

Daraus folgt

$$e_i \sigma_i^2 = \frac{p^2 V^2}{k^2} \left(1 + \frac{V'^2}{k^2} \right) \quad (\text{Sign. a})$$

und

$$e_i \sigma_i^2 = \frac{\bar{p}^2 V^2}{k^2} \left(\frac{V'^2}{k^2} - 1 \right). \quad (\text{Sign. b})$$

Im 1. Fall ist das Quadrat der Länge des Normalenvektors also positiv und wir können ihn auf $e=1$ normieren. Im 2. Fall ist das Quadrat der Länge negativ, da nach (31 b) der Ausdruck $g_{11}=1-V'^2/k^2$ positiv sein muß. Wir können im 2. Fall den Normalenvektor also auf $e=-1$ normieren. Es wird dann

$$p^2 = \frac{k^2}{V^2(1+V'^2/k^2)} = \frac{k^2}{A^2 V^2},$$

$$\bar{p}^2 = \frac{k^2}{V^2(1-V'^2/k^2)} = \frac{k^2}{A^2 V^2}.$$

Nun erhält man nach (30 a) für die $b_{\alpha\beta}$

$$b_{11} = \frac{V''}{k A}, \quad b_{22} = \frac{r V'}{k A}, \quad (\text{Sign. a})$$

$$b_{33} = \frac{r V'}{k A} \sin^2 \vartheta, \quad b_{44} = \frac{V}{k A};$$

$$b_{11} = \frac{V''}{k A}, \quad b_{22} = \frac{r V'}{k A}, \quad (\text{Sign. b})$$

$$b_{33} = \frac{r V'}{k A} \sin^2 \vartheta, \quad b_{44} = -\frac{V}{k A},$$

$$b_{\alpha\beta} = 0 \quad (\alpha \neq \beta),$$

oder

$$b_1^1 = \frac{V''}{k A^3}, \quad b_2^2 = b_3^3 = \frac{V'}{k r A}, \quad b_4^4 = \mp \frac{k}{A V},$$

$$b_{\alpha\beta} = 0 \quad (\alpha \neq \beta), \quad (32)$$

wobei im Ausdruck für b_4^4 das obere Vorzeichen für Signatur a) und das untere für Signatur b). Dies sind aber genau die Formeln (18).

Verallgemeinerte physikalische Entropien auf informationstheoretischer Grundlage

H. SCHWEGLER

Lehrstuhl für Theoretische Festkörperphysik der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. 20 a, 1543—1553 [1965]; eingegangen am 13. Mai 1965)

Physical entropies S_B are defined with respect to a certain set of variables, the observation-level B . For all times in which B exists, S_B is the uncertainty H of a density operator \mathcal{R}_B making H a maximum with respect to the experimental values of B . This definition is not restricted to the thermodynamic equilibrium. The entropies S_B measure the vagueness of the description in HILBERT-space caused by the choice of B . The time dependence of the density operator \mathcal{R}_B is not governed by the VON NEUMANN equation, but in the special case of a "self-consistent" B it may be calculated with the help of this equation. An increasing S_B is obtained.

If the times for which B exists are sufficiently close, a macroscopic equation for the time derivative of S_B is given. Three special cases of B are considered, leading to the GIBBS equation, a generalized entropy equation for heat conduction and an entropy equation for the multipole relaxation.

Der Anwendbarkeit informationstheoretischer Begriffe in der Physik ist in den letzten Jahren immer mehr Aufmerksamkeit geschenkt worden. So wird häufig darauf Bezug genommen, daß das SHANNONsche Unschärfemaß H für die wichtigsten Ensembles der statistischen Thermodynamik des Gleichgewichts, nämlich das kanonische und das großkanonische Ensemble, als identisch mit der thermodynamischen Entropie betrachtet werden kann. Über Definition und Verhalten der Entropie im Nichtgleichgewicht herrscht dagegen weniger Klarheit. Die vorliegende

Arbeit versucht, einen Beitrag zur Klärung der Schwierigkeiten zu liefern.

1. Konstruktion informationstheoretischer Ensembles

In einer Reihe von beachtenswerten Arbeiten hat JAYNES einen Zusammenhang zwischen Informationstheorie und statistischer Mechanik entwickelt; dies geschah mit Hilfe eines allgemein (auch über die Physik hinaus) anwendbaren Verfahrens, das es er-



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.

laubt, auf Grund der Kenntnis der Werte eines Satzes irgendwelcher Variabler, der das betrachtete Problem nur unvollständig bestimmt, ein statistisches Ensemble zu konstruieren¹⁻⁶. Es wird eine das Ensemble kennzeichnende Dichte (klassisch: Verteilungsfunktion im Phasenraum, quantenmechanisch: Dichteoperator im HILBERT-Raum) gewonnen mit Hilfe eines Prinzips maximalen Unschärfemaßes, das eine Erweiterung des LAPLACESchen Prinzips des unzureichenden Grundes ist. Ein äquivalentes, auf induktiver Logik basierendes Prinzip haben TRIBUS und EVANS angegeben⁷.

1.1 Das Unschärfemaß

Als Unschärfemaß H eines Ensembles wird der SHANNONSche Ausdruck⁸ verwendet, der einer Menge $\{u_i\}$ von zufälligen Ereignissen mit einer Wahrscheinlichkeitsverteilung $\{p_i\}$ als Maß für fehlende Information folgende Größe zuordnet

$$H\{p_i\} = -k \sum_i p_i \ln p_i. \quad (1)$$

k ist eine willkürliche Konstante, welche in der Informationstheorie gewöhnlich $1/\ln 2$ bit gesetzt wird, so daß H in Einheiten „bit“ angegeben wird; bei physikalischen Anwendungen verlangt die Konvention, k als die BOLTZMANN-Konstante zu wählen.

Die Größe H wird häufig „informationstheoretische Entropie“ genannt. Da sie für beliebige, in den verschiedensten Zusammenhängen auftretende Wahrscheinlichkeitsverteilungen gebildet werden kann, sind die Anwendungsmöglichkeiten äußerst vielfältig; es gibt eine Vielzahl von „Entropien“⁹. Im weiteren soll diese Bezeichnung für H aber nicht benutzt werden, um die begriffliche Unterscheidung von den in Kap. 2 einzuführenden physikalischen Entropien nicht zu erschweren.

Zwei Anwendungen des Unschärfemaßes in der Physik seien im folgenden besprochen. In der Quan-

tentheorie bestimmt ein Zustandsvektor $|\Phi\rangle$ im HILBERT-Raum für beliebige Observable A Wahrscheinlichkeitsverteilungen $P_A = |\langle A | \Phi \rangle|^2$ der Meßwerte (Eigenwerte) A der Observablen. Ist die Kenntnis, die als Grundlage der Beschreibung des Systems vorhanden ist, unvollständig in dem Sinne, daß die einen Zustandsvektor fixierende, maximal mögliche Kenntnis nicht zur Verfügung steht (man kann auch sagen: daß man nicht genau weiß, welcher Zustandsvektor präpariert wurde), so muß bekanntlich über die Quantentheorie eine weitere, zusätzliche Statistik (statistische Mechanik) gestülpt werden. Man rechnet mit einem Ensemble von Zustandsvektoren oder, was damit äquivalent ist, mit einem Dichteoperator ϱ . Für die Meßwerte A einer Observablen A ist dann die Wahrscheinlichkeitsverteilung P_A durch $P_A = \text{Sp}(\varrho P_A) = \langle A | \varrho | A \rangle$ bestimmt ($P_A = |A\rangle \langle A|$, Projektionsoperator auf $|A\rangle$).

(α) Eine erste Anwendung besteht darin, für solche Verteilungen das Unschärfemaß

$$H\{P_A\} = -k \sum_A P_A \ln P_A$$

zu bilden und seine Zeitabhängigkeit vermöge der quantenmechanischen Dynamik zu untersuchen¹⁰⁻¹³ [wobei $\varrho(t_0)$ zum Anfangszeitpunkt t_0 durch die unten dargestellte Maximalisierung eines Unschärfemaßes $H\{\varrho\}$ konstruiert werden kann].

