A number of relevant questions remain unanswered by the present investigation. Is it possible to express tran$(\gamma, s; 0)$ in terms of known functions for $\gamma \neq 1$? Is it possible to prove that all the $a(k, l, m)$ are indeed integers? We remark that $c(k, l, m) = (l/m)\, a(k, l, m)$ seem to be integers; perhaps it is easier to prove that the $c(k, l, m)$ are integers.

It has been reported[3, 14] that for $\gamma = 1$ the line shape can be approximated by a Lorentzian in the range $0 \leqq s \leqq 10$. Is this also true for other values of γ? In view of Eq. (4.7), we may speculate that the Lorentzian line shape is an even better approximation for $\gamma < 1$ than for $\gamma = 1$.

We are grateful to the American Society for Testing and Materials for a grant that made it possible for us to undertake this work. One of us (J. H.) would like to thank Professor RUDOLF MÖSSBAUER for his hospitality during the academic year 1967/68 and for obtaining support from the Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung.

[14] P. STEINER, E. GERDAU, W. HAUTSCH, and D. STEENKEN, p. 364 in Hyperfine Interactions and Nuclear Radiations, edited by E. MATTHIAS and D. A. SHIRLEY, North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1968.

Zur phänomenologischen Begründung erweiterter Casimir-Onsagerscher Reziprozitätsbeziehungen

W. MUSCHIK

II. Institut für Theoretische Physik der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1446—1451 [1968]; eingegangen am 23. Mai 1968)

Attempts are made to give phenomenological reasons for nonlinear Casimir-Onsager reciprocal relations. The fluxes can be defined as time derivations of state variables, or they can be explained by means of balance equations, because only their vectorial properties are used. At first, time reversal is replaced by an abstract parameter reversal from which involutoric transformations of forces and fluxes result. The connection between the parameter reversal of forces and fluxes allows to give reasons for relations which are equal to the Casimir-Onsager reciprocal relations apart from a sign. This sign is determined by experience. The connection between parameter and time reversal is discussed.

Als erster regte wohl DAVIES[1] an, die wohlbekannte statistische Begründung der **C**asimir-**On**sagerschen **R**eziprozitäts-**B**eziehungen (CORB)[2–4] durch eine phänomenologische Begründung zu ergänzen. COLEMAN und TRUESDELL[5] und MACKE[6] haben unter gewissen einschränkenden Voraussetzungen wie der alleinigen Existenz von α-Kräften, der Abwesenheit ungerader Parameter sowie der Annahme, daß die Flüsse Zeitableitungen von Zustandsvariablen seien, mit phänomenologischen Hilfsmitteln eine Begründung für die Symmetrie der phänomenologischen Matrix gegeben.

Kürzlich wurde versucht[7], für nicht notwendig lineare, homogene phänomenologische Gleichungen unter Aufhebung der in [5] und [6] gemachten Einschränkungen eine phänomenologische Begründung der CORB zu geben.

Durch Zerlegung der phänomenologischen Gleichungen

$$\boldsymbol{i} = \mathfrak{L}(\boldsymbol{x}) \tag{1}$$

mit Hilfe der Taylor-Entwicklung in ihre symmetrischen und antisymmetrischen Anteile lassen sich dissipationslose und entropieerzeugende Flüsse

$$\boldsymbol{i}^{\mathrm{a}}(p) = \mathfrak{L}_p^{\mathrm{a}}[\boldsymbol{x}(p)]\,, \quad \boldsymbol{i}^{\mathrm{s}}(p) = \mathfrak{L}_p^{\mathrm{s}}[\boldsymbol{x}(p)] \tag{2}$$

einführen. Dabei ist

$$p = \{p_1, p_2, \ldots, p_m\} \tag{3}$$

ein Satz von endlich vielen Parametern, die die folgenden Voraussetzungen erfüllen sollen:

A. Die Parameter sind umkehrbar.

B. Während der Prozesse, die in den betrachteten Systemen ablaufen, bleiben die Parameter konstant.

[1] R. O. DAVIES, Physica **18**, 182 [1952].
[2] L. ONSAGER, Phys. Rev. **37**, 405 [1931].
[3] L. ONSAGER, Phys. Rev. **38**, 2265 [1931].
[4] H. B. G. CASIMIR, Revs. Mod. Phys. **17**, 343 [1945].
[5] B. D. COLEMAN u. C. TRUESDELL, J. Chem. Phys. **33**, 28 [1960].
[6] W. MACKE, Phys. Letters **14**, 299 [1965].
[7] W. MUSCHIK, Z. Phys. **203**, 273 [1967].

Die Parameterumkehr ist eine eineindeutige, involutorische Transformation, die zunächst nicht notwendig mit der Zeitinversion in Verbindung gebracht werden muß. Dies soll erst später geschehen.

