

große R) einem endlichen Wert

$$[x S(0; x) \rightarrow 1/x \rightarrow 0].$$

Für kleine Werte von R müssen in (10) und (11) mehrere Funktionen von der Form der Abb. 8 bzw. 9 überlagert werden. Nach Gl. (11) wurde die Abhängigkeit der Intensität des (222)-Reflexes von der Kristallgröße für einen Ge-Kristall berechnet. Die Elektronenenergie ist mit $4,5 \cdot 10^4$ eV angenommen; das entspricht einer Wellenlänge von $\lambda = 0,056$ Å. In Abb. 10 ist $\varphi = 0$ ($[10\bar{1}]$ -Richtung); das ist nach der Abb. 7 eine Stelle hoher Intensität, da die Anregungsfehler der Tripel (131) und ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) nahezu Null sind. Für Abb. 11 wurde eine Azimutstelle gewählt, in deren Nähe kein Tripel verschwin-

denden Anregungsfehler hat, wo also der Hauptbeitrag vom azimutunabhängigen Tripel (111) herrührt. In der Abb. 10 wird der konstante Wert bei $R \approx 2000$ Å, in Abb. 11 schon bei $R \approx 700$ Å erreicht. Dem Verfasser sind keine experimentellen Arbeiten bekannt, mit denen diese Ergebnisse verglichen werden könnten.

Herrn Prof. Dr. K. MOLIÈRE, unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, möchte ich für seine Unterstützung danken; ebenso den Herren Dr. H. NIEHRS, Dr. E. H. WAGNER und Dr. K. KAMBE für wertvolle Ratschläge. Besonderer Dank gebührt Herrn H.-J. KRAUSS, der alle numerischen Rechnungen durchführte und die Abbildungen zeichnete. Der Max-Planck-Gesellschaft habe ich für die Gewährung eines Stipendiums zu danken.

Das Problem der Irreversibilität im Rahmen eines verallgemeinerten Entropiebegriffs

Von FOLKER ENGELMANN, MARC FEIX, ETTORE MINARDI und JOACHIM OXENIUS

Groupe de Recherche de l'Association EURATOM-CEA, Fontenay-aux-Roses (Seine), France

(Z. Naturforschg. 16 a, 1223—1232 [1961]; eingegangen am 27. Juli 1961)

In view of the fact that physical measurements represent transmission of information, a general definition based on the measure of "lack of knowledge" in information theory can be introduced for different entropies each of them corresponding to one particular kind of measurement. By means of this entropy concept the problem of the consistency of microscopic reversibility and macroscopic irreversibility is studied. Under certain conditions it can be shown that the reversible microscopic equation of motion leads to the result that all entropies corresponding to "reduced" quantities, i.e. to quantities which do not determine the microscopic state of the system completely, can never decrease. However, it is to be noted that this behaviour is symmetric in time, in the classical as well as in the quantum mechanical case. Irreversibility is so related on the one hand to incomplete description of a system, but on the other also to the fact that theoretical statements can be verified by experiments in the future only. The validity of the results obtained within the framework of ensemble theory for a single physical system is discussed. As applications of the general ideas a system of free particles and the BOLTZMANN gas are treated.

Ein Grundproblem der statistischen Mechanik ist die Aufklärung der Konsistenz der mikroskopischen, reversiblen Beschreibung eines abgeschlossenen Systems von vielen Freiheitsgraden mit der makroskopisch beobachteten Tendenz eines solchen Systems, irreversibel einem Gleichgewichtszustand zuzustreben. Auf den ersten Blick scheint hier ein innerer Widerspruch vorzuliegen, handelt es sich doch darum, einen ausgezeichneten Sinn für den Zeitablauf aus einer Theorie abzuleiten, die hinsichtlich des Zeitsinns völlig symmetrisch ist. Ausgehend von einer Analyse des Entropiebegriffs sollen im folgenden einige Gedanken zur Lösung dieses Problems beigetragen werden.

I. Informationstheoretische Einführung eines verallgemeinerten Entropiebegriffs als Unkenntnis eines Beobachters

Am Anfang der folgenden Überlegungen steht die Tatsache, daß jede physikalische Messung eine mehr oder minder genaue Information über den Zustand des untersuchten Systems liefert. Es liegen somit genau die Umstände vor, die von der Informationstheorie untersucht werden. Ist im allgemeinen Fall die Wahrscheinlichkeit P_s für das Auftreten eines möglichen Wertes a_s einer physikalischen Größe A des Systems gegeben, so liefert die Informationstheorie als Maß der Unkenntnis des Beobachters



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

über die Größe A

$$I_A = - \sum_s P_s \ln P_s \quad (\text{s. Anm. } ^1). \quad (1)$$

Auf Grund der formalen Ähnlichkeit dieses Ausdrucks mit der BOLTZMANNschen H -Funktion liegt es nahe, eine Entropie S_A bezüglich der Größe A durch dieses Maß der Unkenntnis einzuführen, also zu definieren

$$S_A = k I_A \quad (k = \text{Proportionalitätskonstante}) \quad (2)$$

(vgl. Anm. ²⁻⁵). Da in diese Definition wesentlich die physikalische Größe A eingeht, deren Messung man durchgeführt hat oder durchzuführen beabsichtigt, wird man also auf diese Weise auf eine Mannigfaltigkeit verschiedener Entropien gemäß den verschiedenen möglichen Interessen eines Beobachters geführt. In dieser verallgemeinerten Form erweist sich der Entropiebegriff somit als sehr weiter Rahmen, der alle möglichen Anschauungsweisen eines Beobachters einem physikalischen System gegenüber umfaßt.

Die Definition (1) ist auch dann unmittelbar anwendbar, falls eine kontinuierlich variable Größe A vorliegt, wenn man berücksichtigt, daß die Genauigkeit jeder physikalischen Messung beschränkt ist, so daß es sinnlos ist, zwei Meßwerte zu unterscheiden, die um weniger als die Meßgenauigkeit verschieden sind. Es ist dann konsequent, nur einen diskreten Satz von möglichen Meßwerten a_s ins Auge zu fassen, die sich um die Meßgenauigkeit unterscheiden. Andererseits läßt sich jedoch das kontinuierliche Analogon zu (1)

$$I_A = - \int P(s) \ln P(s) g(s) ds \quad (3)$$

durch Grenzübergang und Renormalisierung einer unendlichen Konstanten einführen, wobei $P(s)$ die entsprechende Wahrscheinlichkeitsdichte bedeutet. Die dabei auftretende Gewichtsfunktion $g(s)$ hängt von der beim Grenzübergang benutzten Intervalleinteilung ab. Sie beschreibt nur den bei der Bewertung der Information zugrunde gelegten Maßstab,

was im diskreten Fall durch die Wahl der Intervalleinteilung geleistet wird. Die spezielle Gewichtsfunktion $g(s) = 1$ entspricht dem Fall gleichlanger Intervalle. Das durch (3) definierte Maß der Unkenntnis hängt sehr empfindlich von der Feinstruktur von $P(s)$ ab, der, soweit sie unterhalb der Meßgenauigkeit liegt, kein physikalischer Sinn und damit kein Informationswert zukommt. Dies zeigt eine grundsätzliche Schwierigkeit der Definition (3) auf. Schließt man derartige Mikrostrukturen jedoch aus, so sind die Definitionen (1) und (3) äquivalent. Darüber hinaus ist die Verwendung von (3) unabdingbar, wenn man den an sich idealisierten Fall⁶ einer vollständigen Beschreibung des in Frage stehenden physikalischen Systems ins Auge faßt, bei der beliebig kleine Änderungen des Zustands als möglich und unterscheidbar vorausgesetzt werden.