Sehen wir den Spezialfall reiner Quantenmechanik, ohne zusätzliche statistische Mechanik, näher an: Wird für ein System zur Zeit t_0 durch scharfe Messung einer Observablen A (gemeint ist: eines vollständigen Satzes vertauschbarer Observabler) ein Zustand $|\Phi\rangle = |A'\rangle$ präpariert

$$P_A(t_0) = \delta_{AA'}, \quad H\{P_A(t_0)\} = 0, \quad (2)$$

dann ergibt sich, wenn die Observable A mit dem HAMILTON-Operator \mathcal{H} nicht kommutiert, auf Grund der quantenmechanischen Dynamik für Zeiten $t \neq t_0$

$$H\{P_A(t)\} > 0. \quad (3)$$

¹ E. T. JAYNES, Phys. Rev. **106**, 620 [1957].

² E. T. JAYNES, Phys. Rev. **108**, 171 [1957].

³ E. T. JAYNES, Brandeis Summer Institute 1962, Vol. 3 (Statistical Mechanics), Benjamin, New York 1963.

⁴ A. STAHL, Z. Naturforsch. **15a**, 655 [1960].

⁵ R. S. INGARDEN, Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Math., Astr. Phys. **11**, 541 [1963].

⁶ A. KATZ, Nuovo Cim. **33**, 1544 [1964].

⁷ M. TRIBUS u. R. B. EVANS, Appl. Mech. Rev. **16**, 765 [1963].

⁸ C. SHANNON u. W. WEAVER, The Mathematical Theory of Communication, University of Illinois Press 1949.

⁹ Das hat GRAD veranlaßt, von den „vielen Gesichtern der Entropie“ zu sprechen: H. GRAD, The Many Faces of Entropy, Comm. Pure Appl. Math. **14**, 323 [1961].

¹⁰ J. VON NEUMANN, Mathematical Foundations of Quantum Mechanics, translated from the German, Princeton University Press 1955, Chapter V, 1.

¹¹ G. LUDWIG, Die Grundlagen der Quantenmechanik, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954, Kapitel V, § 1.

¹² F. ENGELMANN, M. FEIX, E. MINARDI u. J. OXENIUS, Z. Naturforsch. **16a**, 1223 [1961].

¹³ K. URBANIK, Trans. 3rd Prague Conf. on Information Theory, Statistical Decision Functions, Random Processes 1962, Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences 1964.

Hat man die Präparation zur Zeit t_0 für ein reales Ensemble aus vielen Systemen durchgeführt, so erhält man nach Messung der Observablen \mathcal{A} an allen Systemen des Ensembles zu einer Zeit $t_1 > t_0$ eine reale Häufigkeitsverteilung $P_A(t_1)$. Für die Häufigkeitsverteilungen zu den Zeiten t_0 und t_1 gilt

$$H\{P_A(t_1)\} > H\{P_A(t_0)\} \quad (4)$$

Wenn zur Zeit t_0 nur ein einzelnes System präpariert und an diesem zur Zeit t_1 eine Messung von \mathcal{A} ohne Ablesung ausgeführt wurde, so hat man unmittelbar nach der Messung ein $\varrho = \sum P_A(t_1) \mathcal{P}_A$. Zu diesem Dichteoperator ϱ gehört [wir benützen im Vorgriff die Definition (5)] ein Unschärfemaß $H\{\varrho\} = H\{P_A(t_1)\}$. Das bedeutet, daß eine Messung ohne Ablesung in der Quantentheorie – im Gegensatz zur klassischen Physik – eine Verminderung der Information über das System bedeuten kann. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von einer „Zunahme der Entropie bei der Messung“^{10, 11}.

Es ist klar, daß das Ergebnis (4) auch zu erwarten ist, wenn man wegen einer unvollständigen Anfangskenntnis zwischen t_0 und t_1 mit einem Dichteoperator ϱ rechnet; mit Hilfe des KLEINSchen Lemmas ist dies bekanntlich zu bestätigen. (4) beschreibt eine Dissipation der Information über die Ausgangsvariablen zu anderen Variablen.

Die Wahrscheinlichkeitsverteilungen P_A und die zugeordneten statistischen Ensembles sind sowohl vom Zustandsvektor $|\Phi\rangle$ (Dichteoperator ϱ) als auch von der jeweils gewählten Observablen \mathcal{A} abhängig, d. h. bei festem $|\Phi\rangle$ gibt es verschiedene statistische Ensembles zu den einzelnen Observablen (Meßapparaten)¹⁴.

Die bisher dargestellte Anwendung des Unschärfemaßes H wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit nicht benützt.

(β) Zu einer anderen Anwendung des Unschärfemaßes in der Physik gelangt man, wenn man nur die der Quantentheorie übergestülpte Statistik des Ensembles von Zustandsvektoren untersucht, das durch den Dichteoperator ϱ beschrieben wird^{14a}. Hierbei hat man es mit einem Ensemble zu tun, das nicht in der oben dargestellten Weise auf eine bestimmte Observable (Meßapparatur) bezogen ist. Es kann gezeigt werden^{2, 4}, daß das Unschärfemaß für dieses Ensemble ist

$$H\{\varrho\} = -k \operatorname{Sp}(\varrho \ln \varrho). \quad (5)$$

Dieses Unschärfemaß wird allen Überlegungen im weiteren Verlauf dieser Arbeit zugrunde gelegt. (Es sei erwähnt, daß man hier und im weiteren aus den auf quantentheoretischer Grundlage formulierten Gleichungen stets entsprechende Gleichungen der klassischen statistischen Mechanik erhält, wenn man Sp durch ein Integral über den Phasenraum ersetzt³.)

1.2 Die Kenntnis des Systems

Das JAYNESsche Prinzip maximalen Unschärfemaßes verlangt, daß ein informationstheoretisches Ensemble derart konstruiert wird, daß es unter allen Ensembles, die mit der zugrunde gelegten Kenntnis über das System verträglich sind, das maximale Unschärfemaß besitzt. Die Kenntnis des Systems kann dabei verschiedener Art sein:

A) Kenntnis scharfer Meßwerte

(i) Im einfachsten Fall besteht die Kenntnis in den Meßwerten F von Observablen \mathcal{F} , wie beispielsweise Gesamtenergie E und Anzahl N_k der Teilchen verschiedener Sorten. In diesem Fall reduziert sich das Prinzip maximalen Unschärfemaßes auf das LAPLACESche Prinzip des unzureichenden Grundes, weil, wie bekannt ist, gerade die Gleichverteilung in dem durch die Meßwerte ausgezeichneten Teilraum des Zustandsraums das Unschärfemaß maximiert, das heißt: der Dichteoperator ϱ wird in diesem Teilraum ξ_F proportional zum Einheitsoperator, im orthogonalen Teilraum $\xi_{\bar{F}}$ gleich Null, er ist also proportional zum Projektionsoperator \mathcal{P}_F auf ξ_F ¹⁵

$$\varrho = \mathcal{P}_F / n_F \quad (6)$$

(n_F = Dimension von ξ_F). Dies kann auch so formuliert werden, daß der Erwartungswert $\langle \mathcal{P}_F \rangle$ des Projektionsoperators auf ξ_F gleich Eins ist, der Erwartungswert $\langle \mathcal{P}_{\bar{F}} \rangle$ des Projektionsoperators auf den orthogonalen Raum $\xi_{\bar{F}}$ gleich Null

$$\langle \mathcal{P}_F \rangle = \operatorname{Sp}(\varrho \mathcal{P}_F) = 1, \quad \langle \mathcal{P}_{\bar{F}} \rangle = \operatorname{Sp}(\varrho \mathcal{P}_{\bar{F}}) = 0. \quad (7)$$

operators“) durchzuführen, wobei sich ein Dichteoperator ϱ_1 proportional zum Einheitsoperator ergibt. Dann folgt aus einem Axiom der Quantentheorie über nacheinander ausgeführte Messungen (LUDWIG¹¹, Kap. II, § 3), daß nach einer Messung von F der Dichteoperator ϱ_2

$$\varrho_2 \sim \mathcal{P}_F \varrho_1 \mathcal{P}_F = \mathcal{P}_F$$

sein muß, in Übereinstimmung mit Gl. (6).

¹⁴ V. FOCK, Über die Deutung der Quantenmechanik, Max-Planck-Festschrift 1958, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1959.

^{14a} An m. b. d. Korr.: In einer inzwischen erschienenen Arbeit von F. SCHLÖGL, A. STAHL u. R. BAUSCH (Z. Phys. 187, 290 [1965]) werden ebenfalls die beiden Anwendungen (α) und (β) des Unschärfemaßes gegenübergestellt.