Mit zwei weiteren Voraussetzungen

1. Eine Summe aus gegen Parameterumkehr geraden (ungeraden) Kräften [Flüssen] ist stets gerade (ungerade)

und

2. Die Transformationen, die die Parameterumkehr bewirken, sind im Nullpunkt stetig (d. h. verschwindende Kräfte [Flüsse] gehen bei Parameterumkehr in verschwindende über)

wurde gezeigt[7], daß sich die Parameterumkehr durch lineare Transformationen K, M und N auf den endlich-dimensionalen, reellen Vektorräumen der Kräfte und Flüsse darstellen läßt.

$$\boldsymbol{x}_- := \boldsymbol{x}(-p) = K\,\boldsymbol{x}(p) =: K\,\boldsymbol{x}_+\,,\quad \boldsymbol{x} \in R_{\mathrm{n}}\,, \tag{4}$$

$$\boldsymbol{i}^{\mathrm{a}}_- := \boldsymbol{i}^{\mathrm{a}}(-p) = M\,\boldsymbol{i}^{\mathrm{a}}(p) =: M\,\boldsymbol{i}_+\,,\quad \boldsymbol{i}^{\mathrm{a}} \in R^{\mathrm{a}}\,, \tag{5}$$

$$\boldsymbol{i}^{\mathrm{s}}_- := \boldsymbol{i}^{\mathrm{s}}(-p) = N\,\boldsymbol{i}^{\mathrm{s}}(p) =: N\,\boldsymbol{i}_+\,,\quad \boldsymbol{i}^{\mathrm{s}} \in R^{\mathrm{s}}\,. \tag{6}$$

In [7] wurde versucht, einen Zusammenhang zwischen diesen linearen Transformationen herzustellen, der eine phänomenologische Begründung der Casimir-Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen (CORB) erlauben sollte. Dabei ist in der Gl. (3.14)[7] die Fallunterscheidung $\alpha = 0$ nicht berücksichtigt worden*. Es soll nun ausgeführt werden, daß es einen einfacheren als den in [7] beschrittenen Weg gibt, um mit phänomenologischen Mitteln zu zeigen

Es lassen sich stets Flüsse und Kräfte derart einführen, daß die CORB gelten.

1. Der Zusammenhang zwischen Parameterinversionen der Flüsse und Kräfte

Es wird zu einem festen Flußvektor $\boldsymbol{i}_+ \neq \boldsymbol{0}$ aus R^{a} oder R^{s} die Gesamtheit aller Kräfte $\boldsymbol{x}^0_+$ mit der Eigenschaft

$$a_+ := \boldsymbol{i}'_+\,\boldsymbol{x}^0_+ = 0 \tag{7}$$

(der Kern von $\boldsymbol{i}_+$) betrachtet. Die zu $\boldsymbol{i}_+$ gehörige Entropieerzeugungsdichte ist dann

$$\sigma_+ = \boldsymbol{i}'_+\,\boldsymbol{x}_+ = \mathfrak{L}'(\boldsymbol{x}_+)\,\boldsymbol{x}_+\,. \tag{8}$$

Für die Bilinearform

$$b_+ = \boldsymbol{i}_+\,(\boldsymbol{x}_+ + \boldsymbol{x}^0_+) = \boldsymbol{i}'_+\,\boldsymbol{z}_+ \tag{9}$$

gilt nach (7) und (8)

$$b_+ = \sigma_+\,. \tag{10}$$

Wegen der Linearität der Parameterinversionen folgt aus

$$\boldsymbol{z}_+ = \boldsymbol{x}_+ + \boldsymbol{x}^0_+ \tag{11}$$

die Gültigkeit von

$$\boldsymbol{z}_- = \boldsymbol{x}_- + \boldsymbol{x}^0_-\,. \tag{12}$$

Somit ist

$$b_- := \boldsymbol{i}'_-\,\boldsymbol{z}_- = \boldsymbol{i}'_-\,\boldsymbol{x}_- + \boldsymbol{i}'_-\,\boldsymbol{x}^0_- = \sigma_- + a_-\,. \tag{13}$$

Addition von (10) und (13) ergibt:

$$(b_+ + b_-) - (\sigma_+ + \sigma_-) = a_-\,. \tag{14}$$

Die linke Seite ist eine Invariante gegen Parameterinversion, so daß

$$a_- = a_+ = 0 \tag{15}$$

gilt. Senkrecht zueinanderstehende Kraft- und Flußvektoren behalten also diese Eigenschaft bei Parameterinversion bei. Dieses Ergebnis läßt sich auch wie folgt aussprechen:

Ein zu einem Flußvektor senkrechter Unterraum aus Kraftvektoren bleibt bei Parameterinversion senkrecht zum invertierten Flußvektor.

Insbesondere gilt:

Dissipationslose Flüsse bleiben bei Parameterinversion dissipationslos.