Für den Fall eines Systems von N klassischen Teilchen liefert die beschriebene Betrachtungsweise neben anderen folgende besonders wichtige Entropiedefinitionen:

(a) Mikroskopischer Standpunkt: Die interessierende physikalische Größe ist der vollständige Mikrozustand des Systems, beschrieben durch einen Punkt $(q_1, p_1, q_2, p_2, \dots, q_N, p_N)$ des großen Phasenraums Γ . Dann ist

$$S_\Gamma = -k \int D \ln D dq_1 dp_1 \dots dq_N dp_N, \quad (4)$$

wenn $D(q_1, p_1, q_2, p_2, \dots, q_N, p_N)$ die normierte Verteilungsfunktion der Mikrozustände bedeutet.

(b) Halbmakroskopischer Standpunkt: Es interessiert der Zustand (q, p) eines einzelnen Teilchens des Systems, dessen Verteilungsfunktion durch

$$f(q, p) = \int D(q, p, q_2, p_2, \dots, q_N, p_N) \cdot dq_2 dp_2 \dots dq_N dp_N$$

gegeben ist. Somit folgt

$$S_\mu = -k \int f \ln f dq dp. \quad (5)$$

Im Fall von N identischen Teilchen bedeutet $f(q, p)$

¹ Es ist eine überraschende Tatsache, daß I_A , von einer positiven Proportionalitätskonstanten abgesehen, der einzige mögliche Ausdruck ist, der als Maß der Unkenntnis widerspruchsfrei eingeführt werden kann. An ein solches Maß sind nämlich im wesentlichen folgende Forderungen zu stellen: Es muß einmal unabhängig davon sein, ob es direkt berechnet wird oder ob man die a_s zunächst zu Gruppen zusammenfaßt, die der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Gruppen entsprechende Unkenntnis bestimmt und die mittels der bedingten Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten der a_s innerhalb der Gruppen berechneten Maße der Unkenntnis, multipliziert mit den Gewichten der je-

weiligen Gruppen, hinzuaddiert; und es muß zum anderen, anschaulich gesprochen, für eine „breite“ Verteilung größer sein als für eine „schmale“. Diese und einige weitere, fast selbstverständliche Eigenschaften legen, wie sich zeigen läßt ²⁻⁵, I_A als Maß der Unkenntnis fest.

² C. SHANNON u. W. WEAVER, The Mathematical Theory of Communication; University of Illinois Press, 1949.

³ L. BRILLOUIN, La science et la théorie de l'information; Masson, Paris 1959.

⁴ E. T. JAYNES, Phys. Rev. **106**, 620 [1957].

⁵ A. STAHL, Z. Naturforsch. **15a**, 655 [1960].

⁶ M. BORN, Z. Phys. **153**, 372 [1958].

die normierte Wahrscheinlichkeitsdichte im μ -Raum; S_μ ist dann die BOLTZMANNsche H -Funktion.

(c) Makroskopischer Standpunkt: Nur der Ort q eines Teilchens wird betrachtet. Dann hat man

$$S_q = -k \int n \ln n \, dq \quad (6)$$

mit $n(q) = \int f(q, p) \, dp$ als örtlicher Verteilungsfunktion. Analog läßt sich mit $\eta(p) = \int f(q, p) \, dq$ auch

$$S_p = -k \int \eta \ln \eta \, dp \quad (7)$$

als die dem Impuls eines Teilchens zugeordnete Entropie einführen.

Der Zusammenhang zwischen Entropie und Unkenntnis eines Beobachters kann auch dazu ausgenutzt werden, für den mathematisch zuweilen etwas unhandlichen, strengen Entropieausdruck (1) bzw. (3) Näherungen einzuführen, indem man dem speziellen Problem angepaßte andere Unsicherheitsmaße aufsucht, die einfacher zu behandeln sind. In bestimmten Fällen bewähren sich beispielsweise die Momente von P_s und insbesondere die mittlere quadratische Abweichung σ vom Mittelwert. Diese haben sogar den Vorteil, eine unphysikalische Feinstruktur von $P(s)$ im kontinuierlichen Fall nicht überzubewerten. Ihre Verwendbarkeit als Unsicherheitsmaß ist jedoch in jedem speziellen Fall gesondert zu untersuchen (vgl. Anm. ¹).

II. Die Zeitabhängigkeit der Entropie und das Problem der Irreversibilität bei klassischen Systemen

Die zeitliche Entwicklung klassischer Systeme in statistischer Behandlung ⁷ wird durch die LIOUVILLE-Gleichung beschrieben. Sie bezieht sich auf eine vollständige, mikroskopische Beschreibung im Γ -Raum und stellt somit die umfassendste aller möglichen Konzeptionen dar, die alle übrigen denkbaren, mehr oder weniger reduzierten Beschreibungen enthält. Überdies ist sie symmetrisch in bezug auf die Umkehr des Zeitsinns. Sie liefert unmittelbar die zeitliche Konstanz der Entropie S_Γ des mikroskopischen Standpunkts. Dies ist auch qualitativ sofort einleuchtend, da der Informationsgehalt der Verteilung der Mikrozustände in einem Ensemble durch

den Zeitablauf nicht verändert wird. Andererseits wird durch eine solche Betrachtungsweise nun auch eine Zunahme aller anderen, reduzierten Beschreibungen zugeordneten Entropien verständlich: Die ursprünglich vorhandene Kenntnis über das interessierende Merkmal A transformiert sich im Laufe der Zeit teilweise in solche über die nicht betrachteten Größen; die Unkenntnis über A nimmt also zu (vgl. auch STAHL ⁵).

