

## TEIL 2 : Kinetische Gastheorie

### Einköpfung

Man kann sich heute kaum noch vorstellen, wie schwer es Boltzmann und andere Atomisten hatten, der mechanistischen Auffassung der Wärmetheorie zum Durchbruch zu verhelfen. Die Existenz der Atome war für viele Gelehrte zumindest sehr zweifelhaft und über deren allfällige Eigenschaften wusste man so wenig wdh. Deshalb war die Auffassung sehr verbreitet, dass die Wärme – wie die elektrische Energie – eine besondere Energieform ist, deren Umwandlung durch die Gesetze der phänomenologischen Thermodynamik beschrieben wird. So schreibt z.B. der 23-jährige Planck:

Zum Schluß möchte ich hier noch auf eine allerdings schon bekannte Tatsache ausdrücklich hinweisen. Der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie<sup>\*)</sup> consequent durchgeführt, ist unverträglich mit der Annahme endlicher Atome. Es ist daher vorauszusehen, daß es im Laufe der weiteren Entwicklung der Theorie zu einem Kampfe zwischen diesen beiden Hypothesen kommen wird, der einer von ihnen das Leben kostet. Das Resultat dieses Kampfes jetzt schon mit Bestimmtheit voraussagen zu wollen, wäre allerdings verfrüht, indeß scheinen mir augenblicklich verschiedenartige Anzeichen darauf hinzudeuten, daß man trotz der großen bisherigen Erfolge der atomistischen Theorie sich schließlich doch noch einmal zu einer Aufgabe derselben und zur Annahme einer kontinuierlichen Materie wird entschließen müssen.

Über eine große Debatte zwischen Boltzmann und dem sog. Energetiker anlässlich einer Naturforscherversammlung in Lübeck im Herbst 1895 berichtet Sommerfeld in einem Vortrag zum 100. Geburtstag Ludwig Boltzmanns:

\*) Dies ist was wir heute die phänomenologische TD nennen.

„Das Referat für die Energetik hatte HELM-Dresden; hinter ihm stand Wilhelm OSTWALD, hinter beiden die Naturphilosophie des nicht anwesenden Ernst MACH. Der Opponent war Boltzmann, sekundiert von Felix KLEIN. Der Kampf zwischen Boltzmann und Ostwald glich, äußerlich und innerlich, dem Kampf des Stiers mit dem geschmeidigen Fechter. Aber der Stier besiegte diesmal den Torero trotz aller seiner Fechtkunst. Die Argumente Boltzmanns schlugen durch. Wir damals jüngeren Mathematiker standen alle auf der Seite Boltzmanns.“

Die gross die Gegnerschaft war kommt z.B. in folgender Stelle im Vorwort zu Boltzmanns zweitem Band seiner Vorlesungen über Gastheorie zum Ausdruck:

„Es wäre daher meines Erachtens ein Schaden für die Wissenschaft, wenn die Gastheorie durch die augenblicklich herrschende feindselige Stimmung zeitweilig in Vergessenheit geriete, wie z.B. einst die Undulationstheorie durch die Autorität Newton's.“

Die angesprochene feindselige Stimmung änderte sich erst nach Plancks Bekerung im Herbst 1900. Danach verhalten und ganz besonders Einsetzen den Ideen von Boltzmann zur allgemeinen Anerkennung.

Eine systematische Darstellung der statistischen Mechanik wird im nächsten Semester gegeben. In den wenigen verbleibenden Stunden behandeln wir etwas die kinetische Gastheorie. Ich beabsichtige diese einleitenden Bemerkungen mit Boltzmanns Leitspruch:

Bring vor, was wahr ist;  
schreib so, dass es klar ist  
Und verfiel's, bis es mit dir gar ist!

(Boltzmann starb 1906 freiwillig aus dem Leben.)

## Kap. I. Die Boltzmann-Gleichung

Wir betrachten im folgenden ein (klassisches) verdünntes Gas bei nicht zu hohen Temperaturen, damit innere Anregungen der Moleküle (Atome) nicht berücksichtigt werden müssen. Ausser bei elastischen Zusammenstößen bleibt die Wechselwirkungsenergie zwischen den Molekülen vernachlässigbar klein.

### 1. Zustandsbeschreibung in der kinetischen Gastheorie

Für die Beschreibung der grössenordnungsmässig  $10^{23}$  Moleküle benutzen wir natürlich statistische Begriffe. Es bezeichne  $f(\underline{x}, \underline{v}, t)$  ( $\equiv f_t(\underline{x}, \underline{v})$ ) die Verteilungsfunktion der Cartesischen Koordinaten  $\underline{x}$  und Geschwindigkeiten  $\underline{v}$  der Moleküle. Es sei also

$$\int_G f(\underline{x}, \underline{v}, t) d^3x d^3v \quad (1.1)$$

die mittlere Zahl der Moleküle zur Zeit  $t$  im Gebiet  $G$  in  $\mathbb{R}^6$  des Orts-Geschwindigkeitsraumes. Letzteren nennen wir auch den 1-Teilchen-Phasenraum oder auch (mit Boltzmann) den  $\mu$ -Raum. Die Teilchenzahl und die mittlere Teilchenzahl sind in einem nicht zu kleinen Gebiet nahezu gleich (die Schwankungen sind relativ gering).

Die gesamte Teilchenzahl  $N$  ist durch

$$N = \int_{V \times \mathbb{R}^3} f(\underline{x}, \underline{v}, t) d^3x d^3v \quad (1.2)$$

gegeben, wenn  $V$  das Gesamtvolumen bezeichnet. Die mittlere Teilchenzahldichte ist

$$n(\underline{x}, t) = \int_{\mathbb{R}^3} f(\underline{x}, \underline{v}, t) d^3v. \quad (1.3)$$

Allgemein können wir jeder Funktion  $A(\underline{x}, \underline{v})$  über dem  $\mu$ -Raum durch

$$\langle A \rangle(\underline{x}, t) = \int A(\underline{x}, \underline{v}) f(\underline{x}, \underline{v}, t) d^3v / \int f(\underline{x}, \underline{v}, t) d^3v \quad (1.4)$$

abhängige Mittelwerte (bez. der Geschwindigkeitsverteilung) zuordnen.

## 2. Die stossfreie Boltzmann-Gleichung

Es gibt Situationen, bei denen Zusammenstöße sehr selten sind. Beispiele: Kugelmäusen, verdünnte Plasmen. Diesen einfachen Fall wollen wir als Vorübung zuerst behandeln. Dabei soll noch ein äusseres Kraftfeld  $\underline{F}(\underline{x}, t)$  zugelassen werden.

Während eines kleinen Zeitintervalls  $\Delta t$  ändern sich die Phasenraumpunkte  $(\underline{x}, \underline{v})$  gemäss

$$\underline{x} \rightarrow \underline{x}' = \underline{x} + \underline{v} \Delta t, \quad \underline{v} \rightarrow \underline{v}' = \underline{v} + \frac{1}{m} \underline{F} \Delta t. \quad (2.1)$$

Ohne Stösse gilt damit bis zur 1. Ordnung in  $\Delta t$

$$f(\underline{x}, \underline{v}, t) d^3x d^3v = f(\underline{x} + \underline{v} \Delta t, \underline{v} + \frac{1}{m} \underline{F} \Delta t, t + \Delta t) d^3x' d^3v' =$$

$$= [f(x, v, t) + \Delta t \left( \frac{\partial f}{\partial t} + \underline{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \underline{x}} f + \frac{1}{m} \underline{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \underline{v}} \right)] d^3x' d^3v'. \quad (2.2)$$

Nun benutzen wir noch den Liouvilleschen Satz der Mechanik, wonach  $d^3x' d^3v' = d^3x d^3v$  ist. Damit finden wir

$$f(x, v, t) = f(x, v, t) + D_t f \cdot \Delta t, \quad (2.3)$$

wobei

$$D_t = \frac{\partial}{\partial t} + \underline{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \underline{x}} + \frac{1}{m} \underline{F} \cdot \frac{\partial}{\partial \underline{v}} \quad (2.4)$$

die sog. hydrodynamische Ableitung ist. Wir erhalten also die stationäre Boltzmann-Gleichung:

$$\boxed{D_t f = 0} \quad (2.5)$$

Wir wollen diese Ausführungen noch etwas gelebter wiederholen. Das Vektorfeld  $X$ , welches die Strömung im  $\mu$ -Phasenraum beschreibt, ist

$$X = \begin{pmatrix} \underline{v} \\ \frac{1}{m} \underline{F} \end{pmatrix}; \quad \underline{F} \text{ hängt nicht von } \underline{v} \text{ ab.} \quad (2.6)$$

$\Phi_t$  bezeichne den Fluss zu  $X$ . Für ein nichtkürzendes Gebiet  $G_t = \Phi_t(G)$  bedeutet die Erhaltung der Teilchenzahl ( $d\mu \equiv d^3x d^3v$ : Liouville-Mass)

$$0 = \frac{d}{dt} \int_{G_t} f_t d\mu = \int_{G_t} \left[ \frac{\partial f_t}{\partial t} + \operatorname{div}(f X_t) \right] d\mu. \quad (2.7)$$

Beim 2.ord. Ableitungsprozess haben wir eine bekannte Formel benutzt (siehe: V.S., Klassische Mechanik, §4.1).

Daraus folgt

$$\frac{\partial f_t}{\partial t} + \operatorname{div}(f_t X) = 0. \quad (2.8)$$

Mit der Identität

$$\operatorname{div}(fX) = \mathcal{D}_X f + f \operatorname{div} X \quad (2.9)$$

und der Inkompressibilität

$$\operatorname{div} X = \sum_i \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_i} + \frac{1}{u} \frac{\partial F_i}{\partial v_i} \right) = 0 \quad (2.10)$$

ergibt sich

$$\boxed{\frac{\partial f_t}{\partial t} + \mathcal{D}_X f_t = 0.} \quad (2.11)$$

Dies ist identisch mit der ~~äußeren~~ Boltzmann-Gl. (2.5).  
 (Falls  $X$  ein hamiltonisches Vektorfeld  $X_H$  ist, haben wir  
 $\mathcal{D}_{X_H} f_t = \{f_t, H\}$ .)

### 3. Die Vlasov-Gleichungen

Wir betrachten nun als Beispiel einen (Kugel-) Sternhaufen.  
 Dann gilt in sehr guter Näherung (2.5), wobei wir freilich  
 für  $F$  die Summe der Gravitationskräfte aller Teilchen ein-  
 sehen müssten. Diese ist aber unbekannt, solange das  
 Vielkörperproblem nicht bereits gelöst ist. Die Vlasov-  
 Näherung besteht darin, das ~~komplexen~~,  
 stark fluktuiierende Kraftfeld  $F(x,t)$  durch ein wirkliches  
 Feld zu ersetzen, welches "selbstkonsistent" wie folgt be-  
 stimmt ist:

$$\underline{F} = -\mu \underline{\nabla} \phi, \quad (3.1)$$

wobei  $\phi$  das Newtonsche Potential der mittleren Massendichte  $\mu n(x, t)$  ( $\mu =$  Masse der Sterne, alle gleich angenommen) ist. Dies bedeutet:

$$\Delta \phi = 4\pi G n, \quad (3.2)$$

$$\text{mit} \quad n(x, t) = \int f(x, v, t) d^3v. \quad (3.3)$$

Diese letzte Gl. kann man als Selbstkonsistenzbedingung ansehen.

In dieser mittleren Feldnäherung haben wir somit das geschlossene Gleichungssystem:

$$\left[ \begin{array}{l} \frac{df}{dt} + \underline{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \underline{x}} - \underline{\nabla} \phi \cdot \frac{\partial f}{\partial \underline{v}} = 0, \end{array} \right. \quad (3.4)$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta \phi(x, t) = 4\pi G \int f(x, v, t) d^3v. \end{array} \right. \quad (3.5)$$

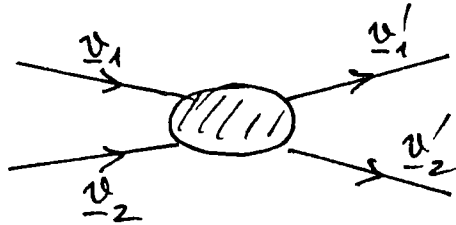
Diese Vlasov-Gleichungen sind natürlich schwierig zu lösen. Es lassen sich aber trotzdem auf analytischem Weg interessante Folgerungen ziehen (Jeans-Instabilität, Landau-Dämpfung, etc.) Wir kommen darauf in den Übungen zurück. Daneben gibt es numerische Verfahren, die es gestatten, die Entwicklung von Sternhaufen bis zu einem gewissen Grade zu verfolgen. Ich verweise dazu auf das ausgezeichnete Buch:

J. Binney & S. Tremaine, Galactic Dynamics  
(Princeton Series in Astrophysics, 1987).

## 4. Zweierstöße

Um den Einfluss der Stöße in Rechnung stellen zu können, müssen wir auf die Mechanik von Zweierstößen eingehen.