Aus der Linearität der Parameterinversion folgt, daß gegen Parameterinversion gerade und ungerade Kräfte oder Flüsse untereinander linear unabhängig sind. Somit gibt es je eine Basis für die Kräfte und die dissipationslosen und die entropieerzeugenden Flüsse, deren Basisvektoren entweder gerade $_{\mathrm{g}}$ oder ungerade $_{\mathrm{u}}$ gegen Parameterinversion sind:

$$\boldsymbol{x}_+ = \sum_{s=1}^{p} a_s\,\boldsymbol{x}^{\mathrm{s}}_{\mathrm{g}} + \sum_{s=p+1}^{n} b_s\,\boldsymbol{x}^{\mathrm{s}}_{\mathrm{u}}\,, \tag{16}$$

$$\boldsymbol{i}^{\mathrm{a}}_+ = \sum_{r=1}^{q} c_r\,\boldsymbol{i}^{ar}_{\mathrm{g}} + \sum_{r=q+1}^{m} d_r\,\boldsymbol{i}^{ar}_{\mathrm{u}}\,, \tag{17}$$

$$\boldsymbol{i}^{\mathrm{s}}_+ = \sum_{t=1}^{h} e_t\,\boldsymbol{i}^{st}_{\mathrm{g}} + \sum_{t=h+1}^{k} f_t\,\boldsymbol{i}^{st}_{\mathrm{u}}\,. \tag{18}$$

In die drei Räume R_{n}, R^{a} und R^{s} wird je ein Skalarprodukt eingeführt, das durch das Matrizenprodukt der Vektoren in Koordinatendarstellung definiert sein soll. Im allgemeinen sind die in (16) bis (18) angegebenen Basen im Sinne dieser Skalarprodukte

* Für diesen Hinweis bin ich Herrn Professor Dr. J. MEIXNER dankbar.

nicht orthogonal. Es läßt sich nun eine affine Abbildung A angeben, die im Raum der Kräfte eine Orthogonalbasis einführt:

$$(\boldsymbol{y}_g^1 \ldots, \boldsymbol{y}_g^p, \boldsymbol{y}_u^{p+1} \ldots, \boldsymbol{y}_u^n) := A\,(\boldsymbol{x}_g^1, \ldots, \boldsymbol{x}_g^p, \boldsymbol{x}_u^{p+1}, \ldots, \boldsymbol{x}_u^n)\,, \tag{19}$$

$$\boldsymbol{y}^{\mu'} \boldsymbol{y}^{\nu} = 0 \quad \text{für} \quad \mu \neq \nu\,, \tag{20}$$

$$\boldsymbol{y}_- = A\,\boldsymbol{x}_- = A\,K\,A^{-1} A\,\boldsymbol{x}_+ = A\,K\,A^{-1} \boldsymbol{y}_+ = : \hat{K}\,\boldsymbol{y}_+, \tag{21}$$

$$\boldsymbol{y}_g = \hat{K}\,\boldsymbol{y}_g\,, \quad \boldsymbol{y}_u = -\,\hat{K}\,\boldsymbol{y}_u\,. \tag{22}$$

Gerade und ungerade Kräfte sind (sofern beide Sorten existieren) nach Ausführung der affinen Abbildung A zueinander orthogonal. Daß diese Eigenschaft bei Parameterinversion erhalten bleibt, ist unmittelbar einsichtig:

$$(\hat{K}\,\boldsymbol{y}_u)'\,\hat{K}\,\boldsymbol{y}_g = -\,\boldsymbol{y}_u'\boldsymbol{y}_g = 0 = \boldsymbol{y}_u'\,\hat{K}'\,\hat{K}\,\boldsymbol{y}_g\,. \tag{23}$$

Daraus folgt, daß nach Ausführung der affinen Transformation Skalarprodukte auf dem Raum der Kräfte gegen Parameterinversion invariant sind:

$$\boldsymbol{v}_+ \in R_n\,, \boldsymbol{y}_+ \in R_n : \boldsymbol{v}_+'\boldsymbol{y}_+ = (\boldsymbol{v}_g' + \boldsymbol{v}_u')\,(\boldsymbol{y}_g + \boldsymbol{y}_u) = \boldsymbol{v}_g'\boldsymbol{y}_g + \boldsymbol{v}_u'\boldsymbol{y}_u = (\boldsymbol{v}_g' - \boldsymbol{v}_u')\,(\boldsymbol{y}_g - \boldsymbol{y}_u) = \boldsymbol{v}_-'\boldsymbol{y}_-\,. \tag{24}$$