¹⁵ Es genügt bereits, die vorgeführte Argumentation für den Spezialfall völliger Unkenntnis („Messung des Einheits-

Als Beispiel werde das mikrokanonische Ensemble angeführt, wo gerade die Kenntnis der Energie E und der Teilchenzahlen N_k vorausgesetzt ist.

Will man auch Meßungenauigkeiten (Ableseungenauigkeiten) berücksichtigen, so kann man für ein Intervall ΔF von Eigenwerten den Projektionsoperatoren angemessene von Null verschiedene Erwartungswerte zuordnen (wegen der Normierung der Wahrscheinlichkeit muß die Summe dieser Erwartungswerte Eins ergeben)¹⁶.

B) Kenntnis der Erwartungswerte beliebiger Operatoren

Ein allgemeinerer Fall (in dem der oben geschilderte als Spezialfall enthalten ist) besteht darin, daß man fordert, daß die Erwartungswerte $\langle G_i \rangle$ beliebiger Observablen G_i gleich gewissen mittleren Werten G_i sein sollen. Zu einer solchen Forderung kann man auf folgende zwei Weisen gelangen:

(ii) *Verallgemeinerte μ -Raum-Statistik.* Hat man es mit einer additiven Eigenschaft von (unabhängigen) Teilsystemen zu tun, so erhält man aus der scharfen Messung am Gesamtsystem einen Meßwert, der einerseits die Konstruktion eines Dichteoperators für das Gesamtsystem nach (i) erlaubt; da andererseits der durch die Zahl N der Teilsysteme dividierte Meßwert einen Mittelwert der Eigenschaft über die Teilsysteme darstellt, kann man zur Konstruktion eines Dichteoperators ϱ für ein Teilsystem fordern, daß der mit ϱ gebildete Erwartungswert gleich dem gemessenen Mittelwert sein soll. Man betreibt dann eine verallgemeinerte Form von μ -Raum-Statistik, bei der dem virtuellen Ensemble ein reales Ensemble gegenübersteht. Ein Beispiel ist ein System unabhängiger Teilchen mit Spin, bei dem man den Mittelwert des Spindrehimpulses \bar{J} eines Teilchens durch Messung der Magnetisierung $\mathbf{M} = N \gamma \hbar \mathbf{I} \mathbf{P}$ des Gesamtsystems bestimmt. Wir werden auf dieses Beispiel in Kap. 7 zurückkommen.

(iii) *Kenntnis von Kontaktvariablen.* In ähnlicher Weise bedeutet die Kenntnis von thermodynamischen „Kontaktvariablen“ für die zugeordneten makroskopischen Observablen G_i nur eine ungefähre Kenntnis (Beispiel: Temperatur T und Energie \mathcal{H}).

Es ist ein mittlerer Wert G_i zu erwarten (der makroskopisch etwa durch eine thermodynamische Zustandsgleichung bestimmt ist). Der Mittelwert $\langle G_i \rangle$ über das Ensemble soll gleich diesem erwarteten Wert G_i sein¹⁷.

1.3 Die informationstheoretischen Ensembles

Die Maximalisierung des Unschärfemaßes liefert in allen in Kap. 1.2 geschilderten Fällen¹⁸ eine Dichte

$$\varrho = \frac{\exp \{ \sum \lambda_i G_i \}}{\text{Sp} \exp \{ \sum \lambda_i G_i \}}. \quad (8)$$

Die bei der Maximalisierung eingeführten LAGRANGE-Parameter λ_i sind so zu bestimmen, daß sich die richtigen Erwartungswerte G_i ergeben

$$\langle G_i \rangle = \text{Sp}(\varrho G_i) = G_i. \quad (9)$$

Für den Fall (iii) sind die LAGRANGE-Parameter λ_i im wesentlichen gleich den Kontaktvariablen.

Das JAYNESSche Kalkül erlaubt unter anderem die Konstruktion der bekannten Ensembles der statistischen Thermodynamik (mikrokanonisches, kanonisches, großkanonisches Ensemble etc.), seine Anwendung ist aber nicht auf diese speziellen Fälle beschränkt. Die mit diesem Kalkül gewonnenen informationstheoretischen Ensembles sind in den Fällen (i) und (iii) von Kap. 1.2 für die Berechnung all der Eigenschaften eines Systems von unmittelbarem praktischen Nutzen, für welche sie nur unwesentlich streuen. Im Falle (ii) ist diese Bedingung für Eigenschaften des Gesamtsystems sicher nicht notwendig. Bezüglich einer Diskussion des mit dieser Frage zusammenhängenden Problemkreises sei auf die Arbeiten¹⁻³ verwiesen.

Der nach der JAYNESSchen Theorie konstruierte Dichteoperator kann als Anfangswert für eine Zeit $t=0$ verwendet werden im Rahmen einer statistischen Mechanik irreversibler Prozesse [in den Fällen (i) und (iii) ist dies wiederum nur sinnvoll, solange die Streuung der interessierenden Eigenschaften klein ist]. Die mikroskopische Bewegungsgleichung von ϱ im SCHRÖDINGER-Bild ist, solange man das System nicht durch Messungen behelligt,

¹⁶ Allerdings würden sich, wollte man mehreren Erwartungswerten $\langle P_{F_1} \rangle, \langle P_{F_2} \rangle, \dots$ von Projektionsoperatoren in Fällen, bei denen die Dimension der zugehörigen Eigenräume unendlich ist, von Null verschiedene Werte zuordnen, Schwierigkeiten bei der Konstruktion von ϱ ergeben; vgl. P. A. BENIOFF, Phys. Letters 14, 196 [1965].

¹⁷ Genauer diskutiert wurde dieser Fall, insbesondere die Temperaturmessung, bereits von JAYNES¹ und STAHL⁴.

¹⁸ Im Fall (i) wurde ϱ bereits in Kap. 1.2 angegeben. Die Schreibweise (8) geht in (6) über mit $\lambda_{\bar{F}} = -\infty$.

die VON NEUMANN-Gleichung (im klassischen Fall bewegt sich die Phasenraum-Dichte nach der LIOUVILLE-Gleichung)

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho]. \quad (10)$$

$\partial/\partial t$ kennzeichnet die Bewegung eines Operators vermöge seiner expliziten Zeitabhängigkeit, während d/dt die gesamte Bewegung im SCHRÖDINGER-Bild bedeutet.

Schiebt man einen Dichteoperator $\rho(t)$, welcher der VON NEUMANN-Gleichung genügt, in der Spektral-darstellung

$$\rho(t) = \sum_r c_r P_r(t), \quad (11)$$

so bewegen sich die Projektionsoperatoren $P_r(t)$ ebenfalls nach der VON NEUMANN-Gleichung und die Entwicklungskoeffizienten c_r sind zeitunabhängig.

Die formale Integration der VON NEUMANN-Gleichung

$$\rho(t) = \exp[-(i/\hbar)Ht] \rho(0) \exp[(i/\hbar)Ht] \quad (12)$$

zeigt, daß $\rho(t)$ aus $\rho(0)$ durch eine unitäre Transformation hervorgeht. Deshalb bleibt während der Bewegung nach der VON NEUMANN-Gleichung das Unschärfemaß $H\{\rho(t)\}$ zeitlich konstant [dem entspricht im klassischen Fall die Konstanz des GIBBS-schen $H(t)$ bei der Bewegung nach der LIOUVILLE-Gleichung]. Diese Eigenschaft steht in Kontrast zu dem Verhalten des Unschärfemaßes (4). Auch die im nächsten Kapitel definierte Entropie wächst im allgemeinen mit der Zeit an (vgl. Kap. 3).

2. Die einer Beobachtungsebene B zugeordnete Entropie S_B

Nach den in Kap. 1 geleisteten Vorbereitungen sollen nun die physikalischen Entropien definiert werden als Eigenschaften eines einzelnen physikalischen Systems¹⁹, jeweils bezüglich einer bestimmten Beobachtungsebene B ²⁰. Eine solche Beobachtungsebene B bestehe aus einem Satz von Variablen

$G_i = \langle G_i \rangle$ (jede festgelegt auf eine der drei in Kap. 1.2 besprochenen Weisen). Für ein vorliegendes physikalisches System können gleichzeitig verschiedene Beobachtungsebenen betrachtet werden, die aus mehr oder weniger Variablen bestehen. Jedoch ist eine bestimmte Beobachtungsebene nur für solche Zeiten sinnvoll, zu denen es möglich ist, auf Grund der physikalischen Bedingungen die entsprechenden Variablen dem System als Eigenschaften zuzusprechen [Einschränkungen ergeben also z. B. im Fall (i) die Unschärferelationen]. Verschiedene Beobachtungsebenen B werden verschiedenen Entropien S_B zugeordnet.