Wir betrachten zwei Atome oder Moleküle mit Massen  $m_1$  und  $m_2$ . Vor dem Stoß seien die Geschwindigkeiten  $\underline{v}_1, \underline{v}_2$ , nachher  $\underline{v}'_1, \underline{v}'_2$ .



Die Erhaltungssätze von Energie und Impuls lauten

$$m_1 \underline{v}_1 + m_2 \underline{v}_2 = m_1 \underline{v}'_1 + m_2 \underline{v}'_2, \quad (4.1)$$

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} m_1 v_1'^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2'^2.$$

Die Schwerpunktschwindigkeit

$$\underline{V} = \mu_1 \underline{v}_1 + \mu_2 \underline{v}_2, \quad \mu_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}, \quad \mu_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \quad (4.2)$$

ändert sich nach (4.1) nicht.

Wir benutzen auch die Relativgeschwindigkeiten:

$$\underline{u} = \underline{v}_2 - \underline{v}_1, \quad \underline{u}' = \underline{v}'_2 - \underline{v}'_1. \quad (4.3)$$

Aus (4.2), (4.3) folgt

$$\begin{aligned} \underline{v}_1 &= \underline{V} - \mu_2 \underline{u}, & \underline{v}_2 &= \underline{V} + \mu_1 \underline{u}, \\ \underline{v}'_1 &= \underline{V} - \mu_2 \underline{u}', & \underline{v}'_2 &= \underline{V} + \mu_1 \underline{u}'. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Setzt man dies in die z. Gl. von (4.1) ein, so folgt für die Beträge der Relativgeschw.

$$\underline{u}' = \underline{u}. \quad (4.5)$$



Für gegebene  $\underline{v}, \underline{u}$  und Richtung  $\hat{\underline{u}}'$  sind nach (4.5) und (4.4)  $\underline{u}', \underline{v}'_1, \underline{v}'_2$  festgelegt.

Wir benötigen noch gewisse Jacobi-Determinanten. Aus (4.2-4) ergibt sich

$$\begin{aligned} \underline{v}'_1 &= \mu_1 \underline{v}_1 + \mu_2 \underline{v}_2 - \mu_2 \underline{u}', \\ \underline{v}'_2 &= \mu_1 \underline{v}_1 + \mu_2 \underline{v}_2 + \mu_1 \underline{u}', \end{aligned} \quad (4.6)$$

$$\underline{u} = -\underline{v}'_1 + \underline{v}'_2$$

und entsprechend

$$\begin{aligned} \underline{v}_1 &= \mu_1 \underline{v}'_1 + \mu_2 \underline{v}'_2 - \mu_2 \underline{u}, \\ \underline{v}_2 &= \mu_1 \underline{v}'_1 + \mu_2 \underline{v}'_2 + \mu_1 \underline{u}, \\ \underline{u}' &= -\underline{v}'_1 + \underline{v}'_2. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Daraus erkennt man, dass die beiden zueinander inversen Transformationen  $(\underline{v}_1, \underline{v}_2, \underline{u}') \mapsto (\underline{v}'_1, \underline{v}'_2, \underline{u}), (\underline{v}'_1, \underline{v}'_2, \underline{u}) \mapsto (\underline{v}_1, \underline{v}_2, \underline{u}')$  dieselbe Funktionaldeterminante besitzen. Da deren Produkt ausserdem gleich 1 ist, gilt

$$\left( \frac{\partial(\underline{v}_1, \underline{v}_2, \underline{u}')}{\partial(\underline{v}'_1, \underline{v}'_2, \underline{u})} \right)^2 = 1, \quad (4.8)$$

$$\frac{\partial(\underline{v}_1, \underline{v}_2, \underline{u}')}{\partial(\underline{v}'_1, \underline{v}'_2, \underline{u})} = \frac{\partial(\underline{v}'_1, \underline{v}'_2, \underline{u})}{\partial(\underline{v}_1, \underline{v}_2, \underline{u}')}. \quad (4.9)$$

Dies impliziert

$$d^3 \underline{v}_1 d^3 \underline{v}_2 d^3 \underline{u}' = d^3 \underline{v}'_1 d^3 \underline{v}'_2 d^3 \underline{u} \quad (4.10)$$

und mit (4.5):

$$d^3v_1 d^3v_2 d^3\hat{u}' = d^3v_1' d^3v_2' d^3\hat{u}. \quad (4.11)$$

### Wirkungsquerschnitt

Wir betrachten nun den Streuvorgang bezogen auf ein Koordinatensystem, dessen Ursprung immer der Schwerpunkt des Moleküls (1) ist (kein Inertialsystem). Vor dem Stoss hat das Molekül (2) die Geschwindigkeit  $\underline{u} = \underline{v}_2 - \underline{v}_1$  und nach dem Stoss ist diese  $\underline{u}' = \underline{v}_2' - \underline{v}_1'$ . Mit  $b$  bezeichnen wir den Stossparameter (s. Fig. 1) Der Streuwinkel  $\vartheta$  ist bestimmt durch  $\cos\vartheta = \underline{\hat{u}} \cdot \underline{\hat{u}}'$ .

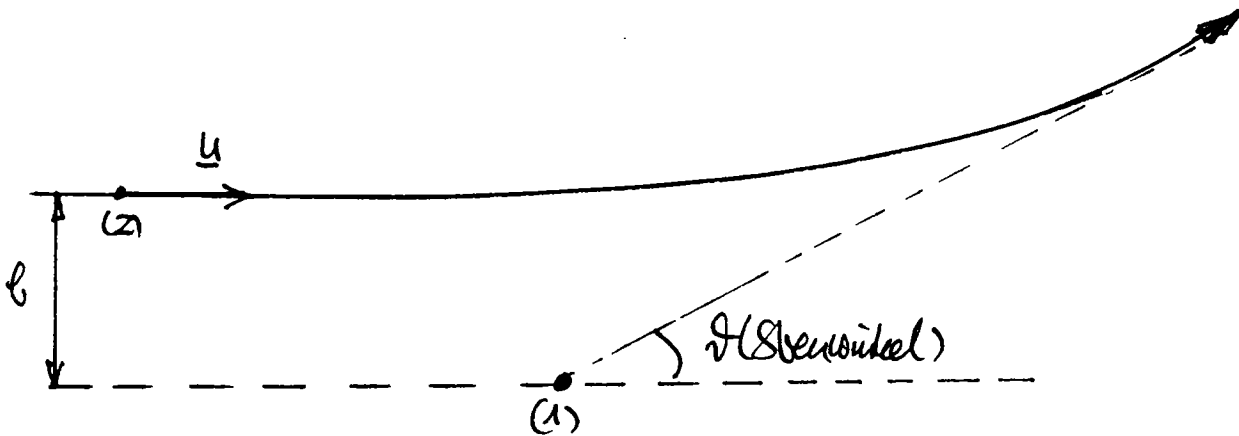


Fig. 1. Zweiteilchenstreuung

Wir betrachten nun Zentralkräfte, womit die Bahn in einer Ebene verläuft. Die Mechanik bestimmt (bei bekanntem Potential) den Streuwinkel als Funktion von  $b$  und  $u$ ,

$$\vartheta = \vartheta(b, u). \quad (4.12)$$

Der (klassische) Streuquerschnitt ist definiert durch

$$d\sigma = \frac{\text{Anzahl der pro Zeiteinheit in den Raumwinkel } d\Omega \text{ gestreuten Teilchen}}{\text{einfallende Intensität}} \quad (4.13)$$

Nun ist aber die Anzahl der Teilchen, deren Streuwinkel zwischen

$\mathcal{D}$  und  $\mathcal{D} + d\mathcal{D}$  liegt, gleich der Anzahl der einfallenden Teilchen mit einem Stossparameter zwischen den entsprechenden Werten  $b$  und  $b + db$ , d.h. gleich  $2\pi b |db| I$ ,  $I =$  einfallende Intensität. Es ist also

$$d\sigma = 2\pi b |db| = 2\pi b \left| \frac{\partial b}{\partial \mathcal{D}} \right| d\mathcal{D} = b \left| \frac{\partial b}{\partial \mathcal{D}} \right| \frac{1}{\sin \mathcal{D}} d\Omega,$$

d.h.

$$\left| \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{b}{\sin \mathcal{D}} \left| \frac{\partial b}{\partial \mathcal{D}} \right| \right. \quad (4.14)$$

Die Berechnung von (4.12) für ein zentral-symmetrischen 2-Teilchenpotentials und damit des differentiellen Wirkungsquerschnitt (4.14) geben wir an späterer Stelle (siehe III. 5).

### 5. Naive Herleitung der Boltzmann-Gleichung

Mit Berücksichtigung von Stößen werden wir an Stelle von (2.5) eine Gleichung der Form

$$\partial_t f = J[f] \quad (5.1)$$

erhalten, wobei  $J[f]$  auf den Stößen beruht. Zur Bestimmung von  $J[f]$  betrachten wir ein kleines Volumenelement  $G_t \subset \mathbb{R}^6$  zu Zeit  $t$  und dessen Bild unter dem stoßfreien Fluss zu Zeit  $t + \Delta t$ :



Dabei ist die Zeitspanne  $\Delta t$  so gewählt, dass sie einerseits gross ist gegen die Stossdauer  $\tau_s$ , aber andererseits klein ist

gegen die "mittlere Stoßzeit" (= mittlerer Zeit zwischen zwei Zusammenstößen). Dies ist möglich bei hinreichender Verdünnung des Gases. Bei dieser Wahl werden die meisten Stöße, die innerhalb des Zeitintervalls  $\Delta t$  beginnen auch innerhalb dieses Intervalls enden. Ferner ist der in  $\Delta t$  zurückgelegte Weg meistens klein gegen die mittlere freie Weglänge. Im allgemeinen wird daher innerhalb  $\Delta t$  ein bestimmtes Molekül höchstens einmal mit einem anderen zusammenstoßen.

Die Zusammenstöße bewirken, dass nicht mehr alle Teilchen in  $G_t$  nach  $G_{t+\Delta t}$  gelangen. Einzelne Moleküle werden durch Stöße zu Zeit  $t+\Delta t$  außerhalb  $G_{t+\Delta t}$  sein. Dafür werden andere Teilchen, die vorher nicht in  $G_t$  waren, in  $G_{t+\Delta t}$  hineingestrent. Dies soll der Stoßterm in (5.1) beschreiben. Er hat also zwei Anteile,

$$J[f] = J^+[f] - J^-[f], \quad (5.2)$$

welche die beschriebenen Gewinne und Verluste beschreiben sollen. Dabei ist  $J^-[f] d^3x d^3v$  die Zahl der Stöße zwischen  $t$  und  $t+\Delta t$ , bei denen sich eines der Teilchen vor dem Stoß in  $d^3x d^3v$  um  $(x, v)$  befindet. Entsprechend ist  $J^+[f] d^3x d^3v$  die Zahl der Stöße im gleichen Zeitintervall, bei denen sich eines der beiden stoßenden Teilchen nach dem Stoß um  $d^3x d^3v$  um  $(x, v)$  befindet. Verallgemeinert man die Bilanzbeobachtung in Abschnitt 2, so erhält man sofort Gl. (5.1).

A. Explizite Form von  $J[f]$

Zur Berechnung der obigen Stosszahlen gehen wir ein Molekül (1) heraus und betrachten den "Stosszylinder" mit Stossparameter zwischen  $b$  und  $b+db$  (s. Fig. 2). Seine Höhe ist  $u \Delta t$

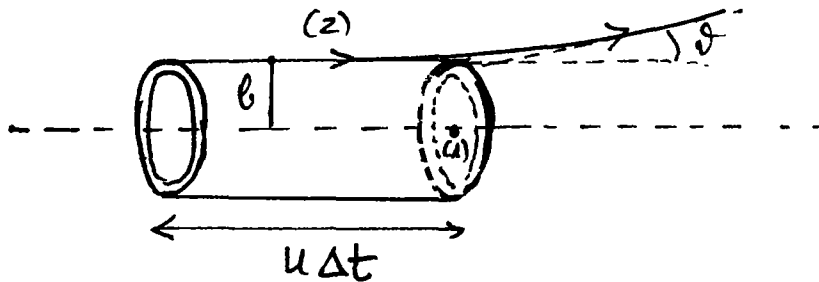


Fig. 2. Stosszylinder zu einem Teilchen

und somit das Volumen  $= u \Delta t \cdot \pi b db$ . Die mittlere Zahl der Moleküle (2) in diesem Stosszylinder und im Geschwindigkeitsbereich  $d^3v_2$  um  $v_2$  beträgt also  $f(x, v_2, t) u \pi b db d^3v_2 \Delta t$ .