Da die Einführung der neuen Kräfte $\boldsymbol{y}$ die physikalischen Aussagen unverändert lassen muß, haben sich die Flüsse so zu transformieren, daß die Bilinearformen

$$a_+ : = \boldsymbol{i}_+'\boldsymbol{x}_+ \quad \boldsymbol{i}_+ \in R^a \quad \text{oder} \quad R^s\,, \quad \boldsymbol{x}_+ \in R_n \tag{25}$$

invariant bleiben (nämlich kontragredient zu den Kräften):

$$a_+ = \boldsymbol{i}_+'\,\boldsymbol{x}_+ = \boldsymbol{i}_+'\,A^{-1} A\,\boldsymbol{x}_+ = \boldsymbol{j}_+'\boldsymbol{y}_+ \tag{26}$$

mit

$$\boldsymbol{j}_+ = A^{-1'}\,\boldsymbol{i}_+\,. \tag{27}$$

Dabei sind im allgemeinen die neuen $\boldsymbol{j}_g$ und $\boldsymbol{j}_u$ nicht orthogonal zueinander. Ebenso wie in (21) gilt:

$$\hat{M} = A^{-1'}\,M A'\,, \quad \hat{N} = A^{-1'}\,N A'\,. \tag{28}$$

Die phänomenologische Transformation geht durch die affine Transformation in

$$\boldsymbol{j} = \mathfrak{G}\,(\boldsymbol{y})\,, \quad \mathfrak{G} = A^{-1'}\,\mathfrak{L}\,A^{-1} \tag{29}$$

über.

Es läßt sich nun über die Lage der geraden und ungeraden, affin transformierten Unterräume der Kräfte und der entropieerzeugenden Flüsse zueinander eine Aussage gewinnen. Dazu wird der aus Kräften gebildete Kern $\boldsymbol{w}_+^0 \in R_n$ zu einer geraden Kraft $\boldsymbol{y}_g$ betrachtet:

$$\boldsymbol{y}_g \neq 0\,, \quad \boldsymbol{w}_+^{0'}\boldsymbol{y}_g = 0\,. \tag{30}$$

Weiter sei $\boldsymbol{z}_+ \in R^s$ ein entropieerzeugender Fluß, der zu $\boldsymbol{y}_g$ gleichgerichtet sein möge:

$$\boldsymbol{z}_+ = \lambda\,\boldsymbol{y}_g\,, \quad \lambda > 0\,, \quad \boldsymbol{w}_+^{0'}\boldsymbol{z}_+ = 0\,. \tag{31}$$

Da bei Parameterinversion erstens nach (24) Skalarprodukte aus Kräften invariant sind und zweitens zueinander senkrechte Kraft- und Flußvektoren senkrecht bleiben, ergibt sich

$$\boldsymbol{w}_-^{0'}\boldsymbol{y}_g = 0\,, \quad \boldsymbol{w}_-^{0'}\boldsymbol{z}_- = 0\,. \tag{32}$$

Da die $\boldsymbol{w}_-^0$ einen $(n-1)$-dimensionalen Raum aufspannen, folgt (unter Verwendung eines Satzes von SYLVESTER[8]) die Parallelität von $\boldsymbol{y}_g$ und $\boldsymbol{z}_-$:

$$\boldsymbol{z}_- = \mu\,\boldsymbol{y}_g = \alpha\,\boldsymbol{z}_+\,, \quad \alpha \neq 0\,. \tag{33}$$

Es ist die zu $\boldsymbol{y}_g$ gehörige Entropieerzeugungsdichte

$$\sigma_+ = \boldsymbol{j}_+^{s'}\boldsymbol{y}_g = \varkappa\,\boldsymbol{z}_+'\boldsymbol{y}_g \geqq 0\,, \quad \varkappa > 0\,, \tag{34}$$

wobei $\varkappa\,\boldsymbol{z}_+$ die Projektion von $\boldsymbol{j}_+^s$ auf $\boldsymbol{y}_g$ ist. Durch Parameterinversion entsteht daraus unter Benutzung von (33):

$$\sigma_- = \varkappa\,\alpha\,\boldsymbol{z}_+'\boldsymbol{y}_g = \alpha\,\sigma_+ \geqq 0\,, \tag{35}$$

woraus für den Fall $\sigma_+ \neq 0$

$$\alpha > 0 \tag{36}$$

folgt. Somit sind nach (33) $\boldsymbol{z}_+$ und $\boldsymbol{z}_-$ gleichgerichtet. Aus

$$\boldsymbol{z}_- = \boldsymbol{z}_g - \boldsymbol{z}_u = \alpha\,\boldsymbol{z}_+ = \alpha\,\boldsymbol{z}_g + \alpha\,\boldsymbol{z}_u \tag{37}$$

wird

$$(1-\alpha)\,\boldsymbol{z}_g = (1+\alpha)\,\boldsymbol{z}_u = \boldsymbol{0}\,. \tag{38}$$

(Das letzte Gleichheitszeichen ergibt sich wegen Gl. (2.20) aus [7]). Aus (38) folgt wegen (36)

$$\alpha = 1\,, \quad \boldsymbol{z}_u = \boldsymbol{0}\,. \tag{39}$$

Damit ergibt sich nach Ausführung der affinen Transformation:

Die zu geraden (ungeraden) Kräften parallelen entropieerzeugenden Flüsse sind gerade (ungerade) gegen Parameterinversion.