Besteht eine Beobachtungsebene nur aus wenigen Variablen, so ist durch die Werte dieser Variablen die Beschreibung des physikalischen Systems im HILBERT-Raum im allgemeinen in hohem Grade unbestimmt; es bleiben verschiedene Zustände möglich, aus denen Ensembles mit verschiedenen Dichten gebildet werden können. Es gibt aber ein ausgezeichnetes Ensemble, dasjenige mit dem (im Rahmen von B) maximalen Unschärfemaß, das nach Kap. 1.3 den Dichteoperator besitzt²¹

$$\mathcal{R}_B = \frac{\exp\{\sum \lambda_i G_i\}}{\text{Sp} \exp\{\sum \lambda_i G_i\}}. \quad (13)$$

Die Entropie S_B soll ein Maß sein für die Unbestimmtheit der Beschreibung des Systems im Zustandsraum (quantenmechanisch: HILBERT-Raum, klassisch: Phasenraum) auf Grund der Werte der Variablen der Beobachtungsebene B . Es soll als Entropie S_B des betrachteten physikalischen Systems bezüglich der Beobachtungsebene B das Unschärfemaß des ausgezeichneten Ensembles (13) definiert sein

$$S_B = H\{\mathcal{R}_B\} = -k \text{Sp}(\mathcal{R}_B \ln \mathcal{R}_B), \quad (14)$$

das ist das maximal unter den durch B bestimmten Bedingungen mögliche Unschärfemaß. Diese Definition ist nicht auf ein thermodynamisches Gleichgewicht beschränkt. Sie ist so, daß sie für eine spezielle Beobachtungsebene eine Entropie ergibt, die

¹⁹ Im Falle, daß B aus Variablen des Types (ii) von Kap. 1.2 besteht, ist S_B eine Eigenschaft des realen Ensembles von Teilsystemen, also des Gesamtsystems. Der Unterschied zwischen $N \cdot S_B$ (μ -Raum-Entropie) und der Entropie, die sich bei Behandlung nach Fall (i) ergibt (T -Raum-Entropie), verschwindet mit wachsender Anzahl N der Teilsysteme. Es kann nach Gesichtspunkten der praktischen Rechnung entschieden werden, ob man ein System nach (i) oder (ii) behandeln will.

²⁰ Ebene des „Dokuments“: L. BERGER, Helv. Physica Acta 31, 159 [1958].

²¹ Diese Dichteoperatoren werden \mathcal{R}_B statt ρ genannt; 1. da für ein System gleichzeitig verschiedene \mathcal{R}_B zu verschiedenen Beobachtungsebenen existieren, während für ρ gewöhnlich genau die Beobachtungsebene gewählt wird, welche die ganze zur Verfügung stehende Kenntnis umfaßt; 2. da \mathcal{R}_B dauernd durch Maximalisierung von H konstruiert wird und sich nicht nach der VON NEUMANN-Gleichung bewegt, während ρ gewöhnlich nur zum Anfangszeitpunkt durch Maximalisierung von H konstruiert wird und sich dann nach der VON NEUMANN-Gleichung bewegt.

mit der Entropie der Thermodynamik identisch ist (vgl. Kap. 5).

Bei fester Beobachtungsebene B kann ein Dichteoperator $\mathcal{R}_B(t)$ für verschiedene Zeiten t konstruiert werden, stets durch Maximalisierung von H im Rahmen der Beobachtungsebene B . Seine Zeitabhängigkeit ist auf dem Wege über die Zeitabhängigkeit der LAGRANGE-Parameter $\lambda_i(t)$ durch die experimentellen Werte der Variablen von B bestimmt

$$\mathcal{R}_B(t) = \mathcal{R}_B(\lambda_i(t)). \quad (15)$$

Die \mathcal{R}_B zu verschiedenen Zeiten gehen im allgemeinen nicht durch unitäre Transformation auseinander hervor. In einer Spektraldarstellung

$$\mathcal{R}_B(t) = \sum_r c_r(t) \mathcal{P}_r(t) \quad (16)$$

sind im Gegensatz zu (11) weder die Entwicklungskoeffizienten zeitunabhängig noch bewegen sich die $\mathcal{P}_r(t)$ nach einer VON NEUMANN-Gleichung.

3. Die Bewegung des Dichteoperators $\mathcal{R}_B(t)$

Es soll nun die Frage beantwortet werden, wie die zeitliche Entwicklung des Dichteoperators $\mathcal{R}_B(t)$, über welchen durch Gl. (14) die Entropie S_B definiert wurde, mit der zeitlichen Entwicklung eines sich nach der VON NEUMANN-Gleichung verändernden Dichteoperators $\varrho(t)$ zusammenhängt.

Ein solcher Zusammenhang kann nur für solche Beobachtungsebenen B und für solche Zeiten t angegeben werden, für die das mittlere Verhalten (bezüglich der Observablen von B) der Systeme des virtuellen Ensembles als ein makroskopisches Bewegungsgesetz für das physikalische System formuliert werden kann. Das bedeutet genauer, daß von den Werten der Observablen von B zu einer Zeit t_0 — wir können ohne Einschränkung der Allgemeinheit $t_0 = 0$ setzen — auf die Werte derselben Observablen zu einer Zeit t geschlossen werden kann. Nach ENGELMANN, FEIX, MINARDI und OXENIUS¹² soll eine Beobachtungsebene B für diese Zeiten „selbstkonsistent“ heißen. In den Fällen (i) und (iii) von Kap. 1.2 setzt dies, wie schon früher angedeutet wurde, voraus, daß im virtuellen, informationstheoretischen Ensemble die relative Streuung der betrachteten Observablen klein ist.

Als Anfangswert für die Integration der VON NEUMANN-Gleichung hat man

$$\varrho(0) = \mathcal{R}_B(0). \quad (17)$$

Die Integration ergibt

$$\begin{aligned} \varrho(t) &= \exp[-(i/\hbar)\mathcal{H}t] \varrho(0) \exp[(i/\hbar)\mathcal{H}t] \\ &= \exp[-(i/\hbar)\mathcal{H}t] \mathcal{R}_B(0) \exp[(i/\hbar)\mathcal{H}t]. \end{aligned} \quad (18)$$

Daraus erhält man Erwartungswerte

$$\begin{aligned} \langle G_i \rangle(t) &= \text{Sp}(\varrho(t) G_i) \\ &= \text{Sp}\{\exp[-(i/\hbar)\mathcal{H}t] \mathcal{R}_B(0) \exp[(i/\hbar)\mathcal{H}t] G_i\}, \end{aligned} \quad (19)$$

welche auf Grund der oben gemachten Annahme der Selbstkonsistenz das Verhalten der überwiegenden Mehrzahl der Systeme des virtuellen Ensembles charakterisieren; wir können dann annehmen, daß diese Werte auch am realen System vorliegen. Deshalb können wir mit den Erwartungswerten $\langle G_i \rangle(t)$ den Dichteoperator $\mathcal{R}_B(t)$, der die Form (13) haben muß, konstruieren. Es muß sein

$$\text{Sp}\{\mathcal{R}_B(t) G_i\} = \langle G_i \rangle(t). \quad (20)$$

Die Bedingungsgleichung für die LAGRANGE-Parameter $\lambda_i(t)$ ist demnach

$$\text{Sp} \left\{ \frac{\exp\{\sum \lambda_i G_i\}}{\text{Sp} \exp\{\sum \lambda_i G_i\}} G_i \right\} = \langle G_i \rangle(t). \quad (21)$$

Da $\mathcal{R}_B(t)$ der Dichteoperator ist, welcher H unter den gegebenen Bedingungen maximalisiert, gilt für die Entropie

$$S_B(t) = H\{\mathcal{R}_B(t)\} \geq H\{\varrho(t)\}. \quad (22)$$

Wie schon erwähnt, ist andererseits aber $H\{\varrho\}$ zeitlich konstant

$$H\{\varrho(t)\} = H\{\varrho(0)\} = H\{\mathcal{R}_B(0)\} = S_B(0). \quad (23)$$

Daraus folgt sofort

$$S_B(t) \geq S_B(0). \quad (24)$$

Das bedeutet: Für Zeiten, für die eine Beobachtungsebene B als selbstkonsistent angesehen werden kann, nimmt die zugehörige Entropie S_B in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle zu²². Die Voraussetzung der Selbstkonsistenz war dabei der wesentliche Punkt, das heißt: *Wenn es Prozesse gibt, die nach makroskopischen Bewegungsgesetzen verlaufen, so müssen diese Prozesse zwangsläufig einem verallgemeinerten zweiten Hauptsatz (24) genügen.*

²² Auf den möglichen Einwand hin, daß im Prinzip sich ein physikalisches System auch einmal anders verhalten könnte, seien TRIBUS und EVANS⁷ zitiert: "Only repeatable experiments (for which the formalism necessarily dictates a very high probability of occurrence) are published and accepted as valid data. That is, we are protected by the editors of our journals from ever finding contradictions with the macroscopic predictions...".