Für alle  $f(x, v_1, t) d^3x d^3v_1$  Moleküle (1), die sich innerhalb  $d^3v_1$  um  $v_1$  und  $d^3x$  um  $x$  befinden, können wir uns einen Stosszylinder für die Moleküle (2) vorstellen. Bei genügend kleinen Zylinderhöhen findet für hinreichend verdünnte Gase keine Überlappung der Zylinder statt. Dann ist die mittlere Stosszahl in  $d^3x$  um  $x$  während der Zeit  $\Delta t$  zwischen den Molekülen (1) und (2), die im Geschwindigkeitsbereich  $d^3v_1 d^3v_2$  um  $(v_1, v_2)$  liegen und im Stossintervall  $(b, b+db)$  sind gleich

$$f(x, v_1, t) f(x, v_2, t) u \pi b db d^3v_1 d^3v_2 d^3x \Delta t. \quad (5.3)$$

(In diesem Produktansatz haben wir Korrekturen vernachlässigt.)

Jeder Stoss eines Teilchens, das sich im Bereich  $d^3v_1 d^3x$  um  $(v_1, x)$  befindet, verlässt diesen Bereich und liefert also einen Beitrag zu  $J$ . Nach (5.3) ist die Anzahl der Moleküle (1),

die durch Stöße mit (z) im Zeitintervall  $\Delta t$  das Phasengebiet  $\vec{d}\underline{v}_1, \vec{d}\underline{x}$  um  $(\underline{v}_1, \underline{x})$  verlassen

$$J^- \vec{d}\underline{x} \vec{d}\underline{v}_1 \Delta t = \int f(\underline{x}, \underline{v}_1, t) f(\underline{x}, \underline{v}_2, t) u \text{ zur db } \vec{d}\underline{v}_2 \vec{d}\underline{x} \Delta t,$$
 wobei  $\text{zur db}$  über  $\text{db } \vec{d}\underline{v}_2$  zu integrieren ist. Damit haben wir

$$J^- [f] = \int f(\underline{x}, \underline{v}_1, t) f(\underline{x}, \underline{v}_2, t) u \text{ zur db } \vec{d}\underline{v}_2 \quad (5.4)$$

oder mit (4.14)

$$J^- [f] = \int f(\underline{x}, \underline{v}_1, t) f(\underline{x}, \underline{v}_2, t) u \frac{d\Omega}{d\Omega} \vec{d}\underline{v}'_1 \vec{d}\underline{v}'_2. \quad (5.5)$$

### B. Berechnung von $J^+ [f]$

Zur Bestimmung von  $J^+$  müssen wir die Stöße zählen, bei denen (1) nach dem Stoß in  $\vec{d}\underline{v}_1, \vec{d}\underline{x}$  um  $(\underline{v}_1, \underline{x})$  liegt. Dies sind gerade die inversen Stöße  $(\underline{v}'_1, \underline{v}'_2) \mapsto (\underline{v}_1, \underline{v}_2)$ , welche durch räumliche und zeitliche Spiegelung  $(\underline{x}, t) \mapsto (-\underline{x}, t)$  aus den direkten Stößen  $(\underline{v}_1, \underline{v}_2) \mapsto (\underline{v}'_1, \underline{v}'_2)$  entstehen. Deshalb sind die Wirkungsquerschnitte für beide Prozesse gleich. Da überdies  $u' = u$  ist, können wir  $J^+$  von (5.5) ablesen:

$$J^+ \vec{d}\underline{v}_1 = \int f(\underline{x}, \underline{v}'_1, t) f(\underline{x}, \underline{v}'_2, t) (u \frac{d\Omega}{d\Omega}) \vec{d}\underline{v}'_1 \vec{d}\underline{v}'_2.$$

Mit (4.11) gibt dies

$$J^+ [f] = \int f(\underline{x}, \underline{v}'_1, t) f(\underline{x}, \underline{v}'_2, t) u \frac{d\Omega}{d\Omega} \vec{d}\underline{v}'_1 \vec{d}\underline{v}'_2. \quad (5.6)$$

Damit haben wir unser Ziel erreicht. Es ist üblich, die folgenden Abkürzungen einzuführen:

$$\begin{aligned}
 f_1 &:= f(\underline{x}, \underline{v}_1, t), \quad f_2 = f(\underline{x}, \underline{v}_2, t), \\
 f_1' &:= f(\underline{x}, \underline{v}_1', t), \quad f_2' = f(\underline{x}, \underline{v}_2', t),
 \end{aligned}
 \tag{5.7}$$

mit denen die Boltzmannsche Gleichung (5.1) relativ kompakt geschrieben werden kann:

$$\mathcal{D}_t f(\underline{x}, \underline{v}_1, t) = \int (f_1' f_2' - f_1 f_2) u \frac{d\Omega}{dQ} d\underline{u}' d\underline{v}_2'. \tag{5.8}$$

(Boltzmann, 1872)

Dies ist eine nichtlineare Differenzial-Integro-Gleichung. Sie ist der Ausgangspunkt von vielen Untersuchungen, insbesondere für die Transporterscheinungen von Gasen, auf die wir weiter unten eingehen werden.

Bei der Begründung von  $\mathcal{D}[f]$  wurden eine Reihe von Annahmen gemacht, welche vor allem statistischer Natur sind (Vernachlässigung von Korrelationen, etc.). Diese subsummiert man unter dem Schlagwort "Boltzmannscher Stosszahlansatz" oder Annahme des molekularen Chaos (zu allen Zeiten).

\*

\*

\*

## 6. Das Boltzmannsche H-Theorem

Wir kommen nun zu einer besonders zentralen Konsequenz der Boltzmann-Gleichung.

Um diese formulieren zu können, ordnen wir jeder Verteilungsfunktion  $f(\underline{x}, \underline{v})$  auf dem  $\mu$ -Raum die "Entropie" ("Information")

$$H(f) = \int_{V \times \mathbb{R}^3} f(\underline{x}, \underline{v}) \log f(\underline{x}, \underline{v}) \, d\underline{x} d\underline{v} \quad (6.1)$$

zu. Ist  $f_t$  eine Lösung der Boltzmann-Gleichung, so ist  $H(f_t)$  nicht zunehmend. Genauer gilt das

H-Theorem (Boltzmann): Ist  $f_t(\underline{x}, \underline{v})$  eine Lösung der Boltzmann-Gleichung (5.8), so gilt

$$\frac{d}{dt} H(f_t) \leq 0. \quad (6.2)$$

Das Gleichheitszeichen gilt dabei genau dann, wenn  $f$  eine ~~stationäre~~ lokale Maxwell-Verteilung ist, d.h.

$$\text{für } f(\underline{x}, \underline{v}) = g(\underline{x}) e^{-\beta(\underline{v} - \underline{v}_0)^2}, \quad (6.3)$$

wobei  $\beta$  und  $\underline{v}_0$  von  $\underline{x}$ , aber nicht von  $\underline{v}$  abhängen können.

Beweis. Aufgrund der Normierungsbedingung für  $f$

$$\text{gilt } \int_{V \times \mathbb{R}^3} \frac{\partial}{\partial t} f_t \, d\underline{x} d\underline{v} = 0.$$

Deshalb gilt zunächst



$$\frac{d}{dt} H(f_t) = \int_{V \times \mathbb{R}^3} \frac{\partial f}{\partial t} \log f \, d\underline{x} \, d\underline{v}. \quad (6.4)$$

Nun benutzen wir für  $\partial f / \partial t$  die Boltzmann-Gleichung, wobei

$$\frac{d}{dt} H(f_t) = \int \log f \left[ -\underline{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \underline{x}} - \frac{1}{m} \underline{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \underline{v}} + J[f] \right] d\underline{x} \, d\underline{v}.$$

Mit Hilfe von partiellen Integrationen sieht man, dass die beiden ersten Terme verschwinden. Für den zweiten Term ist dies offensichtlich, da  $\underline{F}$  nur von  $\underline{x}$  abhängt und  $f$  im Unendlichen des Geschwindigkeitsraumes hinreichend rasch verschwindet. Damit haben wir nämlich

$$- \int_{\mathbb{R}^3} \log f \, \underline{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \underline{v}} \, d\underline{v} = + \underline{F} \cdot \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\partial}{\partial \underline{v}} (f - f \log f) \, d\underline{v} = 0.$$

Im ersten Term ergeben sich zunächst Randbeiträge von  $V$ :

$$\begin{aligned} \int_{V \times \mathbb{R}^3} \underline{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \underline{x}} \log f \, d\underline{x} \, d\underline{v} &= \int_{\mathbb{R}^3} d\underline{v} \, \underline{v} \cdot \int_V d\underline{x} \frac{\partial}{\partial \underline{x}} [f \log f - f] \\ &= \int_{\mathbb{R}^3} d\underline{v} \int_{\partial V} d\Sigma(\underline{x}) \, \underline{v} \cdot \underline{n} [f \log f - f]. \end{aligned}$$

Dabei bezeichnet  $d\Sigma$  das Oberflächenelement von  $\partial V$  und  $\underline{n}$  die äussere Normale.

Für einen Torus (periodische Randbedingungen) wäre  $\partial V$  leer. Bei einem gewöhnlichen Gebiet  $V$  mit glattem Rand  $\partial V$  müssen die Bewegungsgleichungen durch die Forderung von elastischer Reflexion an den Wänden ergänzt

werden. Dies bedeutet, dass am Rand  $\partial V$   $(\underline{x}, \underline{v})$  und  $(\underline{x}, \underline{v}')$  als zwei verschiedene Darstellungen dasselben Phasentraumpunktes betrachtet werden müssen, falls sich die beiden Geschwindigkeitsvektoren  $\underline{v}, \underline{v}'$  nur hinsichtlich des Vorzeichens ihrer Normalkomponenten unterscheiden. Deshalb ist  $f(\underline{x}, \underline{v}) = f(\underline{x}, \underline{v}')$  und

$$\int_{\partial V} [f \log f - f] \underline{n} \cdot \underline{v} d\Sigma = 0,$$

da der Beitrag des Integrals für irgend ein  $\underline{v}$  mit  $\underline{n} \cdot \underline{v} > 0$  durch den Beitrag des entsprechenden  $\underline{v}'$  kompensiert wird.

Damit haben wir

$$\frac{d}{dt} H(f_t) = \int_{V \in \mathbb{R}^3} u \frac{d\Sigma}{d\Omega} (f_1' f_2' - f_1 f_2) \overset{\log f_1}{\log f_2} dx dv_1^3 dv_2^3 d\underline{v}'^2. \quad (6.5)$$

Dieses Integral ist invariant gegen Vertauschung von  $\underline{v}_1$  und  $\underline{v}_2$ . Weil sich dabei die Reaktionsrate  $u d\Sigma/d\Omega$  nicht ändert, gilt auch

$$\frac{d}{dt} H(f_t) = \frac{1}{2} \int u \frac{d\Sigma}{d\Omega} (f_1' f_2' - f_1 f_2) \log(f_1 f_2) d\underline{v}'^2 dv_1^3 dv_2^3 dx.$$

Da es zu jedem Stoß den inversen Stoß mit gleichem Wirkungsquerschnitt gibt, haben wir auch

$$\frac{dH(f_t)}{dt} = \frac{1}{2} \int u' \frac{d\Sigma}{d\Omega} (f_1 f_2 - f_1' f_2') \log(f_1' f_2') d\underline{v}^2 dv_1^3 dv_2^3 dx.$$

Die halbe Summe ergibt mit  $u' = u$  und (4.11) die

erhaltende Formel

$$\left\| \frac{d}{dt} H(f_t) = \frac{1}{4} \int u \frac{ds}{ds} (f_1' f_2' - f_1 f_2) [\log(f_1 f_2) - \log(f_1' f_2')] du \right. \\ \left. (du = d^2 \underline{u}' d^3 \underline{v}_1 d^3 \underline{v}_2 d^3 \underline{x}). \right. \quad (6.6)$$

Darin ist der Integrand  $\leq 0$ , da für zwei Zahlen  $x, y > 0$  die Ungleichung  $(y-x)(\log x - \log y) \leq 0$  ( $= 0 \Leftrightarrow x=y$ ) gilt.\*) Damit ist die Ungleichung (6.2) gezeigt. Ferner sehen wir, dass das Gleichheitszeichen genau dann gilt, wenn

$$f_1' f_2' = f_1 f_2 \quad (\text{fast überall}). \quad (6.7)$$

Diesen Fall müssen wir nun näher analysieren.