Dieser Tatbestand werde nun im einzelnen analysiert und quantitativ untersucht. Die Meßwerte a_s des interessierenden Merkmals A mögen im Zeitpunkt t_1 mit der Wahrscheinlichkeit $P_s^A(1)$ vorliegen. Die nicht betrachteten Merkmale, die die Beschreibung des Systems durch A zur vollständigen, mikroskopischen im Γ -Raum ergänzt, seien mit B bezeichnet; ihre möglichen Werte, in der klassischen Theorie notwendig ein Kontinuum, seien mit b_r . Die Gesamtheit der möglichen Paare (a_s, b_r) ist dann der Wertevorrat eines vollständigen Systems kanonischer Variabler. Die Aufgabe besteht nun darin, unter Anwendung der LIOUVILLE-Gleichung die zeitliche Entwicklung von

$$S_A = -k \sum_s P_s^A \ln P_s^A$$

zu studieren. Dazu hat man zunächst die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P_{sr}^{AB}(1)$ im Γ -Raum zum Zeitpunkt t_1 den Kenntnissen über das System in diesem Zeitpunkt entsprechend zu konstruieren, d. h. formal ausgedrückt, man hat die $P_{sr}^{AB}(1)$ gemäß der Bedingung zu wählen, daß

$$S_\Gamma(t_1) = -k \sum_{s,r} P_{sr}^{AB}(1) \ln P_{sr}^{AB}(1) \quad (\text{s. Anm. } ^8)$$

ein Maximum wird unter der Einschränkung, daß

$$\sum_r P_{sr}^{AB}(1) = P_s^A(1),$$

d. h. gleich den im Zeitpunkt t_1 vorliegenden Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten der a_s ist, sowie unter Berücksichtigung von etwaigen weiteren, aus den physikalischen Eigenschaften des Systems folgenden Nebenbedingungen. Durch diese Maximalisierung wird der Unkenntnis über B Rechnung getragen.

Dieses Programm werde nun mit einer einschränkenden Annahme durchgeführt, durch die das Pro-

⁷ Das heißt strenggenommen die zeitliche Entwicklung eines Ensembles gleichartiger Systeme mit verschiedenen Anfangsbedingungen.

⁸ Die hier angewandte Summenschreibweise ist symbolisch. Sie bedeutet für die kontinuierliche Variable r eine Inte-

gration, für s — je nachdem ob A eine diskrete oder kontinuierliche Größe repräsentiert — eine Summe oder ebenfalls ein Integral. Wesentlich ist jedoch, daß für die Gewichtsfunktion $g(s, r)$ hier sicher $g(s, r) = 1$ gilt, da eine Beschreibung im Γ -Raum eingeführt wurde.

blem wesentlich vereinfacht wird: Die etwa auftretenden Nebenbedingungen seien explizit zeitunabhängig, was nur die Abgeschlossenheit des Systems ausdrückt; sie sollen außerdem nicht von der Art sein, daß mit ihrer Hilfe aus Kenntnissen über A zu irgendeinem beliebigen Zeitpunkt Kenntnisse über B zu eben diesem Zeitpunkt gewonnen werden können. Dadurch ist gesichert, daß B bei einer Messung von A auch unter Berücksichtigung dieser Nebenbedingungen im strengen Sinn unbekannt bleibt. Diese Annahme enthält insbesondere die Forderung, daß die Paare (a_s, b_r) für alle möglichen Werte von s und r kompatibel sein sollen.

Unter diesen Umständen ist sofort zu sehen, daß die gesuchte, $S_I(t_1)$ maximalisierende Matrix von der Form

$$P^{AB}_{sr}(1) = P^A_s(1) \cdot P^B_r(1) \quad (8)$$

ist. Einerseits ist nämlich eine solche Matrix mit den vorgegebenen Nebenbedingungen verträglich, da diese nach Voraussetzung das Merkmal B nicht mit dem Merkmal A verbinden; andererseits läßt sich zu einer beliebigen Matrix P^{AB}_{sr} stets eine faktorisierte Matrix

$$\bar{P}^{AB}_{sr} = P^A_s \cdot P^B_r$$

mit $P^A_s = \sum_r P^{AB}_{sr}$ und $P^B_r = \sum_s P^{AB}_{sr}$

konstruieren, deren Entropie S_I größer oder gleich der der ursprünglichen Matrix ist. Für zwei Matrizen P^{AB}_{sr} , Q^{AB}_{sr} , deren Elemente den Bedingungen

$$P^{AB}_{sr}, Q^{AB}_{sr} \geq 0 \quad \text{und} \quad \sum_{s,r} P^{AB}_{sr} = \sum_{s,r} Q^{AB}_{sr} = 1$$

genügen, gilt nämlich folgende Relation [Beziehung (2.14) von Anm. ³]:

$$-\sum_{s,r} P^{AB}_{sr} \ln P^{AB}_{sr} \leq -\sum_{s,r} P^{AB}_{sr} \ln Q^{AB}_{sr}. \quad (9)$$

Setzt man hier für Q^{AB}_{sr} die faktorisierte Matrix \bar{P}^{AB}_{sr} ein, so erhält man nach kurzer Umformung

$$-k \sum_{s,r} P^{AB}_{sr} \ln P^{AB}_{sr} \leq -k \sum_{s,r} \bar{P}^{AB}_{sr} \ln \bar{P}^{AB}_{sr}. \quad (10)$$

Die $S_I(t_1)$ maximalisierende Matrix ist also notwendig von faktorisierter Form, was das Nichtvorhandensein von Korrelationen zwischen A und B in $P^{AB}_{sr}(1)$ ausdrückt⁹. Unter Berücksichtigung von (1) und (2) liefert (8)

$$S_I(t_1) = S_A(t_1) + S_B(t_1). \quad (11)$$

⁹ Dies bedeutet auf der anderen Seite natürlich nicht, daß die HAMILTON-Funktion nach den Merkmalen A und B separierbar sein muß. In diesem ausgearteten Fall würde

Das Maximum von $S_I(t_1)$ ergibt sich somit, wenn die $P^B_r(1)$ die Wahrscheinlichkeitsverteilung darstellen, die das Maximum von

$$S_B = -k \sum_r P^B_r \ln P^B_r$$

unter den vorliegenden Nebenbedingungen liefert.

Mit Hilfe der LIOUVILLE-Gleichung lassen sich nun ausgehend von den $P^{AB}_{sr}(1)$ gemäß (8) die $P^{AB}_{sr}(2)$ an einem beliebigen Zeitpunkt t_2 berechnen. Wegen der zeitlichen Konstanz von S_I und mit Relation (9) hat man dann

$$\begin{aligned} S_I(t_1) &= S_A(t_1) + S_B(t_1) \\ &= S_I(t_2) = -k \sum_{s,r} P^{AB}_{sr}(2) \ln P^{AB}_{sr}(2) \\ &\leq -k \sum_{s,r} P^{AB}_{sr}(2) \ln [P^A_s(2) \cdot P^B_r(2)] \\ &= -k \sum_s P^A_s(2) \ln P^A_s(2) - k \sum_r P^B_r(2) \ln P^B_r(2) \\ &= S_A(t_2) + S_B(t_2) \\ &\leq S_A(t_2) + S_B(t_1), \end{aligned} \quad (12)$$