4. Makroskopische Gleichungen der Entropieänderung

Liegen die Zeitpunkte t , für welche die Beobachtungsebene B definiert ist, hinreichend dicht (wie es zum Beispiel bei den üblichen Variablen der Thermodynamik der Fall ist), so kann man zu einer kontinuierlichen Beschreibung übergehen.

Aus der Definition (14) erhält man durch Differentiation die zeitliche Änderung der Entropie

$$\frac{dS_B}{dt} = -k \frac{d}{dt} \text{Sp} (\mathcal{R}_B \ln \mathcal{R}_B) = -k \text{Sp} \left(\frac{\partial \mathcal{R}_B}{\partial t} \ln \mathcal{R}_B \right), \quad (25)$$

wobei das rechte Gleichheitszeichen wegen $\text{Sp} \mathcal{R}_B = 1$ gilt. Setzt man $\ln \mathcal{R}_B$ nach (13) ein, so erhält man

$$\frac{dS_B}{dt} = -k \sum_i \lambda_i \text{Sp} \left(\frac{\partial \mathcal{R}_B}{\partial t} G_i \right). \quad (26)$$

Dabei verschwindet das Glied, welches vom Nenner von (13) herrührt, wiederum wegen $\text{Sp} \mathcal{R}_B = 1$. Eine einfache Umformung ergibt

$$\frac{dS_B}{dt} = -k \sum_i \lambda_i \frac{d\langle G_i \rangle}{dt} + k \sum_i \lambda_i \text{Sp} \left(\mathcal{R}_B \frac{\partial G_i}{\partial t} \right). \quad (27)$$

Bei $\partial G_i / \partial t$ ist an eine Zeitabhängigkeit vermöge der Änderung äußerer Parameter gedacht. Führt man mit Hilfe dieser äußeren Parameter generalisierte Kräfte ein

$$X_j = \sum_i \lambda_i \text{Sp} \left(\mathcal{R}_B \frac{\partial G_i}{\partial x_j} \right) = \sum_i \lambda_i \left\langle \frac{\partial G_i}{\partial x_j} \right\rangle, \quad (28)$$

so erhält man schließlich als Entropieänderung in Abhängigkeit von der Änderung der Variablen $G_i = \langle G_i \rangle$ und der äußeren Parameter x_j

$$\frac{dS_B}{dt} = -k \sum_i \lambda_i \frac{d\langle G_i \rangle}{dt} + k \sum_j X_j \frac{dx_j}{dt}. \quad (29)$$

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß bei der Ableitung dieser Gleichung keine mikroskopische Dynamik benützt wurde; sie folgt allein aus der Definition (14). Durch die experimentellen Werte der rechten Seite ist die linke Seite bestimmt.

Definiert man nach JAYNES¹ verallgemeinerte Wärmen

$$\frac{dQ_i}{dt} = -\lambda_i \text{Sp} \left(\frac{\partial \mathcal{R}_B}{\partial t} G_i \right) = \lambda_i \left(\frac{d\langle G_i \rangle}{dt} - \left\langle \frac{\partial G_i}{\partial t} \right\rangle \right), \quad (30)$$

so kann man die Entropieänderung auch in folgende Form bringen

$$\frac{dS_B}{dt} = \sum_i \frac{dQ_i}{dt}. \quad (31)$$

Die Überlegungen dieses Kapitels sollen in den nächsten Kapiteln auf wichtige Beispiele spezialisiert werden.

5. Die Gibbssche Gleichung

Als erstes sei ein solches Beispiel besprochen, das auf eine bekannte Gleichung, nämlich die GIBBSSche Gleichung, führt. Eine Beobachtungsebene G sei definiert durch die Erwartungswerte $E = \langle \mathcal{H} \rangle$ der Energie und $N_k = \langle \mathcal{N}_k \rangle$ der Teilchenzahlen [entspr. einer Temperatur $T = 1/(k\beta)$ und chemischen Potentialen μ_k]. Dann ergibt die Maximalisierung von H im Rahmen der Beobachtungsebene G einen Dichteoperator

$$\mathcal{R}_G(t) = \frac{\exp[-\beta(t) \{ \mathcal{H} - \sum \mu_k(t) \mathcal{N}_k \}]}{\text{Sp} \exp[-\beta(t) \{ \mathcal{H} - \sum \mu_k(t) \mathcal{N}_k \}]} \quad (32)$$

Aus diesem Dichteoperator folgt die Entropieänderung

$$\frac{dS_G}{dt} = k\beta \text{Sp} \left\{ \frac{\partial \mathcal{R}_G}{\partial t} \left(\mathcal{H} - \sum_k \mu_k \mathcal{N}_k \right) \right\}. \quad (33)$$

Verwendet man die Gleichung für die Energieänderung (I. Hauptsatz)

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d\langle \mathcal{H} \rangle}{dt} = \text{Sp} \left(\frac{\partial \mathcal{R}_G}{\partial t} \mathcal{H} \right) + \text{Sp} \left(\mathcal{R}_G \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} \right) \quad (34)$$

und für die Änderung der Teilchenzahlen

$$\frac{dN_k}{dt} = \frac{d\langle \mathcal{N}_k \rangle}{dt} = \text{Sp} \left(\frac{\partial \mathcal{R}_G}{\partial t} \mathcal{N}_k \right) \quad (35)$$

(\mathcal{N}_k hängt nicht von äußeren Parametern ab), so erhält man als Spezialfall der allgemeinen Gl. (27)

$$\frac{dS_G}{dt} = \frac{1}{T} \left\{ \frac{dE}{dt} - \text{Sp} \left(\mathcal{R}_G \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} \right) - \sum_k \mu_k \frac{dN_k}{dt} \right\}. \quad (36)$$

Der zweite Term ist die durch Veränderung der äußeren Parameter x_j am System bewirkte Energieänderung. Mit generalisierten Kräften

$$X_j = -\text{Sp} \left(\mathcal{R}_G \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right) = -\left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right\rangle, \quad (37)$$

also etwa

$$p = -\left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V} \right\rangle; \quad M_j = -\left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial H_j} \right\rangle \quad (38)$$

erhält man als Spezialfall der allgemeinen Gl. (29) die bekannte GIBBSSche Gleichung

$$\frac{dS_G}{dt} = \frac{1}{T} \left(\frac{dE}{dt} + \sum_j X_j \frac{dx_j}{dt} - \sum_k \mu_k \frac{dN_k}{dt} \right). \quad (39)$$

Diese Gleichung für S_G bleibt solange sinnvoll, wie die entsprechende Beobachtungsebene physika-

lisch realisiert ist. Ihr Gültigkeitsbereich ist keineswegs auf das thermodynamische Gleichgewicht beschränkt in Übereinstimmung mit einer Grundannahme der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse²³.