Wir schreiben (6.7) auf  $g := \log f$  um:

$$g(\underline{v}_1') + g(\underline{v}_2') = g(\underline{v}_1) + g(\underline{v}_2). \quad (6.8)$$

(Da die  $\underline{x}$ -Abhängigkeit im folgenden nicht eingehen wird, unterdrücken wir dieses Argument.) Die Funktion  $g$  ist somit eine additive Stossinvariante. Da die Argumente in (6.8) die Erhaltungssätze

$$\underline{v}_1 + \underline{v}_2 = \underline{v}_1' + \underline{v}_2',$$

$$\underline{v}_1^2 + \underline{v}_2^2 = \underline{v}_1'^2 + \underline{v}_2'^2$$

erfüllen, können wir (6.8) auch so schreiben:

\* Diese Behauptung ist äquivalent zu  $(x-1)\log x \geq 0$  für  $x > 0$  ( $= 0 \Leftrightarrow x=1$ ), was man unmittelbar einseht.

$$g(\underline{v}_1 + \delta \underline{v}) + g(\underline{v}_2 - \delta \underline{v}) = g(\underline{v}_1) + g(\underline{v}_2),$$

mit der Nebenbedingung

$$(\underline{v}_1 + \delta \underline{v})^2 + (\underline{v}_2 - \delta \underline{v})^2 = \underline{v}_1^2 + \underline{v}_2^2.$$

Für ein unendlich kleines  $\delta \underline{v}$  reduziert sich dies auf

$$\delta \underline{v} \cdot \nabla g(\underline{v}_1) = \delta \underline{v} \cdot \nabla g(\underline{v}_2),$$

falls

$$\delta \underline{v} \cdot \underline{v}_1 = \delta \underline{v} \cdot \underline{v}_2.$$

In Worten besagt dies, dass  $\delta \underline{v} \cdot \nabla g(\underline{v})$  ungeändert bleibt, wenn  $\underline{v}$  sich senkrecht zu  $\delta \underline{v}$  ändert. Somit haben wir

$$\frac{\partial^2 g}{\partial v_i \partial v_j} \delta v_i \delta v_j' = 0 \quad \text{für } \delta \underline{v} \cdot \delta \underline{v}' = 0. \quad (6.9)$$

Dies können wir so ausdrücken: Die Hessesche von  $g$  ist eine symmetrische Bilinearform, welche auf Paaren von Vektoren die zueinander orthogonal sind verschwindet. Indem man etwa die Hessesche auf Normalform bringt, sieht man leicht, dass diese proportional zur metrischen Bilinearform sein muss:

$$\frac{\partial^2 g}{\partial v_i \partial v_j} = \phi(v) \delta_{ij}. \quad (6.10)$$

Also hängt  $\partial g / \partial v_i$  nur von  $v_i$  (undit von  $v_j, j \neq i$ ) ab.

Schreiben wir

$$\frac{\partial g}{\partial v_i} = h_i(v_i) \quad , \quad i=1,2,3,$$

so schließen wir auf

$$h_i'(v_i) = h_j'(v_j) \quad \text{für } i \neq j.$$

Da die beiden Seiten Funktionen von verschiedenen Variablen sind, müssen alle  $h_i$  gleich einer festen "Konstante" sein. (Diese ist i.a. eine Funktion von  $\underline{x}$ .) Also ist

$$\frac{\partial g}{\partial v_i} = 2\beta v_i + \gamma_i \quad (\beta, \gamma_i \text{ "Konstante"})$$

und somit

$$g(\underline{v}) = \beta \underline{v}^2 + \gamma \cdot \underline{v} + \alpha$$

mit "Konstanten"  $\alpha, \beta, \gamma$ . Damit ist das H-Theorem vollständig bewiesen.

Beweis wie das H-Theorem diskutieren, wollen wir noch eine Ergänzung anbringen, welche für die Transporttheorie wichtig sein wird. Es sei  $\chi(\underline{x}, \underline{v})$  eine additive Stossinvariante, z.B.  $\chi = \underline{v}^2$ . Dann gilt

$$\int_{\mathbb{R}^3} \chi \mathcal{J}[f] d^3v = 0. \quad (6.11)$$

Beweis: Die linke Seite lautet explizit

$$\int u \frac{d\sigma}{d\Omega} \chi_1 (f_1' f_2' - f_1 f_2) d^3u' d^3v_1 d^3v_2.$$

Diesen Ausdruck formen wir ähnlich um wie (6.5) weiter oben und finden anstelle von (6.6)

$$\begin{aligned} \int \chi \mathcal{J}[f] d^3v &= \frac{1}{4} \int u \frac{d\sigma}{d\Omega} (f_1' f_2' - f_1 f_2) \underbrace{(\chi_1 + \chi_2 - \chi_1' - \chi_2')}_0 d\dots \\ &= 0. \end{aligned}$$

Mit der Boltzmann-Gl. schließen wir aus (6.11), dass

$$\int \chi(\underline{x}, \underline{v}) \partial_t f(\underline{x}, \underline{v}, t) d^3v = 0 \quad (6.12)$$

für jede additive ~~Stoss~~invariante. Für

$$\chi = \begin{cases} m \\ m v_i \\ \frac{1}{2} m |\underline{v} - \langle \underline{v} \rangle|^2 \end{cases}$$

erhält man die Erhaltungssätze für Masse, Impuls und Energie. Wir werden diese später ausschreiben. Für den Moment benötige ich lediglich die Folgerung, dass das Moment  $\int \underline{v}^2 f d^3x d^3v$  zeitlich konstant ist falls  $\underline{F} = 0$ . Dies folgt sofort aus (6.12) nach Integration über  $\underline{x}$ .

### Untere Schranke für $H(f)$

Da  $H(f_t)$  wach zunimmt, ist es noch interessant zu wissen, ob dieses Funktional nach unten beschränkt ist. Wir zeigen folgendes: Sei

$$f^0 = c_1 e^{-c_2 \underline{v}^2}, \quad (6.13)$$

wobei  $c_1, c_2$  so gewählt sind, dass

$$\int f^0 d^3x d^3v = N, \quad \int \underline{v}^2 f^0 d^3x d^3v = \int \underline{v}^2 f d^3x d^3v.$$

Nach dem oben ausgeführten ist das letzte Integral  $t$ -unabhängig (für  $\underline{F} = 0$ , was wir voraussetzen wollen). Damit gilt auch ( $d\mu \equiv d^3x d^3v$ )

$$\int f \log f^0 d\mu = \int f^0 \log f^0 d\mu, \quad \int f d\mu = \int f^0 d\mu. \quad (6.14)$$

Jetzt können wir folgende Aussagen abschätzen. Zunächst ist

$$\begin{aligned} H(f) - H(f_0) &= \int [f(\log f - \log f_0)] d\mu \\ &= \int [f(\log f - \log f_0) - f + f_0] d\mu \\ &= \int L(f, f_0) d\mu, \end{aligned} \quad (6.15)$$

wobei

$$L(y, x) = y(\log y - \log x) - (y - x). \quad (6.16)$$

Als Übungsaufgabe zeige man, dass

$$L(y, x) \geq 0 \quad (= 0 \iff y = x). \quad (6.17)$$

Also gilt

$$\left\{ \begin{array}{l} H(f_t) \geq H(f_0) \text{ für alle } t \\ (= \iff \text{ für } f = f_0). \end{array} \right. \quad (6.18)$$

Man erwartet also, dass sich  $f$  im Laufe der Zeit einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung (6.13) nähert. Für eine solche ist die mittlere kinetische Energie

$$E = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \text{ gleich } \frac{3}{4} m / c_2, \text{ also}$$

$$c_1 = n \left( \frac{3m}{4\pi E} \right)^{3/2}. \quad (6.19)$$

Für den Druck finden wir

$$P = \int_{v_x > 0} 2m v_x v_x f_0(v) d^3v = \frac{2}{3} n E. \quad (6.20)$$

Wir definieren die Temperatur  $T$  durch die ideale Zu-

Zustandsgleichung

$$P = nkT, \quad k = \text{Boltzmann-Konstante.} \quad (6.21)$$

Dann gilt

$$\underline{\underline{\epsilon = \frac{3}{2} kT}} \quad (6.22)$$

und

$$\underline{\underline{f^0 = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT}}} \quad (6.23)$$

Übung: Zeige, dass für  $\underline{F} = -\underline{\nabla}\phi(\underline{x})$  die Verteilungsfunktion

$$f(\underline{x}, \underline{v}) = f_0(\underline{v}) e^{-\phi(\underline{x})/kT} \quad (6.24)$$

die Boltzmann-Gl. erfüllt.

Nun ist es aber höchste Zeit, dass wir auf die prinzipiellen Fragen zur Irreversibilität eingehen. Im Hinblick auf Kap. II wollen wir aber <sup>nach</sup> den Erhaltungssatz (6.12) für eine additive Stossinvariante  $\chi(\underline{x}, \underline{v})$  noch ausarbeiten. Nach partiellen Integrationen lautet dieser explizite

$$\begin{aligned} & \partial_t \int \chi f d^3v + \underline{\nabla}_{\underline{x}} \cdot \int \chi \underline{v} f d^3v + \frac{1}{m} \int \underline{\nabla}_{\underline{v}} \cdot (\chi \underline{F} f) d^3v \\ & - \int \underline{v} \cdot \underline{\nabla}_{\underline{x}} \chi f d^3v - \frac{1}{m} \int \underline{F} \cdot \underline{\nabla}_{\underline{v}} \chi f d^3v - \frac{1}{m} \int \chi \underbrace{(\underline{\nabla}_{\underline{v}} \cdot \underline{F})}_0 f d^3v = 0 \end{aligned}$$

oder

$$\left[ \partial_t (n \langle \chi \rangle) + \underline{\nabla}_{\underline{x}} \cdot (n \langle \underline{v} \chi \rangle) - n \langle \underline{v} \cdot \underline{\nabla}_{\underline{x}} \chi \rangle - \frac{n}{m} \langle \underline{F} \cdot \underline{\nabla}_{\underline{v}} \chi \rangle \right] = 0 \quad (6.25)$$

Darauf werden wir in Kap. II zurückkommen (siehe § II.5).



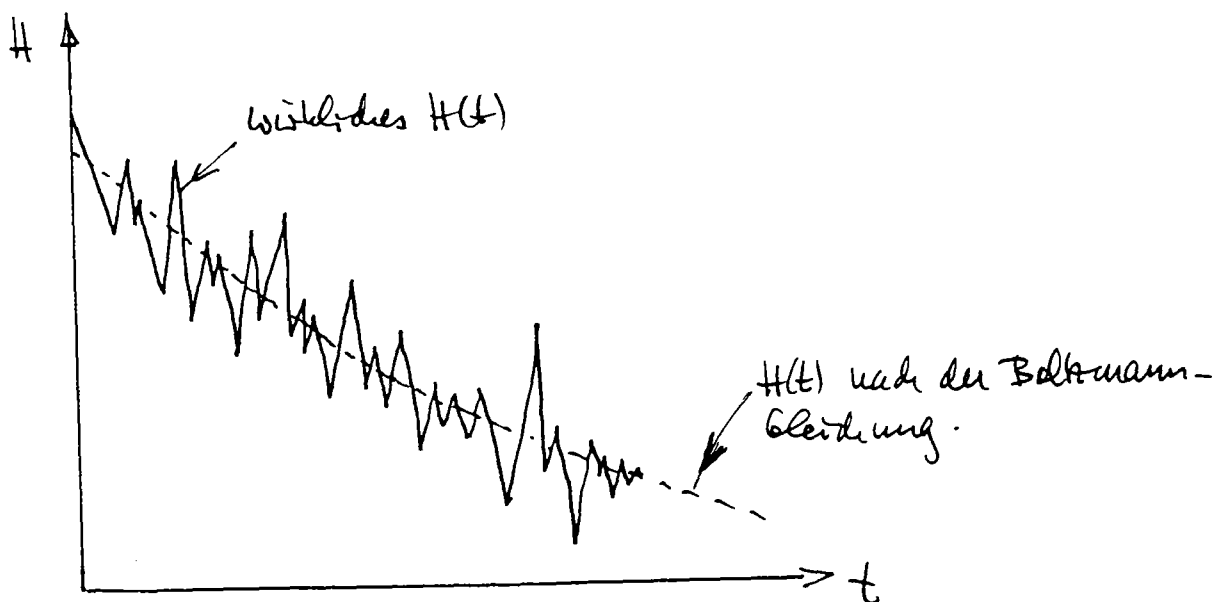
## Diskussion des H-Theorems (Vorbemerkungen)

Da  $H(t)$  eine untere Schranke hat und nach dem H-Theorem  $dH/dt \leq 0$  (= für Maxwell-Boltzmann-Verteilung), ist es plausibel, dass  $\lim_{t \rightarrow \infty} f_t$  existiert und gleich  $f^0$  ist.