wobei die letzte Ungleichung wegen $S_B(t_1) \geq S_B(t_2)$ gilt. Das wiederum folgt direkt aus dem Umstand, daß die $P^B_r(1)$ nach Konstruktion S_B maximalisierten, dieses Maximalproblem aber andererseits wegen der getroffenen Annahmen über die etwa eingehenden Nebenbedingungen vom Zeitpunkt unabhängig ist. Dem entspricht, daß prinzipiell auf Grund der bekannten Art der Kopplung zwischen den Merkmalen A und B i. allg. zum Zeitpunkt t_2 gewisse Kenntnisse über B aus der Messung von A zum Zeitpunkt t_1 abgeleitet werden können, die Information über B dann also nicht mehr minimal ist. Aus (12) ergibt sich nun

$$S_A(t_2) \geq S_A(t_1). \quad (13)$$

Die Beweisführung läßt sich unschwer auf den Fall erweitern, daß Symmetriebedingungen zwischen dem Merkmal A und m Teileigenschaften C^i des Merkmals B vorhanden sind, was z. B. für ununterscheidbare Teilchen enthaltende Systeme zutrifft. Man hat analog zu der im einfachen Fall durchgeführten Überlegung, die zu (8) führte,

$$P^B_r(1) = \prod_{i=1}^m P^{C^i}_{s_i}(1) P^{B'_r}(1), \quad (14)$$

sowohl für das Merkmal A wie für das Merkmal B je eine LIOUVILLE-Gleichung gelten, so daß dann die zugeordneten Entropien S_A und S_B zeitlich konstant sind.

wobei infolge der vorausgesetzten Symmetrie

$$P_{s_i}^{C_i}(1) = P_s^A(1)$$

gilt. B' möge die restlichen, völlig unbekannten Teileigenschaften von B bedeuten, deren Behandlung unverändert bleibt. Damit folgt

$$S_B(t_1) = m S_A(t_1) + S_{B'}(t_1) \quad (15)$$

und weiterhin wegen (9)

$$S_B(t_2) \leq m S_A(t_2) + S_{B'}(t_2) \leq m S_A(t_2) + S_{B'}(t_1), \quad (16)$$

so daß sich aus (12) wiederum die Relation (13) ergibt.

Damit ist unter den vorausgesetzten Annahmen bewiesen, daß die Unkenntnis S_A über ein Merkmal A einer reduzierten Beschreibung in jedem von t_1 verschiedenen Zeitpunkt t_2 , ganz gleich ob vor oder nach t_1 gelegen, nicht abnehmen kann. Der Inhalt der Reduktion ist dabei völlig unerheblich; es kann sich um den Übergang zu einer Grobbeschreibung (*coarse-graining*) oder um die Vernachlässigung ganzer Freiheitsgrade oder beides zugleich handeln. Die Relation (13) hat jedoch bisher nur einen Sinn im Zusammenhang mit dem gesamten betrachteten Ensemble, das der Kenntnis des Beobachters über die Größe A zur Zeit t_1 entsprechend aufgebaut wurde. In diesem ist die Kenntnis über A in jedem anderen Zeitpunkt weniger oder höchstens gleich scharf. Eine weitergehende Bedeutung, z. B. für die zeitliche Entwicklung eines Einzelsystems, wie sie bei realen Versuchsbedingungen in Frage steht, kommt diesem Resultat jedoch bisher nicht zu, so daß eine physikalische Interpretation insbesondere im Hinblick auf das Problem der Irreversibilität, wie es klassisch verstanden wird, zunächst noch nicht möglich ist.

Dies gelingt jedoch in den Fällen, in denen die für ein Ensemble gefundenen Ergebnisse direkt auf seine Einzelsysteme übertragen werden können, weil sich in bezug auf die zeitliche Entwicklung der interessierenden Größe A die große Mehrzahl aller dieser Systeme gleich verhalten. Eine Kenntnis von A zu irgendeinem Zeitpunkt t allein, gegeben durch die P_s^A , determiniert dann in praktisch reproduzierbarer, kausaler Weise die Kenntnis von A an einem beliebigen späteren Zeitpunkt, so daß ein makroskopisches Bewegungsgesetz für die zeitliche Entwicklung der Größe A formuliert werden kann. Ein solches Merkmal A soll „selbstkonsistent“ genannt werden. Nur für selbstkonsistente Größen führt also einerseits eine Ensembletheorie auf determinierte Re-

sultate für ein einzelnes physikalisches System, zum anderen existiert aber auch nur für sie das Problem der Irreversibilität, das in einem spezifischen, gegenüber Zeitumkehr unsymmetrischen Charakter des makroskopischen Bewegungsgesetzes zum Ausdruck kommt. Die Voraussetzung der Selbstkonsistenz von A erlaubt nun, die Relation (13) für $t_2 > t_1$ auch auf die zeitliche Entwicklung eines Einzelsystems zu beziehen. Darüber hinaus läßt sich jedoch unter diesen Bedingungen t_1 mit jedem beliebigen Zeitpunkt t identifizieren. Das zum Beweis von (13) einzuführende Ensemble ist in allen Fällen für die zukünftige Entwicklung der Größe A des Einzelsystems repräsentativ; unabhängig von der speziellen Wahl von t_1 wird man also immer auf praktisch das gleiche Ergebnis für A zu einem späteren Zeitpunkt geführt. Damit folgt nun aber aus (13) sogar die monotone zeitliche Zunahme der auf ein selbstkonsistentes, makroskopisches Merkmal A eines abgeschlossenen Systems bezogenen Entropie. Aus ihr ergibt sich der notwendig irreversible Charakter des für A gültigen makroskopischen Bewegungsgesetzes.

Demgegenüber ist die Aussage von Relation (13) für $t_2 < t_1$ niemals von unmittelbarem physikalischem Wert, da sie sich mit keiner experimentellen Situation in Verbindung bringen läßt. Hierbei handelt es sich im günstigsten Fall um eine mehr oder weniger sichere Rekonstruktion der Vorgeschichte eines abgeschlossenen Systems, für das eine bestimmte augenblickliche Kenntnis des Merkmals A besteht. Eine solche „antikausal“ determinierte Situation kann jedoch niemals in einem Experiment willkürlich hergestellt werden, noch läßt sie sich nachträglich nutzbar machen, z. B. zur Konstruktion eines Perpetuum mobile 2. Art¹⁰.

Damit ist gezeigt, daß kein Widerspruch zwischen der Reversibilität der vollständigen mikroskopischen Beschreibung und dem Auftreten eines 2. Hauptsatzes bei reduzierter Betrachtungsweise besteht; zumindest unter den gemachten Voraussetzungen ist dieser vielmehr eine unausweichliche Konsequenz jeder unvollständigen Beschreibung: Jede in sich geschlossene, deterministische, makroskopische Theorie, die die zukünftige Entwicklung eines selbstkonsistenten Merkmals A wiedergibt, führt hier auf einen 2. Hauptsatz in Form einer monotonen Zunahme der zugeordneten Entropie S_A und ist somit

¹⁰ Für diesen Hinweis danken wir vielmals Herrn Dr. A. STAHL. Im übrigen hat N. ADAMS (Phys. Rev. **120**, 675 [1960]) die hier vorliegenden Verhältnisse ausführlich behandelt.

irreversibel. Die Existenz eines solchen Merkmals A ist natürlich für jedes spezielle System gesondert zu diskutieren. Sie ist außerdem eine Frage der interessierenden Zeitintervalle.