Im Anschluß an die GIBBSsche Gleichung seien noch einige Bemerkungen zum 1. Hauptsatz (für Systeme mit variablen Teilchenzahlen) gemacht. Schreibt man dE als totales Differential, so sind die Ableitungen nach den äußeren Parametern x_j in $\text{Sp}[\mathcal{R}_G(\partial\mathcal{H}/\partial t)]$ enthalten, während für $\text{Sp}[(\partial\mathcal{R}_G/\partial t)\mathcal{H}]$ bleibt

$$\text{Sp}\left(\frac{\partial\mathcal{R}_G}{\partial t}\mathcal{H}\right) = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{x_j, N_k} \frac{dT}{dt} + \sum_k \left(\frac{\partial E}{\partial N_k}\right)_{x_j, T} \frac{dN_k}{dt} \\ = c \frac{dT}{dt} + \sum_k h_k \frac{dN_k}{dt}. \quad (40)$$

Bekanntlich besteht nun bei der Definition eines Teiles der rechten Seite als Wärmezufuhr dQ/dt eine gewisse Willkür. Man kann etwa schreiben

$$dQ = c dT + \sum_k h_k dN_k, \quad (41)$$

so daß die Entropieänderung die Form annimmt

$$\frac{dS_G}{dt} = \frac{1}{T} \left(\frac{dQ}{dt} - \sum_k \mu_k \frac{dN_k}{dt} \right) + \sum_k s_k \frac{dN_k}{dt}. \quad (42)$$

Diese Definition der Wärme geht für nichtoffene Systeme (mit chemischen Reaktionen) in die übliche über. Das ist aber auch der Fall für alle Definitionen

$$d\tilde{Q} = dQ + \sum_k \gamma_k dN_k \quad (43)$$

mit beliebigen Faktoren γ_k ; man könnte deshalb auch den ganzen Ausdruck $c dT + \sum_k h_k dN_k$ als dQ definieren.

TOLHOEK und DE GROOT²⁴ und HAASE²⁵ führen jedoch eine Reihe von Argumenten an, welche die obige Wahl zweckmäßig erscheinen lassen. Eine völlig andere Definition hat dagegen BORN²⁶ aufgestellt, die alle verallgemeinerten Wärmen (30) zusammenfaßt

$$\frac{dQ_{\text{BORN}}}{dt} = \text{Sp}\left(\frac{\partial\mathcal{R}_G}{\partial t}\mathcal{H}\right) + \sum_k \mu_k \frac{dN_k}{dt} \quad (44)$$

$$= c \frac{dT}{dt} + \sum_k (h_k + \mu_k) \frac{dN_k}{dt},$$

$$\frac{dS_G}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dQ_{\text{BORN}}}{dt}. \quad (45)$$

²³ Für Systeme mit festen Teilchenzahlen ($dN_k=0$) wird damit behauptet, daß

$$\frac{dS_G}{dt} = \frac{1}{T} \left(\frac{dE}{dt} - \frac{dA}{dt} \right) = \frac{1}{T} \frac{dQ}{dt}$$

auch während des Ablaufs eines irreversiblen Prozesses zwischen dem betrachteten System und anderen Systemen gelten soll. Daß dies nicht in Widerspruch zu der bekannten Aussage bei der Diskussion der CARNOT-Maschine steht, $dS_G > (1/T) dQ$ für eine irreversibel arbeitende Maschine, liegt natürlich daran, daß T' nicht die Temperatur des Arbeitsgases der Maschine, sondern die Temperatur des jeweils thermisch angekoppelten Wärmebades ist.

6. Beobachtungsebenen mit „Geschwindigkeiten“

Bei den allgemeinen Überlegungen der Kap. 2 und 4 wurden keine einschränkende Annahmen bezüglich der Operatoren \mathcal{G}_i gemacht. Man kann deshalb auch daran denken, Operatoren $\dot{\mathcal{F}}$ der zeitlichen Änderung („Geschwindigkeit“) ²⁷ von Observablen \mathcal{F} in eine Beobachtungsebene mitaufzunehmen

$$\dot{\mathcal{F}} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, \mathcal{F}] + \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial t}, \quad (46)$$

das bedeutet: die Beobachtungsebene enthält neben den Erwartungswerten $\langle \mathcal{F} \rangle$ auch deren zeitliche Änderung $d\langle \mathcal{F} \rangle/dt$, für die nach dem EHRENFEST-Theorem gilt

$$\frac{d\langle \mathcal{F} \rangle}{dt} = \langle \dot{\mathcal{F}} \rangle. \quad (47)$$

Es sei hier als Beispiel eine Beobachtungsebene D besprochen, bei der $\mathcal{F} \equiv \mathcal{H}$ der HAMILTON-Operator ist. Es ergibt sich nach dem allgemeinen Kalkül ein Dichteoperator

$$\mathcal{R}_D = \frac{\exp\{-\beta \mathcal{H} - \xi \dot{\mathcal{H}}\}}{\text{Sp} \exp\{-\beta \mathcal{H} - \xi \dot{\mathcal{H}}\}}, \quad (48)$$

der den Nebenbedingungen

$$E(t) = \langle \mathcal{H} \rangle(t) = \text{Sp}(\mathcal{R}_D(t) \mathcal{H}), \\ \frac{dE(t)}{dt} = \langle \dot{\mathcal{H}} \rangle(t) = \text{Sp}(\mathcal{R}_D(t) \dot{\mathcal{H}}) \quad (49)$$

genügen muß. Die Entropieänderung wird

$$\frac{dS_D}{dt} = \frac{1}{T} \text{Sp}\left(\frac{\partial \mathcal{R}_D}{\partial t} \mathcal{H}\right) + k \xi \text{Sp}\left(\frac{\partial \mathcal{R}_D}{\partial t} \dot{\mathcal{H}}\right). \quad (50)$$

Im weiteren sei angenommen, daß keine Änderung äußerer Parameter stattfindet; dann gilt

$$\frac{dS_D}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dE}{dt} + k \xi \frac{d^2 E}{dt^2}. \quad (51)$$

Wendet man diese Gleichung auf ein Massenelement eines kontinuierlichen Mediums an, so erhält man

²⁴ H. A. TOLHOEK u. S. R. DE GROOT, *Physica* **18**, 780 [1952].

²⁵ R. HAASE, *Z. Naturforsch.* **8a**, 729 [1953]. — R. HAASE, *Thermodynamik der irreversiblen Prozesse*, Verlag Steinkopff, Darmstadt 1963.

²⁶ M. BORN, *Natural Philosophy of Cause and Change*, Clarendon Press, Oxford 1949.

²⁷ F. ENGELMANN u. E. FICK, *Suppl. Nuovo Cim.* **12**, 63 [1959].

Es gilt im HEISENBERG-Bild $d\mathcal{H}/dt = \dot{\mathcal{F}}$, im SCHRÖDINGER-Bild hingegen $d\mathcal{F}/dt = \partial \mathcal{F}/\partial t$. Die von NEUMANN-Gleichung (10) lautet in dieser Nomenklatur $\dot{\mathcal{Q}} \equiv 0$. Da Dichteoperatoren \mathcal{R}_B nicht der von NEUMANN-Gleichung genügen, hat man $\dot{\mathcal{R}}_B \neq 0$.

$$\frac{ds_D}{dt} + \operatorname{div} \mathbf{J}_s = \mathbf{Q} \operatorname{grad} \frac{1}{T} - \mathbf{A} \frac{dQ}{dt}. \quad (52)$$

Dabei ist s_D die Entropie pro Masse, \mathbf{J}_s der Entropiekonvektionsstrom, \mathbf{Q} der Wärmestrom und \mathbf{A} eine mit ξ zusammenhängende Größe.

MÜLLER und MEIXNER²⁸ haben gezeigt, daß man aus einer Entropiebilanzgleichung (52) eine verallgemeinerte Wärmeleitungsgleichung mit den Methoden der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse herleiten kann

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = \frac{\kappa}{\rho c_v} \Delta T. \quad (53)$$

Eine solche Gleichung erlaubt die Beschreibung des zweiten Schalls.

7. Die Multipolrelaxation

Als letztes Beispiel sei die Multipolrelaxation eines Systems von Teilchen mit Spin behandelt. In Übereinstimmung mit der von WANGSNES und BLOCH²⁹ konzipierten Vorstellung soll ein herausgegriffenes Spinteilchen unter der Einwirkung seiner als Bad betrachteten Umgebung beschrieben werden. Es handelt sich um einen Fall der als (ii) in Kap. 1.2 aufgeführten verallgemeinerten μ -Raum-Statistik.