Deshalb sollte jede Lösung der Boltzmann-Gleichung gegen die Maxwell-Verteilung konvergieren (für  $t \rightarrow \infty$ ).

Die Reversibilität der molekularen Dynamik ist also verloren gegangen. Die Irreversibilität muss durch die Annahme des molekularen Chaos in Gl. (5.3) eingeführt worden sein (Vernachlässigung von Korrelationen, etc.).

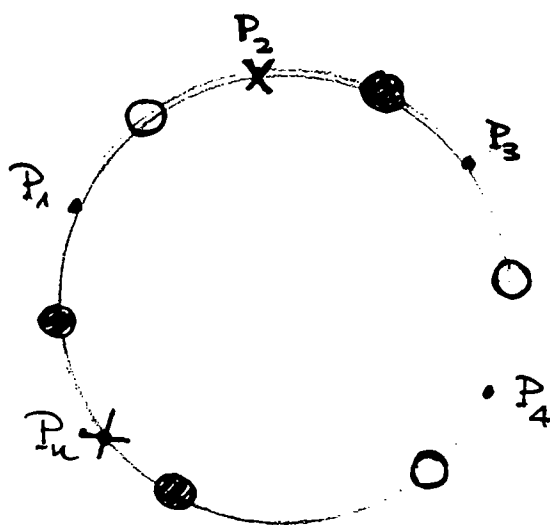
Wir erwarten aber, dass die Boltzmann-Gleichung das Verhalten von  $H(t)$  in einem gewissen Sinne "im Mittel" richtig beschreibt, was durch die folgende Fig. angedeutet wird.



Um den Sinn dieser Aussage zu verstehen, studieren wir im nächsten Abschnitt ein einfaches Modell.

## 7. Das Ringmodell von Kac und der Stosszahlansatz

An diesem Modell wollen wir den Ursprung der Irreversibilität näher diskutieren. Wir beobachten einen Ring von  $n$  gleichentfernten Punkten  $P_1, \dots, P_n$ , von denen  $m$  (durch ein Kreuz) markiert sind (vgl. Fig.). Zwischen zwei aufeinanderfolgenden Punkten be-



$n$  Punkte, davon  
 $m$  markiert

findet sich eine Kugel, welche entweder schwarz oder weiss ist. Pro Zeiteinheit bewegen wir jede Kugel im Uhrzeigersinn in die Position der nächsten. Dabei wechselt eine Kugel ihre Farbe genau dann, wenn sie durch einen markierten Punkt bewegt wird. (Kreuz soll man als "Stoßzahlen" interpretieren)

Nun kann man folgende Frage stellen: Zur Zeit  $t=0$  sei eine Anfangsverteilung von weissen und schwarzen Kugeln gegeben. Welches ist dann die Verteilung zur Zeit  $t$ ? In diesem Modell entspricht dem "Gleichgewicht" dieselbe Anzahl von weissen und schwarzen Kugeln.

Diesem Zustand sollte sich das System auf Grund von "Stößen" (Wechsel der Farbe) nähern.

Wir wollen nun diese Fragen näher untersuchen. Es sei

$N_w(t)$  die Zahl der weissen und  $N_s(t)$  die Zahl der schwarzen Kugeln zu Zeit  $t$ . Ferner bezeichne  $n_w(t)$ , bzw.  $n_s(t)$  die Zahl der weissen (schwarzen) Kugeln, welche zu Zeit  $t$  einen markierten Punkt vor sich haben. Die Dynamik des Modells impliziert die Gleichungen

$$\begin{aligned} N_w(t+1) &= N_w(t) + n_s(t) - n_w(t), \\ N_s(t+1) &= N_s(t) + n_w(t) - n_s(t). \end{aligned} \tag{7.1}$$

Ferner haben wir die Erhaltungssätze

$$\begin{aligned} N_w(t) + N_s(t) &= n, \\ n_w(t) + n_s(t) &= m \quad \text{für alle } t, \end{aligned} \tag{7.2}$$

Diese Gleichungen genügen natürlich noch nicht, um  $N_w(t)$  und  $N_s(t)$  zu bestimmen.

### Stosszahlansatz

Bevor wir die mikroskopische Dynamik untersuchen, argumentieren wir zuerst statisch, ganz im Sinne des Boltzmann'schen Stosszahlansatzes. Wir machen die Annahme, dass statistisch gesehen die Farbe einer Kugel nicht mit der Eigenschaften korreliert ist, einen markierten Punkt vor sich zu haben. Mit anderen Worten, wir postulieren dass  $n_w(t)$  proportional zu  $N_w(t)$  und  $n_s(t)$  proportional zu  $N_s(t)$  sind. Im Einklang mit den Erhaltungssätzen (7.2) bedeutet dies

$$n_w(t) = \frac{m}{n} N_w(t), \quad n_s(t) = \frac{m}{n} N_s(t). \tag{7.3}$$

Setzen wir das in (7.1) ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned} N_s(t) - N_w(t) &= (1-2\mu) [N_s(t-1) - N_w(t-1)] \\ &= (1-2\mu)^t [N_s(0) - N_w(0)], \quad \mu = \frac{\mu}{n}. \end{aligned} \quad (7.4)$$

Ist folgendes sei  $2\mu < 1$ . Dann folgt aus (7.4), dass das Gleichgewicht ( $N_s = N_w$ ) monoton in der Zeit angestrebt wird.

Diese Schlussfolgerung kann natürlich nicht stimmen, da das Modell reversibel und periodisch ist. Wenn also nach der Zeit  $t$  die Kugeln im Gegenurszweigsinn bewegt werden, so kehren sie nach der Zeit  $t$  wieder in ihre Ausgangssituation zurück, im Widerspruch zu (7.4).

Wir zeigen nun, dass (7.4) das Verhalten richtig beschreibt, wenn die markierten Punkte stochastisch verteilt sind und wir den Grenzübergang  $n, \mu \rightarrow \infty$ ,  $\frac{\mu}{n} = \mu$  fest, durchführen.



Dazu müssen wir nun die (mikroskopische) Dynamik integrieren. Die vorgegebene Anordnung der Grenzen beschreiben wir durch die Vorzeichenbelegung  $\{\varepsilon_j\}$  der  $n$  Punkte  $P_j$ . Dabei sei

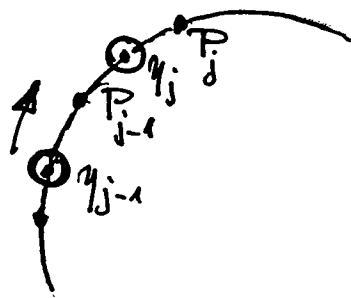
$$\varepsilon_j = \begin{cases} +1 & \text{keine Reflektion bei } P_j \\ -1 & \text{sonst,} \end{cases} \quad (7.5)$$

Die Zustände der Kugeln beschreiben wir ebenfalls durch eine Vorzeichenbelegung  $\{\eta_j\}_{j=1, \dots, n}$  der Zielpunkte, wobei

$$\eta_j(t) = \begin{cases} +1 & \text{Kugel zwischen } P_{j-1} \text{ und } P_j \text{ zu Zeit } t \text{ ist } \underline{\text{schwarz}}, \\ -1 & \text{" " " " " " } \underline{\text{weiss}}. \end{cases} \quad (7.6)$$

Die (mikroskopischen) dynamischen Gleichungen lauten

$$\boxed{\eta_j(t+1) = \varepsilon_{j-1} \eta_{j-1}(t)}. \quad (7.7)$$



Diese lassen sich unmittelbar integrieren. Durch Iteration erhalten wir

$$\eta_j(t) = \varepsilon_{j-1} \varepsilon_{j-2} \dots \varepsilon_{j-t} \eta_{j-t}(0). \quad (7.8)$$

(Die Indizes sind natürlich immer modulo  $n$  zu nehmen.)

Wir interessieren uns für die "makroskopischen Observablen"

$$\begin{aligned} N_w(t) &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n (1 - \eta_j(t)), \\ N_s(t) &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n (1 + \eta_j(t)). \end{aligned} \quad (7.9)$$

Insbesondere würden wir wissen, wie sich die Differenz

$$N_S(t) - N_W(t) = \sum_{j=1}^n \eta_j(t) \\ = \sum_j \varepsilon_{j-1} \varepsilon_{j-2} \dots \varepsilon_{j-t} \eta_{j-t}(0) \quad (7.10)$$

bei vorgegebenen Anfangsbedingungen entwickelt.

Dafür könnte man induktive Computereperimente durchführen (s. Übungen). Um analytisch weiterzukommen, nehmen wir an, die Markierungen (Steuerzeichen) seien probabilistisch verteilt. Die  $\varepsilon_j$  sind dann Zufallsvariablen. Mittelwerte bezeichnen wir mit  $\langle \dots \rangle$ . Nehmen wir an, dass Erwartungswerte von  $t$  aufeinanderfolgenden Faktoren  $\varepsilon_k$  voneinander unabhängig sind,

$$\langle \varepsilon_{k_1} \dots \varepsilon_{k_t} \rangle = \langle \varepsilon_{k_1+j} \dots \varepsilon_{k_t+j} \rangle, \quad (7.11)$$

so folgt aus (3.10)

$$\langle N_S(t) - N_W(t) \rangle = \langle \varepsilon_t \varepsilon_{t-1} \dots \varepsilon_1 \rangle \cdot [N_S(0) - N_W(0)]. \quad (7.12)$$

Um die Sache einfach zu machen, sei die  $a$  priori Wahrscheinlichkeit, dass der Punkt  $P_j$  markiert ist, gleich  $\mu := m/n$  (für jedes  $j=1, \dots, n$ ) und das Wahrscheinlichkeitsmass auf dem Ereignisraum  $\Omega = \{1, -1\}^n$  sei das zugehörige Produktmass. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass von  $t$  Punkten  $s$  markiert sind

$$P_{nm}(s, t) = \binom{t}{s} \binom{n-t}{n-s} / \binom{n}{m}. \quad (7.13)$$

Da dann  $\epsilon_1 \dots \epsilon_t = (-1)^s$  ist, erhalten wir

$$\langle N_s(t) - N_w(t) \rangle = \sum_s (-1)^s p_{u,u}(s,t) [N_s(0) - N_w(0)] \quad (7.14)$$

Nun halten wir  $t < u$  fest und machen den thermodyn. Limes  $u, u \rightarrow \infty$ , wobei  $\mu = u/u$  festgehalten wird. Für (7.13) können wir dann die asymptotische Form verwenden

$$p_{u,u}(s,t) \approx \binom{t}{s} \mu^s (1-\mu)^{t-s} \equiv p(s,t). \quad (7.15)$$