III. Die verallgemeinerte Entropie in der Quantenmechanik

Bei Anwendung der allgemeinen Entropiedefinition (1), (2) auf quantenmechanische Systeme lassen sich die Wahrscheinlichkeiten P_s für das Auftreten eines Meßwertes, d. h. hier Eigenwertes a_s der physikalischen Größe A des betrachteten Systems einfach durch die den Zustand des Systems beschreibende Dichtematrix ϱ ausdrücken. Sind Ω_n die Projektionsoperatoren, die auf die Basisvektoren des ϱ diagonalisierenden Koordinatensystems projizieren, und Q_n mit $\sum_n Q_n = 1$ die Eigenwerte von ϱ , die die Wahrscheinlichkeit angeben, das System im Zustand n zu finden, so gilt $\varrho = \sum_n Q_n \Omega_n$. Wird weiterhin A durch den Operator

$$A = \sum_m a_m A_m$$

(A_m = Projektionsoperator auf den Eigenzustand m von A) beschrieben, so hat man

$$P_s = \sum_m \delta_{a_s, a_m} \text{Sp}(\varrho A_m) = \sum_{m,n} \delta_{a_s, a_m} Q_n c_{nm}$$

$$\text{mit} \quad c_{nm} = \text{Sp}(\Omega_n A_m), \quad (17)$$

wobei die Summe über m der Möglichkeit entarteter Eigenwerte von A Rechnung trägt¹¹.

Auf den ersten Blick erscheint die so eingeführte Entropiedefinition neben einer Verallgemeinerung auch eine wesentliche Modifikation gegenüber der üblichen zu bedeuten. Im Fall eines mikroskopischen Standpunktes nämlich, wo man sich speziell für eine sog. „maximale Eigenschaft“ $G = \sum_m g_m A_m$ interessiert, deren Eigenwerte g_m den Zustand des Systems vollständig bestimmen, also nicht entartet sind ($\delta_{g_s, g_m} = \delta_{s, m}$), liefert (17) mit (1) und (2)

$$S_G = -k \sum_s P_s \ln P_s \equiv -k \text{Sp}(\bar{\varrho} \ln \bar{\varrho})$$

$$\text{mit} \quad \bar{\varrho} = \sum_m P_m A_m, \quad (18)$$

was mit der von BORN und GREEN^{12, 13} vorgeschlagenen Entropiedefinition übereinstimmt, welche sich somit als konsequente Folge des hier eingenommenen Standpunktes erweist. Die übliche Definition ist hingegen einfach durch

$$S_{\text{mikro}} = -k \text{Sp}(\varrho \ln \varrho) = -k \sum_n Q_n \ln Q_n \quad (19)$$

gegeben. Beide stimmen nur überein, wenn ϱ und G miteinander kommutieren. Nun ist aber ein sich für die Eigenschaft G interessierender Beobachter immer gezwungen, eine Messung dieser Eigenschaft vorzunehmen, wenn er darüber Information einholen oder eine Vorhersage mit der Wirklichkeit vergleichen will. Eine solche Messung ändert den Zustand des Systems, der dann an Stelle von ϱ durch die Dichtematrix $\bar{\varrho}$ beschrieben wird (vgl. z. B. LUDWIG¹⁴). Damit zeigt sich die völlige Parallelität der Entropiedefinitionen (18) und (19); der hier eingenommene Standpunkt (18) trägt nur explizit der Notwendigkeit Rechnung, die Messung von G in die Betrachtung einzubeziehen, und erscheint daher physikalischer als der übliche.

Eine interessante Folge hiervon ist, daß, wie schon PAULI¹⁵ bemerkt hat, nunmehr selbst die Entropie bezüglich einer quantenmechanisch vollständigen Beschreibung eines abgeschlossenen Systems nicht mehr konstant ist, sondern i. allg. wächst. Es liege beispielsweise im Zeitpunkt t_1 die durch eine Messung von G erzeugte Dichtematrix

$$\varrho(t_1) = \sum_m P_m^{(1)} A_m$$

vor. Im Zeitpunkt $t_2 > t_1$ ist dann in einer SCHRÖDINGER-Darstellung, in der die Zustandsvektoren zeitabhängig sind, die Dichtematrix durch

$$\varrho(t_2) = \sum_m P_m^{(1)} \Omega_m(t_2)$$

gegeben. Damit liefert Beziehung (18)

$$\begin{aligned} S_G(t_1) &= -k \sum_m P_m^{(1)} \ln P_m^{(1)} \\ &\equiv -k \text{Sp}[\varrho(t_1) \ln \varrho(t_1)] \\ &\equiv -k \text{Sp}[\varrho(t_2) \ln \varrho(t_2)] \\ &\leq -k \sum_n P_n^{(2)} \ln P_n^{(2)} = S_G(t_2), \end{aligned} \quad (20)$$

¹¹ Auch die Einführung einer Grobbeschreibung bedeutet nichts anderes als die Betrachtung einer Observablen A mit „künstlicher“ Entartung der Eigenwerte.

¹² M. BORN, Ann. Phys., Lpz. 3, 107 [1948].

¹³ M. BORN u. H. S. GREEN, Proc. Roy. Soc., Lond. A 192, 166 [1948].

¹⁴ G. LUDWIG, Die Grundlagen der Quantenmechanik, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954.

¹⁵ W. PAULI, Nuovo Cim. 6, Suppl., 166 [1949].

$$\text{wobei } P^{(2)}_n = \sum_m P^{(1)}_m \text{Sp}[\Omega_m(t_2) A_n] \quad (21)$$

die Wahrscheinlichkeit ist, zum Zeitpunkt t_2 den Eigenwert g_n von G zu finden. Die letzte Ungleichung in (20) folgt dabei aus einem zuerst von KLEIN¹⁶ [vgl. auch Formel (III, 7) von Anm. 5] bewiesenen Satz über den Einfluß der nichtdiagonalen Elemente einer HERMITESCHEN Matrix ϱ auf den Wert von $\text{Sp}(\varrho \ln \varrho)$

$$-\text{Sp}(\varrho \ln \varrho) \leq -\text{Sp}(\varrho_0 \ln \varrho_0), \quad (22)$$

wenn $\varrho = \varrho_0 + \eta$

und $\varrho_0 = \text{Diagonalmatrix}$,

$\eta = \text{HERMITESCHE Matrix mit verschwindenden Diagonalelementen}$,

unter der Verwendung des durch die A_n definierten Koordinatensystems, in dem die $P^{(2)}_n$ als Diagonalelemente von $\varrho(t_2)$ auftreten. Physikalisch ist die Zunahme der mikroskopischen Entropie S_G durch die Tatsache bedingt, daß G und $\varrho(t)$ zwar zum Zeitpunkt t_1 kommutieren, i. allg. zu einem späteren Zeitpunkt t_2 jedoch nicht mehr, so daß eine Messung von G zu diesem Zeitpunkt zu einer Umwandlung quantenmechanischer in normale statistische Unsicherheit führt. Ein solcher Effekt ist korrespondenzmäßig notwendig, da eine quantenmechanische vollständige Beschreibung durch eine Eigenschaft G wegen der Komplementarität kanonisch konjugierter Größen nur noch die Hälfte der Freiheitsgrade einer klassisch vollständigen Beschreibung umfaßt, klassisch die Kenntnis von G allein also unvollständig wäre, so daß S_G in der klassischen Theorie (vgl. Abschnitt II) ebenfalls wächst. Ist G speziell eine mit dem HAMILTON-Operator H kommutierende Eigenschaft, so wird man auf einen stationären Zustand geführt und es gilt in (20) das Gleichheitszeichen gemäß dem trivialen Umstand, daß hier die Kenntnis über den Zustand unverändert bleibt.

