alle Naturvorgänge in verkehrter Reihenfolge ablaufen würden, unterliegt keinem Zweifel; jedoch hätte ein Mensch, welcher in dieser verkehrten Welt leben würde, keineswegs eine andere Empfindung als wir. Er würde eben das, was wir Zukunft nennen, als Vergangenheit und 'umgekehrt' bezeichnen. «

Wem also die ausführliche Begründung dieser alten These an dem schon von Smoluchowski in diesem Zusammenhang so eingehend studierten Diffusionsvorgang trivial und überflüssig scheint, der verzeihe mir — ich trete seiner Ansicht gerne bei. Allein ich stieß bei Diskussionen über diese Dinge gelegentlich auf beachtenswerten Widerspruch, der mich unsicher machte. Es wurde die Meinung geäußert, daß für die schwankungsmäßige Entstehung eines stark abnormen Zustandes aus dem normalen nicht annähernd so strenge Gesetze gelten wie für sein Verschwinden; daß vielmehr ein bestimmter abnormer Zustand, wenn man die seltenen Fälle seines Entstehens durch hinreichend lange Beobachtungsdauer genügend häuft, relativ häufig durch einen

¹ S. a. "Gastheorie" II. Teil, § 90; ferner Nature **51**, 413, 1895; Wied. Ann. **60**, 392, 1897; sodann vergleiche man die obenzitierten Arbeiten von Smoluchowski; von neueren Autoren tritt besonders G. N. Lewis für das Prinzip der "Symmetry of Time" ein (z. B. Phys. Rev. **35**, 1533, 1930, und anderwärts).

völlig ungeordneten Ablauf erreicht werde, der nicht das zeitliche Spiegelbild eines normalen Ablaufes ist.

§ 7. Die Überlegungen der ersten drei Paragraphen sind mit wenig Änderung auch auf viel kompliziertere Fälle anwendbar — mehrere räumliche Koordinaten, variabler Diffusionskoeffizient, äußere Kräfte, die irgendwelche Ortsfunktionen sind. Für die Wahrscheinlichkeitsdichte erhält man immer das Produkt der Lösungen zweier adjungierter Gleichungen, welche sich im allgemeinen nicht nur durch das Vorzeichen der Zeit, sondern auch in anderen Gleichungen findet man den einfachen (und gewiß nicht neuen) Satz, daß sie durch Vertauschung der Koordinaten des Aufpunkts und des Singularitätspunkts und durch Vorzeichenwechsel der Zeit auseinander hervorgehen. Ich möchte aber auf diese Dinge nicht näher eingehen, bevor sich herausgestellt hat, ob man sie etwa wirklich zu einem besseren Verständnis der Quantenmechanik ausnützen kann.



Ausgegeben am 31. März.

Berlin, gedruckt in der Reichsdruckerei.



SITZUNGSBERICHTE DER PREUSSISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

1933

V. Gesamtsitzung. 16. Februar.

Vorsitzender Sekretar: Hr. von Ficker.

1. Hr. Schrödinger sprach über den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. (Ersch. später.)

Wenn man den II. H. S. als »Satz von der Zunahme der Entropie« ausspricht, so kann man ihn schlechterdings nicht durch die Statistik reversibler Systeme begründen. Will man das, so muß man dem empirischen Satz eine Fassung geben, die keine Beziehung auf Vergangenheit und Zukunft enthält. Man hat seine wesentliche Aussage darin zu erblicken, daß in allen von demselben »Muttersystem« vorübergehend abgezweigten (d. h. energetisch isolierten) Teilsystemen die Entropie sich gleichsinnig monoton ändert. Diese Auffassung läßt sich als Minimalsatz formulieren, dem die Summe der absoluten Beträge aller an isolierten Systemen auftretenden Entropieänderungen genügt.

In demselben Band dieser Sitzungsberichte findet sich die folgende Notiz auf Seite 871:

Das ordentliche Mitglied Hr. Erwin Schrödinger hat seinen Wohnsitz nach Oxford verlegt und ist damit in die Reihe der auswärtigen Mitglieder übergetreten.

Dies dürfte der Grund sein, weshalb die angekündigte Veröffentlichung dieses Vortrages über den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik in den Sitzungsberichten der Preussischen Akademie der Wissenschaften nicht erfolgt ist.