Wegen

$$\sum_{s=0}^t (-1)^s p(s,t) = [(1-\mu) - \mu]^t = (1-2\mu)^t$$

erhalten wir

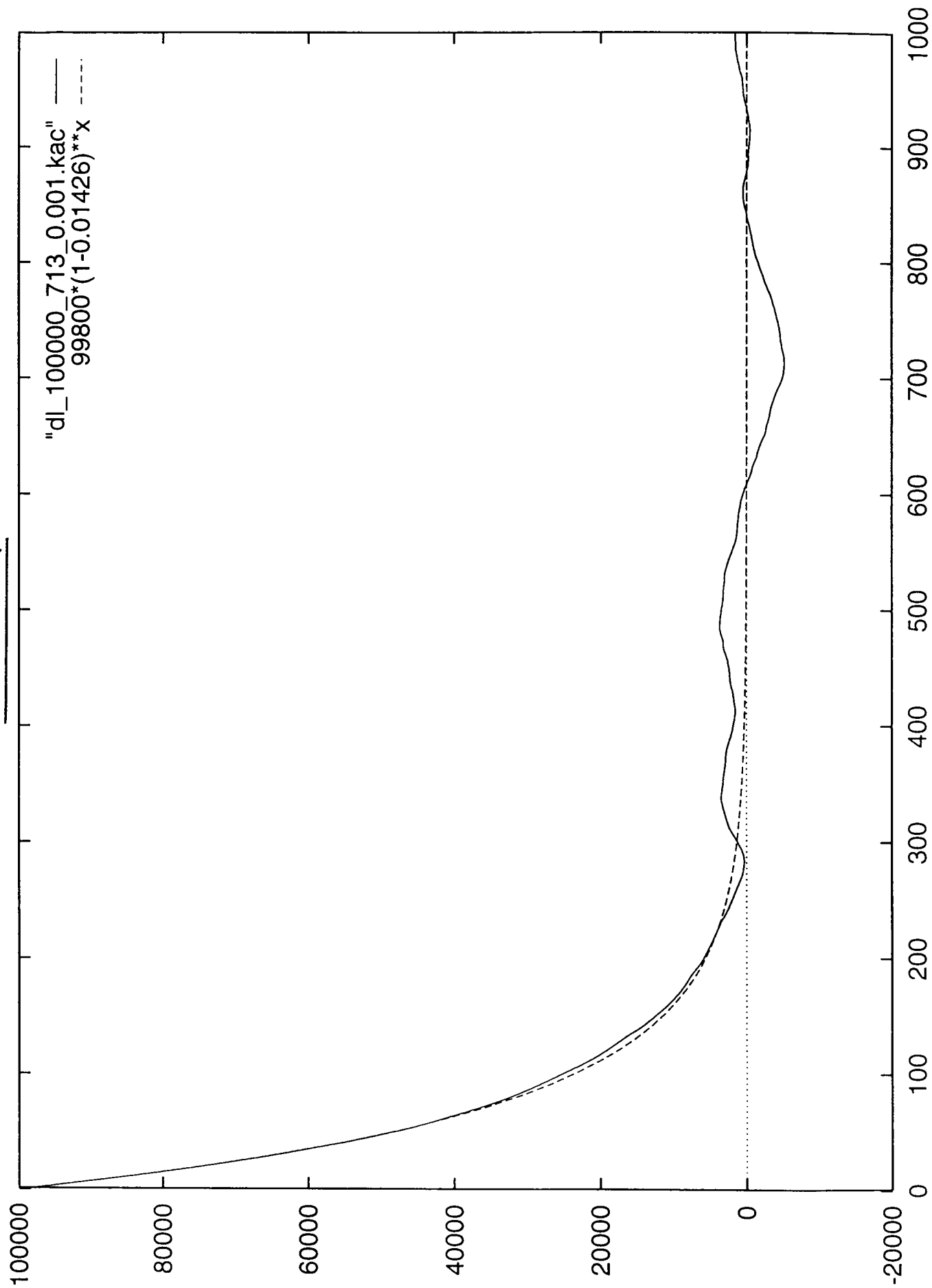
$$\lim_{\substack{u, u \rightarrow \infty \\ (\mu \text{ fest})}} \frac{\langle N_s(t) - N_w(t) \rangle}{N_s(0) - N_w(0)} = (1-2\mu)^t. \quad (7.16)$$

Dies stimmt mit (7.4) überein.

Es wäre auch interessant zu untersuchen, wie rasch das Grenzverhalten in (7.16) angestrebt wird. Dazu müsste man die Summe (7.14) für endliche, aber grosse  $u, u$  studieren. Siehe dazu:

H. Coopersmith, G. Handeville, Journal of Stat. Phys.  
10, 391 (1974)

Simulation





## Kap. II. Elementare Transporttheorie

Beim Streben zum Gleichgewicht werden Energie, Impuls, Masse, etc durch Transport ausgeglichen. Dieser erfolgt durch die Bewegung der Moleküle und deren Zusammenstöße.

Im folgenden betrachten wir Situationen in denen die Verteilungsfunktion  $f$  nur wenig von einer lokalen Gleichgewichtsverteilung  $f^{(0)}$  (Maxwell-Boltzmann-Verteilung) abweicht. Für die Diskussion der Transporterscheinungen benutzen wir in diesem Kapitel lediglich eine Karikatur der Boltzmann-Gleichung. (Die volle Theorie wird in Kap. III abgehandelt.)

In dieser ersetzen wir das Stossintegral  $\mathcal{J}[f]$  durch  $(f^{(0)} - f)/\tau$ , mit einer Relaxationszeit  $\tau$ . Ausgangspunkt ist also die Gleichung

$$\mathcal{D}_t f = (f^{(0)} - f)/\tau. \quad (1)$$

Um die Bedeutung von  $\tau$  zu verdeutlichen, betrachten wir für einen Moment den Spezialfall  $\nabla_x f = 0, \underline{F} = 0$ .

Dann ist

$$\frac{df}{dt} = \frac{f^{(0)} - f}{\tau} \Rightarrow f = f^{(0)} + [f(t=0) - f^{(0)}] e^{-t/\tau}, \quad (2)$$

d.h.: die Abweichung von  $f^{(0)}$  klingt in der Zeit  $\tau$  um den Faktor  $e$  ab. Die Relaxationszeit ist von der Größenordnung der mittleren Stosszeit.

Der Transport einer Grösse wird durch eine zugehörige Stromdichte  $\underline{J}$  beschrieben. Dabei ist  $\underline{J} = \text{transp. Grösse}$ , die pro Sekunde

die Flächeneinheit abwärts:

$$\begin{aligned} \underline{J} &= \int \underline{v} \cdot (\text{transportierte Grösse} / \text{cm}^3) \\ &= \int \underline{v} \cdot \underbrace{\left( \frac{\text{transportierte Grösse}}{\text{Molekül}} \right)}_{\equiv q} \cdot \underbrace{\frac{\text{Anzahl Moleküle}}{\text{cm}^3}}_{f(\underline{x}, \underline{v}, t) d^3v} \end{aligned}$$

$$\underline{J}(\underline{x}, t) = \int \underline{v} q f(\underline{x}, \underline{v}, t) d^3v \quad (4.3)$$

Beispiele:

	$q$
Teilchenstromdichte	1
Impulsstromdichte	$m \underline{v}$
Energiestromdichte (Wärmestromdichte)	$\frac{m v^2}{2}$
elektrische Stromdichte	$e$

(4.4)

Zur Berechnung von  $f$  in (4.3) schreiben wir zuerst die Transportgleichung (4.1) wie folgt

$$f = f^{(0)} - \tau \frac{\partial f}{\partial t} - \tau \left[ \underline{v} \cdot \nabla_{\underline{x}} + \frac{1}{m} \underline{F} \cdot \nabla_{\underline{v}} \right] f, \quad (4.5)$$

Um  $f$  nahe dem Gleichgewicht zu berechnen, setzen wir rechts in den Termen proportional zu  $\tau$  näherungsweise die lokale Maxwell-Boltzmann-Verteilung für  $f$  ein:

$$f \rightarrow f_{cl} := n(\underline{x}, t) \left( \frac{m}{2\pi k T(\underline{x}, t)} \right)^{3/2} \exp \left[ - \frac{m(\underline{v} - \underline{c}(\underline{x}, t))^2}{2k T(\underline{x}, t)} \right], \quad (4.6)$$

Hier sind  $u(x,t)$ ,  $c(x,t) = \langle v \rangle$  und  $T(x,t)$  die ort- und zeitabhängige Dichte, mittlere Geschwindigkeit und Temperatur des Nichtgleichgewichtszustandes.

In dieser Näherung ist  $u$  wie am Gleichgewicht

$$f = f^{(0)} - \tau \frac{\partial f_e}{\partial t} - \tau \left[ \underline{v} \cdot \underline{\nabla}_x + \frac{1}{m} \underline{F} \cdot \underline{\nabla}_v \right] f_e \quad (4.7)$$

und nach (4.3)

$$\begin{aligned} \underline{J}(x,t) &= \int \underline{v} q f^{(0)} d^3v - \int \underline{v} q \tau \frac{\partial f_e}{\partial t} d^3v \\ &\quad - \int \underline{v} q \tau \left[ \underline{v} \cdot \underline{\nabla}_x + \frac{1}{m} \underline{F} \cdot \underline{\nabla}_v \right] f_e d^3v. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Diese Formel wenden wir nun auf die Diffusion, Viskosität, Wärmeleitung und Elektrizitätsleitung an. Wir werden dabei einfache Formeln für die verschiedenen Transportkoeffizienten erhalten. Diese sind für Überschlagsrechnungen (etwa in der Astrophysik) oft recht nützlich.

### A. Diffusion

Unter Diffusion versteht man die Ausbreitung ungleichmäßig verteilter Moleküle verschiedener Art. Da wir bis jetzt nur eine Molekülart betrachtet haben, wollen wir hier die Diffusion (Selbstdiffusion) radioaktiver Moleküle in einem nicht-radioaktiven Gas gleicher Art untersuchen. Da sich die mechanischen Eigenschaften der radioaktiven und nicht-radioaktiven Moleküle nicht unterscheiden, gehorchen beide der gleichen Boltzmann-Gleichung.

Wir betrachten die folgende Situation:  $\underline{F} = 0$ ,  $T = \text{const}$ ,

$\underline{c} = 0$  ( $\underline{c}$ : gemeinsame mittlere Geschwindigkeiten der radioaktiven und nichtradioaktiven Moleküle, da  $\underline{c}$  die Bewegung des lokalen Schwerpunkt des Gemisches ausdrückt.)

Ist  $f$  die Verteilungsfunktion für die radioaktiven Moleküle so ist hier für diese Moleküle

$$f_{\underline{x}} = n(\underline{x}, t) \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m v^2 / 2kT} \quad (4.9)$$

und somit die Diffusionsbedingung

$$\underline{J}(\underline{x}, t) = -\tau \int \underline{v} (\underline{v} \cdot \nabla_{\underline{x}}) f_{\underline{x}} d^3 v, \quad (4.10)$$

da die beiden ersten Integrale in (4.8) verschwunden. (Letzteres folgt sofort aus Symmetriegründen; ersetze  $\underline{v} \rightarrow -\underline{v}$ .) In Komponenten folgt

$$J_i(\underline{x}, t) = -\tau \partial_k n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int v_i v_k e^{-m v^2 / 2kT} d^3 v \quad (4.11)$$

$$\delta_{ik} \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{kT}{m} \delta_{ik}$$

$$= -\tau \frac{kT}{m} \partial_i n.$$

Für die Diffusionsbedingung folgt deshalb das Ficksche Gesetz

$$\underline{J}(\underline{x}, t) = -D \nabla n(\underline{x}, t), \quad (4.12)$$

(Diffusionsgesetz)

Darin ist die Diffusionskonstante (mit  $\tau = l/\bar{v}$ ,  $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ )

$$D = \frac{\tau kT}{m} = l \cdot \frac{\pi}{8} \bar{v} \approx \frac{l \bar{v}}{3}. \quad (4.13)$$

Nimmt man die Kontinuitätsgleichung für die reaktiven Moleküle

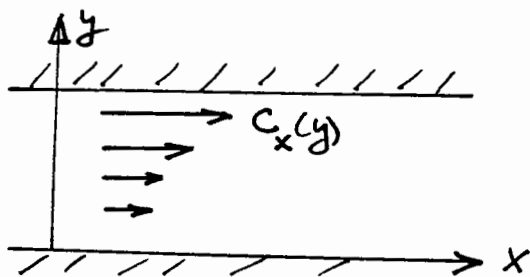
$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \underline{J} = 0 \quad (4.14)$$

nutzen, so folgt die Diffusionsgleichung

$$\boxed{D \Delta n = \frac{\partial n}{\partial t}} \quad (4.15)$$

### B. Innere Reibung

Wir betrachten eine Schichtströmung mit der mittleren Geschwindigkeit  $\underline{c}(x,t) = (c_x(y), 0, 0)$ .