Für einen Zeitpunkt $t_2 < t_1$ liegen die Verhältnisse völlig analog. Man hat hier zunächst die Dichtematrix $\varrho'(t_1)$ im Zeitpunkt t_1 , jedoch vor der Messung der Eigenschaft G zu konstruieren, die einerseits das erzielte Meßergebnis beschreibt, unter dieser Nebenbedingung jedoch die kleinstmögliche Kenntnis über das System enthält. Die Nebenbedingung bedeutet, daß die Diagonalelemente von $\varrho'(t_1)$ im durch die A_m definierten Koordinatensystem als

$\varrho'_{mm}(t_1) = P^{(1)}_m$ vorgegeben sind; wegen (22) enthält weiterhin eine Diagonalmatrix die geringste Information, wenn alle möglichen (mikroskopischen) Eigenschaften in die Betrachtung einbezogen werden. Damit wird aber $\varrho(t_1) = \varrho'(t_1)$, und die für $t_2 > t_1$ angestellten Überlegungen lassen sich vollständig auf den Fall $t_2 < t_1$ übertragen. Andererseits ist das völlig Irreale dieser Situation klar ersichtlich, da sie jeder Verifikation unzugänglich ist, weil jede in der Vergangenheit ausgeführte Messung die Dichtematrix beeinflusst haben würde, das Problem also vollständig verändert hätte.

Die Behandlung der zeitlichen Entwicklung einer Entropie, die sich auf eine reduzierte Eigenschaft A bezieht, deren Eigenwerte a_s den mikroskopischen Zustand des Systems nicht eindeutig festlegen, läßt sich nun ganz analog zu dem entsprechenden Fall in der klassischen Theorie durchführen (vgl. Abschnitt II). Die A zu einer vollständigen Beschreibung des Zustands ergänzende, nicht beobachtete Eigenschaft sei wieder B . Die in Abschnitt II eingeführte, einschränkende Annahme über die dem Problem eigenen Nebenbedingungen, die wiederum benutzt werden soll, führt hier auf die Möglichkeit, den gesamten HILBERT-Raum des Systems als direktes Produkt von zwei mit den Eigenschaften A bzw. B verbundenen Teilräumen aufzufassen. Indem man die vollständige Unkenntnis über B zum Zeitpunkt t_1 ausdrückt, erhält man mit (20) für die mikroskopische Entropie S_G bezüglich der Eigenschaft $G = A \times B$ nun analog zu (12)

$$\begin{aligned} S_G(t_1) &= S_A(t_1) + S_B(t_1) \\ &\leq S_G(t_2) \leq S_A(t_2) + S_B(t_2) \\ &\leq S_A(t_2) + S_B(t_1), \end{aligned} \quad (23)$$

womit Relation (13) auch im quantenmechanischen Rahmen bewiesen ist.

Die Bedeutung dieses Ergebnisses ist zunächst die gleiche wie in der klassischen Physik. Die Betrachtung einer selbstkonsistenten Größe A ist hier jedoch weniger interessant, da diese nur als Grenzfall auftreten kann, der auch klassisch behandelbar ist. Andererseits zeigt sich hier, daß eine wiederholte Anwendung von (13) für eine Reihe von aufeinanderfolgenden Zeitpunkten $t_1 < t_2 < t_3 < \dots$ auch im Rahmen einer reinen Ensembletheorie unmittelbar sinnvoll sein kann. Betrachtet man beispielsweise die wiederholte Messung einer maximalen Eigenschaft G in diesen Zeitpunkten, so wird dadurch jedesmal nicht nur keine Kenntnis über die komple-

¹⁶ O. KLEIN, Z. Phys. 72, 767 [1931].

mentäre Eigenschaft gewonnen, sondern sogar, ausgedrückt durch eine entsprechende Änderung der Dichtematrix, jede aus etwaigen früheren Messungen folgende Kenntnis darüber zerstört. Diese Messungen stellen also von selbst die völlige Unkenntnis über die komplementäre Eigenschaft wieder her, so daß die Entropie $S_G(t_i)$, genommen zu den Meßzeiten t_i , gemäß (13) wieder monoton wächst. Nur eine Aussage über das Verhalten der Entropie zu diesen Meßzeiten ist aber physikalisch relevant, da nur sie allein einer Nachprüfung zugänglich ist.

IV. Spezielle Beispiele

a) System freier Teilchen

Die allgemeinen Gedankengänge mögen nunmehr an dem Beispiel eines Systems freier identischer Teilchen ohne Wechselwirkungen konkretisiert werden¹⁷. Die Beschreibung zerfällt in diesem Fall in voneinander unabhängige, den Einzelteilchen zugehörige, identische Beschreibungen in Phasenräumen μ , in denen im klassischen Rahmen eine LIOUVILLE-Gleichung für $f(q, p, t)$ gilt. Man kann die Betrachtung somit auf einen einzigen μ -Raum beschränken. Die zugeordnete Entropie S_μ ist zeitlich konstant.

Für die mittlere quadratische Abweichung σ als approximatives Unsicherheitsmaß läßt sich auch der zeitliche Verlauf der auf den Orts- bzw. Geschwindigkeitsraum allein bezogenen Unkenntnis σ_q bzw. σ_v allgemein streng berechnen. Man erhält

$$\sigma_q^2(t) = \sigma_q^2(t_1) + 2\kappa(t_1) \sigma_q(t_1) \sigma_v(t_1) (t - t_1) + \sigma_v^2(t_1) (t - t_1)^2, \quad (24)$$

$$\sigma_v^2(t) = \sigma_v^2(t_1),$$

wobei t_1 wieder den Anfangszeitpunkt und κ den Korrelationskoeffizienten zwischen Ort und Geschwindigkeit bedeutet. Speziell für GAUSSsche Verteilungen ist damit auch die Zeitabhängigkeit der Entropien S_q und S_v gegeben, da hier

$$S = k \ln \sigma + \text{const} \quad (25)$$

wird. Die Unkenntnis über die Geschwindigkeit, für welche ein Erhaltungssatz gilt, bleibt also konstant.