Somit zeigen die Räume der Kräfte und der entropieerzeugenden Flüsse je die gleiche Aufteilung in gerade und ungerade orthogonale Unterräume. Damit sind dann auch die geraden und ungeraden

[8] R. ZURMÜHL, Matrizen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961.

Teilräume der entropieerzeugenden Flüsse und Kräfte zueinander orthogonal:

$$\boldsymbol{j}_{\mathrm{g}}^{\mathrm{s}'} \boldsymbol{y}_{\mathrm{u}} = 0\,, \quad \boldsymbol{j}_{\mathrm{u}}^{\mathrm{s}'} \boldsymbol{y}_{\mathrm{g}} = 0\,. \tag{40}$$

Für die Entropieerzeugungsdichte ergibt sich somit

$$\sigma_+ = \boldsymbol{j}_+^{\mathrm{s}'} \boldsymbol{y}_+ = (\boldsymbol{j}_{\mathrm{g}}^{\mathrm{s}'} + \boldsymbol{j}_{\mathrm{u}}^{\mathrm{s}'})\,(\boldsymbol{y}_{\mathrm{g}} + \boldsymbol{y}_{\mathrm{u}}) = \boldsymbol{j}_{\mathrm{g}}^{\mathrm{s}'} \boldsymbol{y}_{\mathrm{g}} + \boldsymbol{j}_{\mathrm{u}}^{\mathrm{s}'} \boldsymbol{y}_{\mathrm{u}}\,, \tag{41}$$

und es gilt:

Die Entropieerzeugungsdichte ist invariant gegen Parameterinversion: $\sigma_+ = \sigma_-$.

Für beliebige

$$c_+ := \boldsymbol{w}_+^{\mathrm{s}'} \boldsymbol{y}_+\,, \quad \boldsymbol{w}_+^{\mathrm{s}'} \in R^{\mathrm{s}}\,, \quad \boldsymbol{y}_+ \in R_{\mathrm{n}} \tag{42}$$

folgt ebenfalls die Invarianz der Bilinearform

$$c_+ = c_-\,. \tag{43}$$

Ein analoger Zusammenhang wie zwischen den entropieerzeugenden Flüssen und den Kräften läßt sich für die dissipationslosen Flüsse nicht herstellen. Dazu fehlt nämlich eine Größe, die für die dissipationslosen Flüsse der Entropieerzeugungsdichte entspricht. Aus diesem Grunde bleibt bei der phänomenologischen Behandlung ein Vorzeichen offen, das aus der Erfahrung gewählt werden muß. Aus (38) folgt für dissipationslose Flüsse

$$\alpha = \pm 1\,. \tag{44}$$

Somit ergibt sich aus (33) nach Ausführung der affinen Transformation:

Die zu geraden (ungeraden) Kräften parallelen dissipationslosen Flüsse sind gerade oder ungerade gegen Parameterinversion.

Somit gelten die zu (40) analogen Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{j}_{\mathrm{g}}^{\mathrm{a}'} \boldsymbol{y}_{\mathrm{u}} = 0 \\ \boldsymbol{j}_{\mathrm{u}}^{\mathrm{a}'} \boldsymbol{y}_{\mathrm{g}} = 0 \end{aligned}\right\} \quad \text{oder} \quad \left\{\begin{aligned} \boldsymbol{j}_{\mathrm{g}}^{\mathrm{a}'} \boldsymbol{y}_{\mathrm{g}} = 0 \\ \boldsymbol{j}_{\mathrm{u}}^{\mathrm{a}'} \boldsymbol{y}_{\mathrm{u}} = 0\,. \end{aligned}\right. \tag{45}$$

Für beliebige

$$g_+ := \boldsymbol{w}_+^{\mathrm{a}'} \boldsymbol{y}_+\,, \quad \boldsymbol{w}_+^{\mathrm{a}} \in R^{\mathrm{a}}\,, \quad \boldsymbol{y}_+ \in R_{\mathrm{n}} \tag{46}$$

folgt analog zu (43) die Invarianz der Bilinearform bis auf ein Vorzeichen:

$$g_+ = \pm\, g_-\,. \tag{47}$$

Aus (43) und (47) ergeben sich die Gleichungen

$$\boldsymbol{w}_-^{\mathrm{s}'} \boldsymbol{y}_- = \boldsymbol{w}_+^{\mathrm{s}'} \boldsymbol{y}_+ = \boldsymbol{w}_+^{\mathrm{s}'} \hat{N}' \hat{K} \boldsymbol{y}_+ = \boldsymbol{w}_-^{\mathrm{s}'} \hat{N}' \hat{K} \boldsymbol{y}_-\,, \tag{48}$$

$$\boldsymbol{w}_-^{\mathrm{a}'} \boldsymbol{y}_- = \pm\, \boldsymbol{w}_+^{\mathrm{a}'} \boldsymbol{y}_+ = \boldsymbol{w}_+^{\mathrm{a}'} \hat{M}' \hat{K} \boldsymbol{y}_+ = \pm\, \boldsymbol{w}_-^{\mathrm{a}'} \hat{M}' \hat{K} \boldsymbol{y}_-\,. \tag{49}$$