Mit  $\sigma_{xy}$  bezeichnen wir die <sup>Reibungs-</sup> Kraft in der x-Richtung pro Flächeneinheit senkrecht zur y-Richtung. Sie ist gleich dem pro Sekunde durch die Flächeneinheit (in y-Richtung) fließenden x-Komponente des Impulses, d.h.

$$\sigma_{xy} = \int p_x v_y f(\underline{x}, \underline{v}, t) d\underline{v}. \quad (4.16)$$

Dies ist die y-Komponente von (4.3) für  $q = p_x = m v_x$ . Wir berechnen diese nach (4.8) für  $\underline{F} = 0$ ,  $n = \frac{N}{V} = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ , wobei in (4.6) die oben angegebene mittlere Geschwindigkeit einzusetzen ist, d.h. es ist

$$f_2 = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[ - \frac{m(\underline{v} - \underline{c}(y))^2}{2kT} \right]. \quad (4.17)$$

Wieder legt man das letzte Integral in (4.8) bei:

$$\sigma_{xy} = -\tau \int v_y m v_x (\underline{v} \cdot \underline{\nabla}_x f_e) d^3v.$$

In Indexschreibweise

$$\sigma_{12} = -\tau m \frac{\partial}{\partial x_2} \int v_1 v_2^2 f_e d^3v,$$

wobei

(hängt nur von  $x_2$  und  $\underline{v}$  ab)

$$f_e = f_0(|\underline{v} - \underline{c}|), \quad f_0(|\underline{v}|) = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m v^2 / 2kT}.$$

Mit der Substitution  $\underline{v}' = \underline{v} - \underline{c}$  folgt aus Symmetriegründen

$$\sigma_{12} = -\tau m \frac{\partial}{\partial x_2} \int (v_1' + c_1) v_2'^2 f_0(|\underline{v}'|) d^3v'$$

$$= -\tau m \frac{\partial}{\partial x_2} \left( n c_1 \underbrace{\frac{1}{3} \langle v'^2 \rangle}_{kT/m} \right)$$

$$= -\tau n kT \frac{\partial c_1}{\partial x_2}.$$

Wir erhalten also für die Schubspannung  $\sigma_{xy}$  den Newtonschen Ansatz

$$\boxed{\sigma_{xy} = -\eta \frac{\partial c_x}{\partial y}}, \quad (4.18)$$

wobei der Reibungskoeffizient  $\eta$  für unser Modell gleich dem folgenden Ausdruck ist (vgl. (4.13)):

$$\boxed{\eta = \tau n kT = m n D = \frac{\pi}{8} m l \bar{v} n \approx \frac{m \bar{v} l}{3} n}, \quad (4.19)$$

### C. Wärmeleitung

Schliesslich untersuchen wir die Wärmeleitung eines ruhenden Gases, das folgende Bedingungen erfüllt:  $\underline{F} = 0$ ,  $P = \text{const.}$ ,  $\underline{c} = 0$ ,  $T(\underline{x}, t)$ .

Für die Wärmestromdichte ist  $\underline{q} = \frac{u\underline{v}^2}{2}$  und damit wird aus (4.8)

$$\underline{J} = -\pi \int \underline{v} \frac{u\underline{v}^2}{2} (\underline{v} \cdot \underline{\nabla}_{\underline{x}} f_e) d\underline{v}^3, \quad (4.20)$$

$$f_e = n(\underline{x}, t) \left( \frac{u}{2\pi kT(\underline{x}, t)} \right)^{3/2} e^{-u\underline{v}^2/2kT(\underline{x}, t)}$$

Das 1. Integral in (4.8) verschwindet nämlich wieder aus Symmetriegründen und ebenso das 2. Integral, wie wir gleich zeigen werden. Aus der idealen Gasgleichung  $P = nkT$  folgt nämlich

$$f_e = n \left( \frac{u}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{1}{(kT(\underline{x}, t))^{5/2}} e^{-u\underline{v}^2/2kT(\underline{x}, t)} \quad (4.21)$$

und das besagte Integral verschwindet aus Symmetriegründen. Aus (4.21) ergibt sich

$$\underline{\nabla}_{\underline{x}} f_e = f_e \left( \frac{u\underline{v}^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) \frac{1}{T} \underline{\nabla}_{\underline{x}} T$$

und (4.20) lautet deshalb

$$\underline{J}_i = -\pi \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_k} \frac{u}{2} \int \underbrace{v_i v_k v^2}_{\frac{1}{3} \delta_{ik} v^2} \left( \frac{u\underline{v}^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) f_e d\underline{v}^3$$

$$= -\pi \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_k} \frac{uP}{6} \left( \frac{u}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{1}{(kT)^{5/2}} 4\pi \int_0^{\infty} \left( \frac{u}{2kT} v^8 - \frac{5}{2} v^6 \right) e^{-\frac{u\underline{v}^2}{2kT}} dv.$$

Das letzte Integral ist gleich

$$\sqrt{\pi} \left( \frac{\mu}{2kT} \frac{7 \times 15}{32} \cdot \frac{2kT}{\mu} - \frac{5}{2} \frac{15}{16} \right) \left( \frac{2kT}{\mu} \right)^{7/2}$$

Damit erhalten wir für die Wärmestromdichte

$$\underline{J(x,t)} = -\lambda \nabla T(x,t) \quad (\text{Fourier-Gesetz}), \quad (4.22)$$

wobei die Wärmeleitfähigkeit durch den folgenden Ausdruck gegeben ist

$$\lambda = \frac{5}{2} \frac{\mu k^2 T}{\mu} = \frac{5}{2} \mu k T = \frac{5\pi}{16} k l \bar{v} \mu \approx \frac{5}{6} k l \bar{v} \mu. \quad (4.23)$$

Wir leiten an dieser Stelle noch die Wärmeleitungsgleichung ab. Für ein beliebiges Gebiet  $G$  ist die aus  $G$  pro Sekunde abfließende Wärmemenge gleich der Abnahme der inneren Energie (bei festem  $P$ ) plus der Wärmezeugung (z.B. durch elektrische Heizung) pro Sekunde innerhalb von  $G$ :

$$\int_{\partial G} \underline{J} \cdot d\underline{\sigma} = -\frac{d}{dt} \int_G \rho c_p T dV + \int_G \eta dV \quad (4.24)$$

[  $\rho c_p$ : Wärmekapazität pro  $\text{cm}^3$ ,  $\rho$ : Massendichte,  $\rho = n\mu$ ,  
 $\eta(x,t)$ : pro Sekunde und Volumeneinheit erzeugte Wärme,  
 $\underline{J}$ : Wärmestromdichte ]

Aus (4.24) schließen wir mit dem Gauß'schen Satz

$$\text{div } \underline{J} + \rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \eta. \quad (4.25)$$

Benutzen wir noch das Fouriersche Gesetz (4.22)



so ergibt sich die Wärmeleitungs-gleichung

$$\Delta T - \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\lambda} \eta, \quad (4.26)$$

$$a := \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad (\text{Temperaturleitfähigkeit}). \quad (4.26')$$

Wir betrachten das Verhältnis (L: Loschmidt Zahl):

$$\frac{\lambda}{\eta} = \frac{\frac{5}{2} k}{\frac{2}{3} \mu} = \frac{5 L k}{2 L \mu} = \frac{5}{3} \frac{c_v}{\mu} = \frac{5}{3} (c_v)_{\text{gramm}}, \quad (4.27)$$

daum  $U = \frac{3}{2} N k T \Rightarrow c_v = \frac{3}{2} R, c_p = \frac{5}{2} R.$

für ein 1-atomiges Gas.

Übung: Bestimme die Fundamentallösung der Wärmeleitungs-gleichung.

### D. Elektrizitätsableitung

Wir berechnen zum Schluss die elektrische Stromdichte eines Leiters in einem äusseren elektrischen Feld  $\underline{E}$ . Dazu benutzen wir ein einfaches Modell von Drude. In diesem werden die Leitungselektronen des Leiters als fast frei behandelt. Die Stösse der Elektronen an den Gitteratomen (und aneinander) haben eine Relaxationszeit  $\tau$  zur Folge. Diese hängt zwar von der Energie ab, wir benutzen aber einen Mittelwert.

Die Gitterionen sind in festen Plätzen und bewegen deshalb nicht zur Stromdichte bei. Für die Berechnung der Stromdichte des Elektronengases führen wir die folgenden Bedingungen ein:

$\underline{E} = (E_1, 0, 0)$  (d.h.  $\underline{F} = e \underline{E}$ ),  $n = \text{const.}$ ,  $T = \text{const.}$ .

In Gl. (4.8) benutzen wir

$$f_{\underline{v}} = f_0 = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} \quad (4.28)$$

(Eigentlich müsste man die Fermi-Verteilung benutzen. Dies wurde von Sommerfeld durchgeführt. Im Resultat ändert sich aber lediglich ein Zahlenfaktor.)

Im vorliegenden Problem ist die Transportgröße  $q = e$ . Die Densität (4.8) lautet

$$\begin{aligned} J_i &= -\tau \int v_i e e \frac{E_1}{m} \underbrace{\frac{\partial}{\partial v_i} f_0}_{-\frac{v_i m}{kT} f_0} d^3v \\ &= \tau \frac{e^2}{kT} E_1 \int v_i v_i f_0 d^3v \\ &\quad \underbrace{\delta_{ii} \frac{nkT}{m}} \end{aligned} \quad (4.29)$$

d.h.

$$\underline{J} = \frac{ne^2\tau}{m} \underline{E} = \sigma \underline{E}. \quad (4.30)$$

Wir erhalten also das Ohm'sche Gesetz mit der elektrischen Leitfähigkeit

$$\underline{J} = \frac{ne^2\tau}{m} \underline{E}. \quad (4.31)$$

Wir vergleichen  $\sigma$  mit der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  (Gl. (4.23)). Dazu muss bemerkt werden, dass der Wärmevertransport in Metallen vor allem durch die Elektronen erfolgt. (Die Gitterschwingungen (Phononen) übertragen im Vergleich dazu fast keine Energie.) Das Verhältnis

$$\frac{\lambda}{\sigma} = \frac{5}{2} \frac{k^2}{e^2} T \quad (\text{Wiedemann-Franz-Gesetz}) \quad (4.32)$$

ist universell. Der Proportionalitätsfaktor von  $T$  ist die sog. Lorenzzahl

$$\text{Lorenzzahl} = \frac{5}{2} \frac{k^2}{e^2} = 1.85 \times 10^{-8} \frac{V^2}{K^2}, \quad (4.33)$$

(Würde man die Fermiverteilung benutzen, so würde man stattdessen

$$\text{Lorenzzahl} = 2.44 \times 10^{-8} \frac{V^2}{K^2} \quad (4.33')$$

erhalten.)

Vergleich mit Messwerten bei  $T = 300 \text{ K}$ :

	<u>Lorenzzahl <math>\times 10^8 \text{ V}^2/\text{K}^2</math></u>
Li	2.28
Na	2.16
K	2.28
Al	2.08
Cu	2.22
Pb	2.48

( $\sigma$  und  $\lambda$  variieren einzeln viel stärker.)

Für eine tiefere Analyse und Begründung des Wiedemann-Franz-Gesetzes verweise ich auf eine Arbeit von A. Thellung (Proc. Phys. Soc. LXXVII, 1005, 1961).