Dem Teilsystem des herausgegriffenen Spins sei als Zustandsraum ein unitärer Vektorraum \mathcal{U}^S der Dimension $t = 2I + 1$, dem Badsystem ein HILBERT-Raum \mathcal{H}^B zugeordnet. Dann ist der HILBERT-Raum des Gesamtsystems der Produktraum³⁰

$$\mathcal{S} = \mathcal{H}^B \times \mathcal{U}^S. \quad (54)$$

Die Beobachtungsebene M sei definiert durch den Erwartungswert $E^B = \langle \mathcal{H}^B \rangle$ des Bad-HAMILTON-Operators (entsprechend einer Badtemperatur T) und die Erwartungswerte $\langle \mathcal{U}_\lambda \rangle$ von Multipoloperatoren im Spinsystem (in dem in Kap. 1.2 speziell für \vec{J} erläuterten Sinne). Das führt auf einen Dichteoperator

$$\mathcal{R}_M = \frac{\exp \{-\beta \mathcal{H}^B + \sum_\lambda \nu_\lambda^S \mathcal{U}_\lambda\}}{\operatorname{Sp} \exp \{-\beta \mathcal{H}^B + \sum_\lambda \nu_\lambda^S \mathcal{U}_\lambda\}}. \quad (55)$$

Unter der Voraussetzung (54) eines Produkt-HILBERT-Raums zerfällt (55) in das direkte Produkt³¹

$$\mathcal{R}_M = \mathcal{R}^B \times \mathcal{R}^S, \quad (56)$$

$$\mathcal{R}^S = \frac{\exp \{\sum_\lambda \nu_\lambda^S \mathcal{U}_\lambda\}}{\operatorname{Sp} \exp \{\sum_\lambda \nu_\lambda^S \mathcal{U}_\lambda\}}; \quad \mathcal{R}^B = \frac{\exp \{-\beta \mathcal{H}^B\}}{\operatorname{Sp} \exp \{-\beta \mathcal{H}^B\}}. \quad (57)$$

Das bedeutet für die Gesamtentropie das Zerfallen in eine Summe

$$S_M = S^B + S^S. \quad (58)$$

Dabei ist die Spinentropie

$$S^S = -k \operatorname{Sp} (\mathcal{R}^S \ln \mathcal{R}^S) = -k \langle \ln \mathcal{R}^S \rangle \quad (59)$$

und ihre zeitliche Änderung

$$\frac{dS^S}{dt} = -k \sum_\lambda \nu_\lambda^S \operatorname{Sp} \left(\frac{\partial \mathcal{R}^S}{\partial t} \mathcal{U}_\lambda \right) = -k \sum_\lambda \nu_\lambda^S \frac{d \langle \mathcal{U}_\lambda \rangle}{dt}. \quad (60)$$

Andererseits ist die Badentropie

$$S^B = -k \operatorname{Sp} (\mathcal{R}^B \ln \mathcal{R}^B) = -k \langle \ln \mathcal{R}^B \rangle \quad (61)$$

und ihre zeitliche Änderung

$$\frac{dS^B}{dt} = k \beta \operatorname{Sp} \left(\frac{\partial \mathcal{R}^B}{\partial t} \mathcal{H}^B \right) = \frac{1}{T} \frac{dQ^B}{dt}. \quad (62)$$

dQ^B/dt ist die vom Badsystem (aus dem Spinsystem) aufgenommene Wärme, die zusammen mit der durch die äußeren Parameter geleisteten Arbeit die gesamte Energieänderung ergibt

$$\frac{dE^B}{dt} = \operatorname{Sp} \left(\mathcal{R}^B \frac{\partial \mathcal{H}^B}{\partial t} \right) + \operatorname{Sp} \left(\frac{\partial \mathcal{R}^B}{\partial t} \mathcal{H}^B \right). \quad (63)$$

Die Gleichungen für die Entropieänderungen können noch weiter ausgewertet werden:

Änderung der Spinentropie

Es gilt, die als LAGRANGE-Parameter eingeführten Affinitäten ν_λ^S näher zu bestimmen. Das ist möglich, wenn die Beobachtungsebene M ein vollständiges System von $t^2 - 1 = 4I(I + 1)$ Multipoloperatoren \mathcal{U}_λ ($\lambda = 1, \dots, t^2 - 1$) enthält. Dann ist, wie an anderer Stelle ausführlich dargelegt wurde³², \mathcal{R}^S durch die

und Badentropie dargestellt werden kann: E. FICK, Z. Phys. **157**, 407 [1960]; Physica **27**, 415 [1961].

³¹ Dies ist natürlich keineswegs für alle Operatoren des Produktraums so; beispielsweise ein Q , das für $t=0$ die Produkteigenschaft hat, wird diese vermöge der Bewegung nach der von NEUMANN-Gleichung verlieren. Es entstehen Korrelationen.

³² H. SCHWEGLER, Z. Phys. **181**, 22 [1964]. Dort wurde mit Q^S gerechnet. Es gilt aber $\mathcal{R}^S = Q^S$.

²⁸ I. MÜLLER u. J. MEIXNER, Tagung des Fachausschusses Thermodynamik und statistische Mechanik der DPG, Bad Nauheim 1965.

²⁹ R. K. WANGSNES u. F. BLOCH, Phys. Rev. **89**, 728 [1953]. — U. FANO, Rev. Mod. Phys. **29**, 74 [1957].

³⁰ Das bedeutet, daß die betrachteten Teilchen mit Spin als lokalisiert angesehen werden können, so daß keine Effekte der FERMI- oder BOSE-Statistik auftreten. Systeme nicht-lokalisierter Teilchen hat FICK behandelt und gezeigt, daß für sie die Entropie nicht als eine Summe aus Spinentropie

Erwartungswerte $\langle \mathcal{U}_\lambda \rangle$ ($\lambda = 1, \dots, t^2 - 1$) vollständig bestimmt. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit können die Operatoren \mathcal{U}_λ ($\lambda = 1, \dots, t^2 - 1$) und $\mathcal{U}_0 = (1/\sqrt{t}) \mathbf{1}$ als orthonormiert angenommen werden

$$\text{Sp}(\mathcal{U}_\lambda \mathcal{U}_\mu^\dagger) = \delta_{\lambda\mu} \quad (\lambda, \mu = 0, 1, \dots, t^2 - 1). \quad (64)$$

Es gilt dann für den Spin-Dichteoperator

$$\mathcal{R}^S = \frac{1}{t} \mathbf{1} + \sum_{\lambda=1}^{t^2-1} \langle \mathcal{U}_\lambda^\dagger \rangle \mathcal{U}_\lambda = \frac{1}{t} \mathbf{1} + \sum_{\lambda=1}^{t^2-1} \langle \mathcal{U}_\lambda \rangle \mathcal{U}_\lambda^\dagger. \quad (65)$$

Andererseits haben wir auf Grund von (57)

$$\ln \mathcal{R}^S = \text{const} \mathbf{1} + \sum_{\lambda=1}^{t^2-1} \nu_\lambda^S \mathcal{U}_\lambda. \quad (66)$$

Dabei ist wegen der Orthonormierungsrelationen (64)

$$\nu_\lambda^S = \text{Sp}(\mathcal{U}_\lambda^\dagger \ln \mathcal{R}^S) \quad (\lambda = 1, \dots, t^2 - 1) \quad (67)$$

und nach Einsetzen von (65)

$$\nu_\lambda^S = \text{Sp} \left\{ \mathcal{U}_\lambda^\dagger \ln \left(\frac{1}{t} \mathbf{1} + \sum_{\mu=1}^{t^2-1} \langle \mathcal{U}_\mu^\dagger \rangle \mathcal{U}_\mu \right) \right\} \quad (\lambda = 1, \dots, t^2 - 1). \quad (68)$$

Die Auswertung ergibt in erster Näherung für kleine Erwartungswerte $\langle \mathcal{U}_\lambda \rangle$ (Multipolarisationen)

$$\nu_\lambda^S \approx t \langle \mathcal{U}_\lambda^\dagger \rangle \quad (\lambda = 1, \dots, t^2 - 1). \quad (69)$$

Dies ist in die Änderung der Spinentropie (60) einzusetzen.