Da (48) und (49) für beliebige $\boldsymbol{y}_+$ und $\boldsymbol{y}_-$ gelten, folgt

$$\hat{K}' \hat{N} \boldsymbol{w}_+^{\mathrm{s}} = \boldsymbol{w}_+^{\mathrm{s}}\,, \qquad \hat{K}' \hat{N} \boldsymbol{w}_-^{\mathrm{s}} = \boldsymbol{w}_-^{\mathrm{s}}\,, \tag{50}$$

$$\hat{K}' \hat{M} \boldsymbol{w}_+^{\mathrm{a}} = \pm\, \boldsymbol{w}_+^{\mathrm{a}}\,, \quad \hat{K}' \hat{M} \boldsymbol{w}_-^{\mathrm{a}} = \pm\, \boldsymbol{w}_-^{\mathrm{a}}\,. \tag{51}$$

Wird mit (21) und (28) sowie (27) die affine Abbildung A rückgängig gemacht, so folgen die Gln. (3.22) und (3.23) aus [7]:

$$\begin{aligned} K' N \boldsymbol{i}_+^{\mathrm{s}} &= \boldsymbol{i}_+^{\mathrm{s}}\,, \qquad & K' N \boldsymbol{i}_-^{\mathrm{s}} &= \boldsymbol{i}_-^{\mathrm{s}}\,, \\ K' M \boldsymbol{i}_+^{\mathrm{a}} &= \pm\, \boldsymbol{i}_+^{\mathrm{a}}\,, & K' M \boldsymbol{i}_-^{\mathrm{a}} &= \pm\, \boldsymbol{i}_-^{\mathrm{a}}\,. \end{aligned} \tag{52}$$

Mit (2), (5) und (6) ergibt sich aus (52):

$$\mathfrak{L}_-^{\mathrm{s}} = K' \mathfrak{L}_+^{\mathrm{s}} K\,, \qquad \mathfrak{L}_-^{\mathrm{a}} = \pm\, K' \mathfrak{L}_+^{\mathrm{a}} K\,, \tag{53}$$

woraus

$$\mathfrak{L}_- = K' (\mathfrak{L}_+^{\mathrm{s}} + d\, \mathfrak{L}_+^{\mathrm{a}})\, K\,, \quad d = \pm 1 \tag{54}$$

folgt.

2. Die Wahl des Vorzeichens

In (54) ist das Vorzeichen unbestimmt, und es wird sich herausstellen, daß es ohne Erfahrung nicht zu bestimmen ist. Zunächst soll begründet werden, daß es nur Systeme mit einem der Vorzeichen geben kann.

Die hier betrachteten Systeme werden durch die Räume der Kräfte, der entropieerzeugenden und dissipationslosen Flüsse und durch die beiden phänomenologischen Abbildungen $\mathfrak{L}^{\mathrm{s}}$ und $\mathfrak{L}^{\mathrm{a}}$ beschrieben. Die physikalische Natur solcher Systeme ist bis auf die Eigenschaften, die zur Durchführung der Parameterinversion benötigt werden, weitestgehend offen. Diese Freizügigkeit gestattet es, aus Einzelsystemen zusammengesetzte Systeme zu definieren. Ein solches aus Einzelsystemen zusammengesetztes System erhält man dadurch, daß die Räume der Kräfte der Einzelsysteme zum höherdimensionalen Summenraum zusammengefaßt werden. Dies geschieht ebenso mit den Räumen der entropieerzeugenden und der dissipationslosen Flüsse. Man definiert nun die beiden phänomenologischen Abbildungen auf dem Summenraum der Kräfte. Diese Abbildungen stimmen in den Unterräumen der Einzelsysteme mit den ursprünglichen phänomenologischen Abbildungen überein und geben darüber hinaus die eventuell mögliche Kopplung der Systeme untereinander an. Für zwei Systeme

$$\boldsymbol{i}_+^{\mathrm{I}} = \mathfrak{L}_+^{\mathrm{I}} \boldsymbol{x}_-^{\mathrm{I}} \quad \text{und} \quad \boldsymbol{i}_+^{\mathrm{II}} = \mathfrak{L}_+^{\mathrm{II}} \boldsymbol{x}_+^{\mathrm{II}} \tag{55}$$

wird die phänomenologische Gleichung im Summenraum:

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{i}_+^{\mathrm{I}} \\ \boldsymbol{i}_+^{\mathrm{II}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathfrak{L}_+^{\mathrm{I}} & \mathfrak{C}_+ \\ \mathfrak{D}_+ & \mathfrak{L}_+^{\mathrm{II}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{x}_+^{\mathrm{I}} \\ \boldsymbol{x}_+^{\mathrm{II}} \end{pmatrix}, \tag{56}$$

wobei $\mathfrak{C}_+$ und $\mathfrak{D}_+$ die Kopplung zwischen I und II beschreiben. Die Parameterinversion im Summenraum ist durch die Parameterinversion der ursprünglichen Vektorräume bestimmt:

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{x}_-^{\mathrm{I}} \\ \boldsymbol{x}_-^{\mathrm{II}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K^{\mathrm{I}} & \theta \\ \theta & K^{\mathrm{II}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{x}_+^{\mathrm{I}} \\ \boldsymbol{x}_+^{\mathrm{II}} \end{pmatrix}. \tag{57}$$

Für die drei Systeme (55) und (56) gelten die Transformationsgleichungen (54), weil zu ihrer Herleitung nur die allgemeinen Systemeigenschaften benutzt wurden, die auch die drei fraglichen Systeme besitzen:

$$\mathfrak{L}_-^{\mathrm{I}} = K^{\mathrm{I}\prime} (\mathfrak{L}_+^{\mathrm{sI}} + b\, \mathfrak{L}_+^{\mathrm{aI}})\, K^{\mathrm{I}}, \qquad b = \pm 1, \tag{58}$$

$$\mathfrak{L}_-^{\mathrm{II}} = K^{\mathrm{II}\prime} (\mathfrak{L}_+^{\mathrm{sII}} + c\, \mathfrak{L}_+^{\mathrm{aII}})\, K^{\mathrm{II}}, \qquad c = \pm 1, \tag{59}$$

$$\begin{pmatrix} \mathfrak{L}^{\mathrm{I}} & \mathfrak{C}_- \\ \mathfrak{D}_- & \mathfrak{L}_-^{\mathrm{II}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K^{\mathrm{I}\prime} & \theta \\ \theta & K^{\mathrm{II}\prime} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathfrak{L}_+^{\mathrm{sI}} + d\, \mathfrak{L}_+^{\mathrm{aI}} & \mathfrak{E}_+^{\mathrm{s}} + d\, \mathfrak{E}_+^{\mathrm{a}} \\ \mathfrak{F}_+^{\mathrm{s}} + d\, \mathfrak{F}_+^{\mathrm{a}} & \mathfrak{L}_+^{\mathrm{sII}} + d\, \mathfrak{L}_+^{\mathrm{aII}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K^{\mathrm{I}} & \theta \\ \theta & K^{\mathrm{II}} \end{pmatrix}. \tag{60}$$

Wird (60) ausmultipliziert und mit (58) und (59) verglichen, so ist

$$d = b = c = \pm 1 \tag{61}$$

abzulesen. Damit ist gezeigt, daß es keine Systeme mit verschiedenem Vorzeichen in (54) geben kann.

Betrachtet man nun Systeme mit geraden Kräften (α-Kräfte), so wird aus (54)

$$\mathfrak{L}_- = \mathfrak{L}_+^{\mathrm{s}} \pm \mathfrak{L}_+^{\mathrm{a}}, \tag{62}$$

was bei der Wahl des Pluszeichens in

$$\mathfrak{L}_- = \mathfrak{L}_+ \tag{63}$$

übergeht. Daraus ist ersichtlich, daß für den Spezialfall gerader Kräfte bei der Wahl des Pluszeichens das Problem stets parameterunabhängig wird. Es gibt nun Systeme mit geraden Kräften — und das ist die Erfahrung, die hier benutzt wird —, die vom Parametersatz abhängen (z. B. Hall-Effekt). Diese Systeme lassen sich bei Wahl des Pluszeichens nicht beschreiben. Somit bleibt wegen der besprochenen Unvereinbarkeit der beiden zu wählenden Möglichkeiten allein die Wahl des Minuszeichens übrig. Aus (54) wird damit

$$\mathfrak{L}_- = K'(\mathfrak{L}_+^{\mathrm{s}} - \mathfrak{L}_+^{\mathrm{a}})\, K, \tag{64}$$

woraus sich für lineare phänomenologische Gleichungen nach Hauptachsentransformation von K sofort die CORB ergeben*.