Demgegenüber nimmt die Unkenntnis im Ortsraum monoton zu, wenn man den konsequenten Standpunkt einnimmt, daß im Anfangszeitpunkt t_1 keinerlei Kenntnisse über die Geschwindigkeiten vorhanden waren, also $\kappa(t_1) = 0$ zu wählen ist. Diese Zunahme entspricht einer räumlichen „Diffusion“ der Teilchen. Es ist darauf hinzuweisen, daß der Ort q hier natürlich keine selbstkonsistente Eigenschaft ist, da seine zeitliche Entwicklung erst durch Kenntnisse über die Geschwindigkeiten bestimmt ist, so daß der das zu betrachtende Ensemble definierende Anfangszeitpunkt eine ausgezeichnete Rolle spielt. Unter ganz allgemeinen Annahmen über die Verteilungsfunktion $f(q, v, t_1)$ läßt sich nachweisen, daß

$$S_v = \text{const} \quad (26)$$

und asymptotisch für große Zeiten $t - t_1$

$$S_q \sim k \ln(t - t_1) \quad (27)$$

gilt, wobei die örtliche Verteilung von der anfänglichen Geschwindigkeitsverteilung und Korrelation weitgehend unabhängig wird, so daß sich q einem selbstkonsistenten Verhalten annähert.

Im quantenmechanischen Rahmen legt sowohl der Ort q als auch die Geschwindigkeit v den mikroskopischen Zustand völlig fest¹⁸, q und v bestimmen also je eine vollständige Beschreibung, die zueinander komplementär sind. Da v mit dem HAMILTON-Operator $H = \frac{1}{2} m v^2$ kommutiert, führt die Messung von v auf den stationären Fall, so daß wiederum (26) allgemein folgt. Interessiert man sich jedoch für den Ort q , dann liefert die zeitliche Entwicklung von Wellenpaketen (vgl. z. B. ¹⁹) für den Grenzfall einer sehr präzisen Ortsmessung allgemein

$$S_q = k \ln(t - t_1) + \text{const}, \quad (28)$$

wobei sich die mit dem kontinuierlichen Spektrum von q verbundene Schwierigkeit wiederum durch eine Divergenz der additiven Konstanten bemerkbar macht. Beziehung (28) ist zu dem Ergebnis (27) der klassischen Theorie in korrespondenzmäßiger Übereinstimmung. Man sieht hier explizit, daß diese Entsprechung nur dank der vorgeschlagenen, den Meßprozeß berücksichtigenden Entropiedefinition

¹⁷ Die Bedeutung dieses Problems liegt darin, daß die Behandlung des allgemeinen Systems freier Teilchen formal identisch ist mit der eines beliebigen physikalischen Systems in zyklischen Koordinaten.

¹⁸ Die mit der Betrachtung kontinuierlicher Eigenschaften verbundene Schwierigkeit (vgl. Abschnitt I) drückt sich in der Quantentheorie dadurch aus, daß die entsprechenden

Eigenvektoren außerhalb des HILBERT-Raums liegen, so daß sie also keine physikalisch möglichen Zustände beschreiben. Sie lassen sich jedoch als Limes solcher Zustände interpretieren. Dieser Standpunkt werde hier eingenommen.

¹⁹ R. BECKER u. F. SAUTER, Theorie der Elektrizität, Band 2; Verlag Teubner, Stuttgart 1959.

möglich ist, da die übliche Betrachtungsweise gemäß (19) zur Aussage $S_q = \text{const}$ führen würde.

b) Boltzmann-Gas

Als zweites Beispiel werde nun noch der Fall eines klassischen Systems identischer Teilchen mit Wechselwirkung diskutiert. Die vollständige Beschreibung im Γ -Raum ist nun nicht mehr nach den Teilchenkoordinaten zerfällbar, so daß die Betrachtung allein der Verteilungsfunktion $f(q, p)$ der Teilchen im Phasenraum μ bereits einer Reduktion gleichkommt. Nicht erfaßt werden hierbei die Korrelationsbeziehungen zwischen den Teilchen des Systems.

Es soll im folgenden nun nicht explizit die zeitliche Entwicklung der Entropie S_μ ausgehend von der LIOUVILLE-Gleichung berechnet, d. h. die Irreversibilität der Beschreibung im μ -Raum direkt abgeleitet werden, sondern vielmehr die Frage der Anwendung der allgemeinen Überlegungen von Abschnitt II auf das vorliegende spezielle Problem untersucht werden. Vor allem interessiert hier die Frage, inwieweit die dort zugrunde gelegten, einschränkenden Bedingungen erfüllt sind, so daß der für das Wachsen der Entropie einer reduzierten Beschreibung gegebene Beweis nun für S_μ unmittelbar gilt, und weiterhin, ob die betrachtete halbmakroskopische Beschreibung im μ -Raum selbstkonsistent ist, so daß sich Schlüsse über das Verhalten eines Einzelsystems ziehen lassen.

Für das in bezug auf das Problem der Irreversibilität besonders eingehend studierte BOLTZMANN-Gas, bei dem die Wechselwirkungen die spezielle Bedingung erfüllen, daß ihre Reichweite r klein gegen den mittleren Teilchenabstand d ist, folgt die Antwort auf beide Fragen aus Betrachtungen, die BOGOLJUBOW²⁰ angestellt hat. Die Schwierigkeit zunächst der ersten Frage besteht darin, daß neben der durch die Identität der Teilchen bedingten, unproblematischen Symmetrie zwischen den Verteilungsfunktionen der verschiedenen Teilchen durch die Existenz der Wechselwirkungen zwischen ihnen auch Aussagen über Korrelationen möglich zu sein scheinen, da das Auftreten eines Teilchens z. B. an einem bestimmten Ort auf die übrigen Teilchen rückwirkt. Damit ginge jedoch die hier gestellte Aufgabe über die in Abschnitt II behandelte hinaus. Die Über-

legungen von BOGOLJUBOW zeigen nun aber, daß sich die Korrelationen in einer Zeit $\tau \approx r/u$ (u = mittlere Teilchengeschwindigkeit), die kurz ist gegenüber derjenigen, in der sich die Verteilungsfunktion $f(q, p, t)$ merklich ändert, in ihr Quasigleichgewicht einstellen, das durch den Wert von $f(q, p, t)$ bestimmt ist. Quantitativ unterscheiden sich die Zeitkonstanten der „schnellen“ Anpassung der Korrelationen an die Verteilung f und der „langsamen“ Änderung von f selbst größenordnungsmäßig um einen Faktor $(r/d)^3 \ll 1$ wegen der Voraussetzung über die Reichweite r der Wechselwirkungen. Man kommt also, ganz gleich wie man die Anfangskorrelationen wählt, ehe noch eine Änderung der Verteilungsfunktion f eintreten kann, praktisch immer zu identischen Verhältnissen, die durch die Anfangsbedingungen von f allein bestimmt sind. Damit sieht man nun aber, daß es ohne weiteres erlaubt ist, z. B. auch von einem korrelationsfreien Anfangszustand im Zeitpunkt t_1 auszugehen oder, was das gleiche ist, bei der Konstruktion der Verteilungsfunktion $D(t_1)$ der vollständigen Beschreibung im Γ -Raum zur Zeit t_1 von den Wechselwirkungskräften abzusehen, also zu setzen

$$D(q_1, p_1, q_2, p_2, \dots, q_N, p_N, t_1) = \prod_{i=1}^N f(q_i, p_i, t_1). \quad (29)$$