Änderung der Badentropie

Wenn das Gesamtsystem adiabatisch isoliert ist, so fließt dem Badsystem Wärme nur von Spinsystem zu (die Wechselwirkungsenergie zwischen Spinsystem und Badsystem werde vernachlässigt); mit (62) gilt also auch

$$\frac{dS^B}{dt} = - \frac{1}{T} \frac{dQ^S}{dt}. \quad (70)$$

Den Spin-HAMILTON-Operator \mathcal{H}^S können wir nach dem vollständigen System orthonormierter Multipoloperatoren entwickeln

$$\mathcal{H}^S = \sum_{\lambda=1}^{t^2-1} h_\lambda \mathcal{U}_\lambda \quad (71)$$

und erhalten

$$\frac{dE^S}{dt} = \frac{d\langle \mathcal{H}^S \rangle}{dt} = \sum_{\lambda=1}^{t^2-1} \frac{dh_\lambda}{dt} \langle \mathcal{U}_\lambda \rangle + \sum_{\lambda=1}^{t^2-1} h_\lambda \frac{d\langle \mathcal{U}_\lambda \rangle}{dt}. \quad (72)$$

Der erste Term ist die durch die Änderung der äußeren Parameter am Spinsystem geleistete Arbeit, der

zweite Term die ans Bad abgegebene Wärme. Es gilt also nach (49)

$$\frac{dS^B}{dt} = - \frac{1}{T} \sum_{\lambda=1}^{t^2-1} h_\lambda \frac{d\langle \mathcal{U}_\lambda \rangle}{dt}. \quad (73)$$

Führen wir als neue Bezeichnung ein

$$\nu_\lambda^B = h_\lambda / (kT) \quad (\lambda = 1, \dots, t^2 - 1), \quad (74)$$

so gilt statt (71) und (73)

$$\mathcal{H}^S = kT \sum_{\lambda=1}^{t^2-1} \nu_\lambda^B \mathcal{U}_\lambda, \quad (75)$$

$$\frac{dS^B}{dt} = -k \sum_{\lambda=1}^{t^2-1} \nu_\lambda^B \frac{d\langle \mathcal{U}_\lambda \rangle}{dt}. \quad (76)$$

Um ν_λ^B ebenso wie ν_λ^S durch Multipolarisationen auszudrücken, geht man vom Gleichgewichtsdichteoperator aus

$$\mathcal{R}^{S,0} \sim \exp[-\mathcal{H}^S / (kT)], \quad (77)$$

wo \mathcal{H}^S die Form (75) besitzt, und erhält durch Vergleich mit \mathcal{R}^S nach (57)

$$\nu_\lambda^B = -\nu_\lambda^{S,0} \quad (\lambda = 1, \dots, t^2 - 1) \quad (78)$$

und damit wiederum in 1. Näherung

$$\nu_\lambda^B \approx -t \langle \mathcal{U}_\lambda^\dagger \rangle^0 \quad (\lambda = 1, \dots, t^2 - 1). \quad (79)$$

Dies ist in die Änderung der Badentropie (76) einzusetzen.

Gesamte Entropieänderung

Die einzelnen Überlegungen zusammenfassend, bekommen wir die gesamte Entropieänderung bei der Multipolrelaxation

$$\frac{dS_M}{dt} = -k \sum_{\lambda=1}^{t^2-1} \nu_\lambda \frac{d\langle \mathcal{U}_\lambda \rangle}{dt}, \quad (80)$$

wobei die Affinitäten ν_λ unter der Voraussetzung kleiner Multipolarisationen gegeben sind durch

$$\nu_\lambda \approx t(\langle \mathcal{U}_\lambda^\dagger \rangle - \langle \mathcal{U}_\lambda^\dagger \rangle^0) \quad (\lambda = 1, \dots, t^2 - 1). \quad (81)$$

Dieses Ergebnis bedeutet, daß die Entropie S_M konstant sein muß, wenn das Spinsystem mit dem Badsystem ins Gleichgewicht gekommen ist.

Speziell erhält man für $I = \frac{1}{2}$ die Entropieänderung bei magnetischer Dipolrelaxation

$$\frac{dS_M}{dt} = -k \sum_{i=x,y,z} \tilde{\nu}_i \frac{dP_i}{\sqrt{2} dt}, \quad (82)$$

$$\tilde{\nu}_i = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{P_i}{|P|} \ln \frac{1+|P|}{1-|P|} - \frac{P_i^0}{|P^0|} \ln \frac{1+|P^0|}{1-|P^0|} \right) \approx \sqrt{2} (P_i - P_i^0) \quad (i = x, y, z). \quad (83)$$

Dabei ist $\mathbf{P} = \langle \vec{J} \rangle / I$ die (nichtnormierte) Dipolarisation.

Die Entropieänderung (82) bzw. (80) kann als Grundlage einer irreversiblen Thermodynamik der magnetischen Dipolrelaxation³³ bzw. der Multipolrelaxation^{32, 34} verwendet werden.

³³ J. MEIXNER, Z. Phys. **164**, 145 [1961].

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. FICK, möchte ich für sein ständiges Interesse an dieser Arbeit, seine vielfältigen Anregungen und seine fördernde Kritik meinen herzlichen Dank aussprechen. Auch Herrn Dr. F. ENGELMANN (Frascati) möchte ich für einen Diskussionsbeitrag bestens danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei gedankt für finanzielle Unterstützung.

³⁴ H. SCHWEGLER, Z. Phys. **189**, 163 [1966].

Zur Berechnung von spezifischer Wärme und Entropie in der Quantenstatistik

F. WAGNER * und H. KOPPE **

Institut für Theoretische Physik der Universität München

(Z. Naturforsch. **20 a**, 1553—1556 [1965]; eingegangen am 1. September 1965)

Applying the variational principle of BOGOLIUBOV to calculate the free energy of a quantum system one does not get, automatically, physical meaningful results for entropy and specific heat. By using the temperature in the ansatz for the statistical operator as a variational parameter it is proved, that at any rate, the approximation expression for free energy has the properties of a thermodynamic function, that means, it leads to positive values for specific heat and entropy, and to a GIBBS-HELMHOLTZ equation for entropy and free energy.

Von BOGOLIUBOV¹ ist ein Variationsverfahren zur näherungsweise Berechnung der thermodynamischen Funktionen eines quantenmechanischen Systems angegeben worden, welches man am einfachsten folgendermaßen erhält: Die Freie Energie F eines Systems mit der HAMILTON-Funktion H ist mit $\beta = 1/(kT)$ definiert durch

$$F = -\frac{1}{\beta} \log \text{Spur } e^{-\beta H} \quad (1)$$

und genügt der folgenden Ungleichung

$$F \leq \text{Spur } H W + \frac{1}{\beta} \text{Spur } W \log W, \quad (2)$$

wobei W ein beliebiger positiver Operator mit $\text{Spur } W = 1$ sein kann. Tatsächlich wird das Minimum von (2) für

$$W = e^{-\beta H} / (\text{Spur } e^{-\beta H}) \quad (3)$$

angenommen und hat den in (1) angegebenen Wert. Da die Auswertung von (1) sehr schwierig sein kann, kann man daran denken, (2) analog zum RITZschen Verfahren zu verwenden, indem man die rechte Seite für irgendeinen Operator $W_0(\alpha)$, der

noch von einigen verfügbaren Parametern α abhängt, auswertet, und dann das Minimum bezüglich der α bestimmt. Dazu muß naturgemäß W so gewählt sein, daß sich die Spuren in (2) einigermaßen bequem ausrechnen lassen; wozu insbesondere notwendig ist, den Logarithmus von W zu berechnen. Es war nun der entscheidende Gedanke von BOGOLIUBOV, an Stelle von W gleich $\log W$ vorzugeben, indem man mit einer „Vergleichs-HAMILTON-Funktion“ H_0 setzt:

$$W_0 = e^{-\beta H_0} / (\text{Spur } e^{-\beta H_0}). \quad (4)$$

Das sieht zunächst so aus, als ob man nur den HAMILTON-Operator ändern würde. Man kann in (4) aber auch β ändern, indem man eine „Vergleichstemperatur“ β' einführt. Das ist an sich trivial, denn da H_0 ganz beliebig ist, kann man es durch $\beta'/\beta H_0$ ersetzen.

Es ist aber zu erwarten, daß einer derartigen „Variation der Temperatur“ eine grundsätzliche Bedeutung zukommt (die etwa der des Virialsatzes in der Mechanik entspricht), was im folgenden näher ausgeführt wird.

* Jetzige Adresse: Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München.

** Jetzige Adresse: Institut für Theoretische Physik der Universität Kiel.

¹ N. N. BOGOLIUBOV, Nuovo Cim. **7**, 794 [1958].