3. Der Zusammenhang zwischen Parameterinversion und Zeitumkehr

Unter Zeitumkehr wird im allgemeinen die Transformation verstanden, die die mikroskopischen Bewegungsgleichungen invariant gegen Bewegungsumkehr läßt[9].

$$\text{Zeitumkehr} \Leftrightarrow t \to -t, \quad \boldsymbol{r} \to -\boldsymbol{r}, \quad \boldsymbol{p} \to -\boldsymbol{p}, \quad B \to -B, \quad p \to -p, \ldots, \tag{65}$$

wobei p weitere Parameter sind, die zur Erlangung der Bewegungsumkehrinvarianz in den mikroskopischen Gleichungen zu kehren sind. Daraus ist ersichtlich, daß die Zeitinversion stets eine Parameterinversion umfaßt:

$$\text{Parameterinversion} \Leftrightarrow B \to -B, \; p \to -p. \ldots\ldots \tag{66}$$

Eine Besonderheit für den Zusammenhang der Zeitumkehr mit der Parameterinversion ist zu beachten. Es gibt gegen Zeitinversion ungerade Kräfte, die nicht vom Parametersatz abhängen, der in den mikroskopischen Bewegungsgleichungen auftritt und bei Zeitinversion zu kehren ist (z. B. Grad $\boldsymbol{v}$). Somit ist beim Übergang von der abstrakten Parameterinversion ein spezieller Zeitinversionsparameter p_0 (z. B. $p_0 = t/|t|$) in den Parametersatz aufzunehmen. Für p_0 gelten bei geeigneter Festsetzung des Zeitnullpunkts die Voraussetzungen *A.* und *B.*, und die in Frage kommenden Kräfte sind ungerade gegen Inversion von p_0. Die Zeitinversion läßt sich somit eineindeutig mit einem Parametersatz in Verbindung bringen. Damit sind alle Ergebnisse, die für abstrakte Parameterinversion gewonnen wurden, auf den Fall der Zeitinversion übertragbar.

[9] S. R. DE GROOT and P. MAZUR, Non-Equilibrium Thermodynamics, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam 1963, VII, § 3.

*) Anm. b. d. Korr.: Die hier benutzte Erfahrungstatsache besteht aus zwei Teilen: 1. Es gibt Systeme mit α-Kräften und 2. unter diesen gibt es vom Parametersatz abhängige. Beachtet man, daß für nichtverschwindenden Parametersatz stets $\mathfrak{L}_+ \neq \mathfrak{L}_-$ gilt, so läßt sich zeigen, daß für $d = -1$ schon 1. hinreichend ist.

4. Zusammenfassung

Ausgehend von den homogenen, nicht notwendig linearen phänomenologischen Gleichungen der irreversiblen Thermodynamik und dem positiv semidefiniten Ausdruck für die Entropieerzeugungsdichte lassen sich dissipationslose und entropieerzeugende Flüsse einführen. Diese Flüsse dürfen ohne Beschränkung Zeitableitungen von Zustandsvariablen oder auch über Bilanzgleichungen definiert sein. Flüsse und Kräfte sind Funktionen von Zustandsvariablen. Von diesen Variablen werden gewisse ausgezeichnet, die umkehrbar sind, die während der ablaufenden Prozesse unveränderlich bleiben und die als Parameter bezeichnet werden. Eine Inversion dieser Parameter wird betrachtet. Sie zieht involutorische Transformationen der Flüsse und Kräfte nach sich, deren Linearität sich unter folgenden Voraussetzungen zeigen läßt:

1. Eine Summe aus gegen Parameterumkehr geraden (ungeraden) Kräften [Flüssen] ist stets gerade (ungerade);
2. Verschwindende Kräfte [Flüsse] gehen bei Parameterumkehr in verschwindende über.

Wegen des Ausdrucks für die Entropieerzeugungsdichte lassen sich die Kräfte und Flüsse als Elemente von zueinander dualen Räumen auffassen, auf denen durch die Materialeigenschaften Bilinearformen definiert sind. Aus den Voraussetzungen 1. und 2. folgt, daß ein zu einem Fluß orthogonaler Unterraum aus Kräften bei Parameterinversion orthogonal zum invertierten Fluß bleibt. Damit lassen sich bis auf ein Vorzeichen Beziehungen begründen, die bis auf den Ersatz der Zeitinversion durch die abstrakte Parameterinversion den CORB gleichen.

Aus der Forderung, daß alle Betrachtungen auch für zusammengesetzte Systeme ihre Gültigkeit behalten müssen, läßt sich erschließen, daß das noch unbestimmte Vorzeichen für beliebige Systeme das gleiche sein muß. Es läßt sich nicht aus einer phänomenologischen Theorie bestimmen und muß aus der Erfahrung gewonnen werden. Weiter läßt sich begründen, daß die Zeitinversion eineindeutig mit einer Parameterinversion in Verbindung gebracht werden kann, so daß alle Darlegungen auch tatsächlich für die CORB gelten, womit ihre phänomenologische Begründung im Falle unabhängiger Kräfte gegeben erscheint.

Neben den weiteren Ergebnissen:

> Dissipationslose Flüsse bleiben bei Parameterinversion dissipationslos

und

> Die Entropieerzeugungsdichte ist invariant gegen Parameterinversion

läßt sich eine phänomenologische Axiomatisierung der irreversiblen Thermodynamik angeben [7].

Herrn Dipl.-Phys. W. Rosenthal danke ich für Diskussionen.