Hiermit wird die unmittelbare Anwendung der allgemeinen Rechnung von Abschnitt II möglich und es gilt Relation (13) für S_μ . Auf der anderen Seite ist nun aber auch die Frage nach der Selbstkonsistenz der Beschreibung im μ -Raum gleichzeitig im positiven Sinn beantwortet. Da, abgesehen von dem ersten Zeitintervall $\tau \approx r/u$, die Verteilungsfunktion f an einem bestimmten Zeitpunkt allein die zukünftige Entwicklung aller Eigenschaften des Systems bestimmt, also auch die von f selbst, während die Korrelationen keine Rolle spielen, ist die dafür notwendige Bedingung erfüllt. Damit (vgl. Abschn. II) ist die wiederholte Anwendung von (13) für Zeitintervalle $t_2 - t_1 > \tau$ möglich und S_μ wächst folglich monoton an, als Ausdruck des irreversiblen Verhaltens eines BOLTZMANN-Gases im Rahmen der reduzierten Betrachtungsweise im μ -Raum. Ihr entspricht das Auftreten des irreversiblen BOLTZMANNschen Stoßterms in der halbmakroskopischen Bewegungsgleichung für $f(q, p, t)$.

Es ist daran zu erinnern, daß die von BOLTZMANN selbst gegebene Ableitung dieser Gleichung auf der Vernachlässigung der Korrelationen in jedem Zeit-

²⁰ N. N. BOGOLJUBOW, Problems of Dynamical Theory in Statistical Physics (Monographie, Moskau 1946; englische Übersetzung Providence College, 1959).

punkt beruhte („Stoßzahlansatz“). Dies entspricht genau dem in Abschnitt II durchgeführten Verfahren bei der Konstruktion repräsentativer Ensemble, wobei die Verteilungsfunktion f als selbstkonsistente Größe angesehen wird. Das BOLTZMANNsche H -Theorem erweist sich so als echter Spezialfall des in Abschnitt II gefundenen Anwachsens der Entropie S_A einer reduzierten, selbstkonsistenten Größe A .

Für Fälle mit allgemeineren Wechselwirkungen, wie z. B. Plasmen, wo langreichweitige COULOMB-Kräfte vorhanden sind, liegen die Verhältnisse jedoch wesentlich komplizierter und eine schlüssige Antwort auf die eingangs gestellten Fragen existiert bis heute nicht.

Herrn Prof. J. YVON und Herrn Dr. D. PFIRSCH danken wir für interessante Diskussionen.

Die gasionisierende Strahlung einer Entladung in N_2 - O_2 -Gemischen (Quantitativer Nachweis kleiner O_2 -Konzentrationen in N_2)

VON A. PRZYBYLSKI

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg
(Z. Naturforsch. **16 a**, 1232—1237 [1961]; eingegangen am 14. August 1961)

This paper gives a method to trace quantitatively small quantities of oxygen (down to 10^{-5} parts in 1) in mixtures of oxygen and nitrogen. This is based on the effect of the ionization of oxygen molecules in a mixture of oxygen and nitrogen by radiation emitted by nitrogen molecules with ionization potentials $U_{O_2} < U_{N_2}$ and the energy of radiation between U_{O_2} and U_{N_2} .

Coefficients of absorption and intensities of this ionizing radiation are given in dependence on the concentration of oxygen.

A radiation emitted by nitrogen and ionizing nitrogen itself is traced and its coefficient of absorption ($\mu \approx 750 \text{ cm}^{-1}$) and its intensity are measured.

Unterhält man in einem Gas eine elektrische Entladung, dann werden durch unelastische Elektronenstöße die Moleküle dieses Gases teils ionisiert und teils zur Emission von Photonen angeregt. Besteht dieses Gas aus zwei Sorten von Molekülen, deren Ionisierungsenergien verschieden groß sind, z. B. dem hier untersuchten Gemisch von O_2 und N_2 ($U_{O_2} = 12,075 \text{ eV}$ nach ¹; $U_{N_2} = 15,58 \text{ eV}$ nach ²), dann kann eine von den Stickstoffmolekülen emittierte Strahlung, deren Energie zwischen den beiden Ionisierungsenergien liegt, die Sauerstoffmoleküle ionisieren. Es ergibt sich, daß dieser Effekt es ermöglicht, quantitative Messungen kleiner Sauerstoffkonzentrationen in Stickstoff durchzuführen ³.

Apparatur und Meßmethode

Die Abb. 1 zeigt die Versuchsanordnung, bestehend aus einer Entladungsstrecke und einer Ionisationskammer zum Nachweis der durch die ionisierende Strahlung gebildeten Ladungsträger. Die Entladungsstrecke besteht aus einer coaxialen Zylinderanordnung. Der äußere Zylindermantel ist die Kathode, der Draht in der Achse die Anode. Durch ein seitliches Gitterfenster

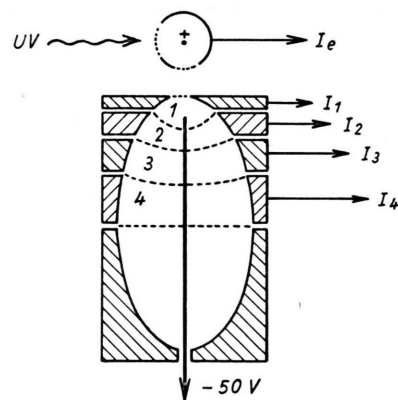


Abb. 1. Versuchsanordnung (schematisch) bestehend aus der Entladungsstrecke (koaxiales Zylinderfeld) und einer unterteilten Ionisationskammer mit der Kathode als Innenelektrode.

im Mantelrohr wird UV-Licht eines Quecksilberbrenners eingestrahlt, das Photoelektronen für die Unterhaltung der Entladung auslöst. Durch ein Gitterfenster am Boden des Außenzylinders kann die Entladungsstrahlung in die Ionisationskammer treten.

Die Anode der Ionisationskammer hat die Form eines Rotationsellipsoids, in dessen Achse sich ein dünner Draht als Kathode befindet. Diese geometrische An-

¹ K. WATANABE, J. Chem. Phys. **26**, 542 [1957].

² H. HERZBERG, Molecular Spectra, D. van Nostrand Comp., New York 1950.

³ Die Zusammenfassung eines Teils der Untersuchungen von N_2 - O_2 Gemischen ist in Proc. 4. Int. Conf. on Ionization Phenomena in Gases, North Holland Publ. Comp., Amsterdam 1960, S. IC 215 erschienen.