## Abschätzung der Stosszeit

Die Zahl der Stösse, die pro Sekunde und Volumeneinheit bei  $\underline{x}$  stattfinden, ist nach (1.28) durch

$$Z = \int d\underline{v}_1 d\underline{v}_2 d\underline{\Omega} |\underline{v}_1 - \underline{v}_2| \frac{d\sigma}{d\Omega} f(\underline{x}, \underline{v}_1, t) f(\underline{x}, \underline{v}_2, t)$$

gegeben. Die Integration über  $d\underline{\Omega}$  gibt den totalen Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{\text{tot}}$ ,

$$Z = \int d\underline{v}_1 d\underline{v}_2 \sigma_{\text{tot}} |\underline{v}_1 - \underline{v}_2| f(\underline{x}, \underline{v}_1, t) f(\underline{x}, \underline{v}_2, t). \quad (4.34)$$

Da jeweils zwei Moleküle an einem Zusammenstoss beteiligt sind, beendet jeder Stoss zwei freie Weglängen. Die Gesamtzahl von freien Weglängen in der Volumeneinheit pro Sekunde ist deshalb  $2Z$ . Da es  $n$  Moleküle pro Volumeneinheit gibt, ist die mittlere Anzahl von freien Weglängen, die ein Molekül in der Sekunde zurücklegt gleich  $2Z/n$ . Die mittlere freie Weglänge ist deshalb

$$l = \frac{n}{2Z} v_w, \quad (4.35)$$

wo  $v_w$  die wahrscheinlichste Geschwindigkeit eines Moleküls ist. Die mittlere Stosszeit  $\tau$  ist damit

$$\tau = \frac{l}{v_w} = \frac{n}{2Z}. \quad (4.36)$$

Wir berechnen nun  $Z$  gemäss (4.34) für die Maxwell-Boltzmann-Verteilung, wobei wir annehmen, dass  $\sigma_{\text{tot}}$  nicht von der Energie abhängt:

-2016-

$$\begin{aligned} Z &= \sigma_{\text{tot}} \int d^3v_1 d^3v_2 f(v_1) f(v_2) |v_1 - v_2| \\ &= \sigma_{\text{tot}} n^2 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^3 \int d^3v_1 d^3v_2 |v_1 - v_2| \exp \left[ -\frac{m}{2kT} (v_1^2 + v_2^2) \right] \\ &= \sigma_{\text{tot}} n^2 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^3 \int dV \int d^3v |v| \exp \left[ -\frac{m}{2kT} \left( 2V^2 + \frac{1}{2}v^2 \right) \right], \end{aligned}$$

wobei  $V = \frac{1}{2}(v_1 + v_2)$ ,  $v = v_2 - v_1$ . Die Integrale sind elementar:

$$Z = 4n^2 \sigma_{\text{tot}} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} = 4n^2 \sigma_{\text{tot}} \frac{v_w}{\sqrt{2\pi}} \quad (4.37)$$

Damit ist

$$l = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{Z}} \frac{1}{n \sigma_{\text{tot}}} \quad (\text{unabhängig von } T!), \quad (4.38)$$

$$\tau = \frac{1}{4} \underbrace{\sqrt{\frac{\pi}{Z}}}_{0.31} \frac{1}{n \sigma_{\text{tot}} v_w} \quad (4.39)$$

wobei

$$v_w = \sqrt{2kT/m}.$$

Zahlenbeispiel:  $\text{H}_2$ -Gas,  $\sigma_{\text{tot}} = \pi a^2$ ,  $a \approx 1 \text{ \AA}$

am kritischen Punkt ist

$$\underline{l \approx 10^{-7} \text{ cm}, \quad \tau \approx 10^{-11} \text{ sec};} \quad (4.40)$$

im unterstellten Raum ( $\approx 1$  Molekül/cm<sup>3</sup>)

$$l \approx 10^{15} \text{ cm},$$

## 5. Diskussion der Erhaltungssätze

Wir diskutieren nun die Erhaltungssätze (I.6.25), d.h.

$$\frac{\partial}{\partial t} (n \langle X \rangle) + \underline{\nabla}_x \cdot (n \langle \underline{v} X \rangle) - n \langle \underline{v} \cdot \underline{\nabla}_x X \rangle - \frac{n}{m} \langle \underline{F} \cdot \underline{\nabla}_v X \rangle = 0 \quad (5.1)$$

für

$$X = \begin{cases} u \\ u v_i \\ \frac{1}{2} m |\underline{v} - \langle \underline{v} \rangle|^2 \end{cases} \quad (5.2)$$

Für  $X = u$  erhalten wir Gl. (2.17), oder mit den Bezeichnungen

$$\underline{u}(x, t) = \langle \underline{v} \rangle, \quad \rho(x, t) = m n(x, t), \quad (5.3)$$

die Kontinuitätsgl.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \underline{u}) = 0. \quad (5.4)$$

Als nächstes sehen wir  $X = u v_i$  und erhalten

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho v_i \rangle + \frac{\partial}{\partial x_j} \langle \rho v_i v_j \rangle - \frac{1}{m} \rho F_i = 0. \quad (5.5)$$

Um dies weiter umzuformen, schreiben wir

$$\begin{aligned} \langle v_i v_j \rangle &= \langle (v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle + \langle v_i \rangle u_j + u_i \langle v_j \rangle - u_i u_j \\ &= \langle (v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle + u_i u_j. \end{aligned}$$

In (5.5) eingesetzt gibt - unter Benutzung der Kontin. Gl. -

$$\rho (\partial_t u_i + u_j \partial_j u_i) = \frac{1}{m} \rho F_i - \partial_j \langle \rho (v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle. \quad (5.6)$$

Die Grösse

$$P_{ij} = \rho \langle (v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle \quad (5.7)$$

ist der Drucktensor (negative Spannungstensor). Mit diesem wird aus (5.6)

$$(\partial_t + u_j \partial_j) u_i = \frac{1}{m} F_i - \frac{1}{\rho} \partial_j P_{ij}. \quad (5.8)$$

Wählen wir schliesslich  $\chi = \frac{1}{2} m |\underline{v} - \underline{u}|^2$ , so kommt

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \partial_t \langle \rho |\underline{v} - \underline{u}|^2 \rangle + \frac{1}{2} \partial_i \langle \rho |\underline{v} - \underline{u}|^2 v_i \rangle \\ - \frac{1}{2} \rho \langle v_i \partial_i |\underline{v} - \underline{u}|^2 \rangle = 0. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Wir definieren die Temperatur  $T$  durch

$$kT = \frac{1}{3} m \langle |\underline{v} - \underline{u}|^2 \rangle. \quad (5.10)$$

und den Wärmestrom gemäss

$$\begin{aligned} q &= n \langle \frac{1}{2} m |\underline{v} - \underline{u}|^2 (\underline{v} - \underline{u}) \rangle \\ &= \frac{1}{2} \rho \langle |\underline{v} - \underline{u}|^2 (\underline{v} - \underline{u}) \rangle. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Wir haben

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \rho \langle |\underline{v} - \underline{u}|^2 v_i \rangle &= \frac{1}{2} \rho \langle |\underline{v} - \underline{u}|^2 (v_i - u_i) \rangle + \frac{1}{2} \rho \langle |\underline{v} - \underline{u}|^2 \rangle u_i \\ &= q_i + \frac{3}{2} n kT u_i \end{aligned}$$

und damit für (5.9)

$$\partial_t \left( \frac{2}{3} n k T \right) + \nabla \cdot \underline{q} + \nabla \cdot \left( \frac{2}{3} n k T \underline{u} \right) + P_{ij} \partial_i u_j = 0. \quad (5.12)$$

Da  $P_{ij}$  symmetrisch ist, haben wir für den letzten Term

$$P_{ij} \partial_i u_j = P_{ij} \theta_{ij},$$

wo

$$\theta_{ij} = \frac{1}{2} (\partial_i u_j + \partial_j u_i) \quad (5.13)$$

der Deformationstensor ist. Mit wenigen einfachen Schritten erhält man damit aus (5.12)

$$(\partial_t + u_i \partial_i) T + \frac{2}{3nk} \nabla \cdot \underline{q} = - \frac{2}{3n} \theta_{ij} P_{ij}.$$

Für spätere Verweise wollen wir diese drei Erhaltungssätze zusammenstellen. Mit der Bezeichnung  $\mathcal{D}_t = \partial_t + u_i \partial_i = \partial_t + \underline{u} \cdot \nabla$  haben wir

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{D}_t \rho + \nabla \cdot (\rho \underline{u}) &= 0 && \text{(Massenerhaltung),} && (5.14) \\ \rho \mathcal{D}_t u_i &= \frac{\rho}{m} F_i - \partial_j P_{ij} && \text{(Impulserhaltung),} && (5.15) \\ \mathcal{D}_t T &= - \frac{2}{3nk} \nabla \cdot \underline{q} - \frac{2}{3nk} \theta_{ij} P_{ij} && \text{(Energieerhaltung).} && (5.16) \end{aligned} \right\}$$

Dabei sind

$$\rho(\underline{x}, t) = m \int \varphi(\underline{x}, \underline{v}, t) d^3 \underline{v} \quad \text{(Massenbrichte),}$$

$$\underline{u}(\underline{x}, t) = \langle \underline{v} \rangle \quad \text{(mittlere Geschwindigkeit),}$$



$$q(x, t) = n \left\langle \frac{1}{2} m |v - u|^2 (v - u) \right\rangle \quad (\text{Wärmeleitwert}),$$

$$P_{ij} = n \left\langle m (v_i - u_i)(v_j - u_j) \right\rangle \quad (\text{Drucktensor}),$$

$$\theta_{ij} = \frac{1}{2} (\partial_i u_j + \partial_j u_i) \quad (\text{Deformationstensor}).$$

(5.17)

Diese Gleichungen gelten allgemein. In größter Näherung könnte man die Mittelwerte in (5.17) mit der Verteilungsfunktion (4.7) berechnen. Im nächsten Abschnitt besprechen wir ein systematisches Verfahren von Chapman und Enskog, welches auch numerisch sehr gute Resultate liefert. In beiden Fällen erhält man konstitutive Gleichungen der folgenden Form:

Für  $q$  ergibt sich das Gesetz von Fourier

$$q = -\lambda \nabla T \quad (5.18)$$

und  $P_{ij}$  zerfällt in zwei Anteile

$$P_{ij} = p \delta_{ij} + t_{ij}, \quad (5.19)$$

mit dem isotropen Druck

$$p = nkT \quad (5.20)$$

und dem viskosen Term (Newton'sches Viskositätsgesetz)

$$t_{ij} = -\eta \left( \partial_i u_j + \partial_j u_i - \frac{2}{3} \delta_{ij} \nabla \cdot u \right). \quad (5.21)$$

In der großen Näherung (4.7) sind dabei  $\lambda$  und  $\eta$  durch (4.23) und (4.19) gegeben.

Setzen wir diese konstitutiven Gleichungen in (5.14-16) ein, so erhalten wir die folgenden Grundgleichungen der Hydrodynamik, wenn wir  $\eta$  und  $\lambda$  als konstant behandeln:

$$\begin{aligned} \rho_t + \nabla \cdot (\rho \underline{u}) &= 0, & (\text{Kontinuitätsgl.}) & (5.22) \\ \rho \underline{u}_t &= \frac{1}{u} \underline{F} - \frac{1}{\rho} \left( \rho - \frac{\eta}{3} \nabla \cdot \underline{u} \right) + \frac{\eta}{\rho} \Delta \underline{u}, & (\text{Navier-Stokes}) & (5.23) \\ \rho c_v T_t &= \frac{\lambda}{nk c_v} \Delta T - \frac{1}{c_v} (\nabla \cdot \underline{u}) T, & c_v = \frac{3}{2} & (5.24) \end{aligned}$$

(Wärmeleitungsgl.)

Herleitung der konstitutiven Gleichungen in der Relaxationsnäherung

Die Verteilungsfunktion ist in dieser Näherung

$$f = f^{(0)} - \pi \left[ \partial_t + \underline{u} \cdot \nabla_x + \frac{1}{u} \underline{F} \cdot \nabla_v \right] f^{(0)} \equiv f^{(0)} + f^{(1)}, \quad (5.25)$$

mit

$$f^{(0)}(\underline{x}, \underline{v}, t) = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[ - \frac{m}{2kT} (\underline{v} - \underline{u})^2 \right]. \quad (5.26)$$

In nullter Näherung ist aus Symmetriegründen

$$f^{(0)} = 0. \quad (5.27)$$

Feiner findet man leicht

$$P_{ij}^{(0)} = p \delta_{ij}, \quad p = nkT. \quad (5.28)$$

Setzt man dies in die Erhaltungssätze (5.14-16) ein, so

ergibt sich

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot (\rho \underline{u}) = 0, \quad (5.29)$$

$$\mathcal{D}_t \underline{u} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \frac{1}{\mu} \underline{F} \quad (\text{Euler-Gl.}), \quad (5.30)$$

$$\mathcal{D}_t T = -\frac{1}{c_v} (\nabla \cdot \underline{u}) T. \quad (5.31)$$

Nun berechnen wir die Korrekturen in erster Ordnung. Für die explizite Form von  $f^{(1)}$  in (5.25) benötigen wir die folgenden Ableitungen ( $\underline{c} := \underline{v} - \underline{u}$ )

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \rho} = \frac{1}{\rho} f^{(0)},$$

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial T} = \frac{1}{T} \left( \frac{\mu}{2kT} c^2 - \frac{3}{2} \right) f^{(0)},$$

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial u_i} = \frac{\mu}{kT} c_i f^{(0)}, \quad (5.32)$$

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_i} = -\frac{\mu}{kT} c_i f^{(0)}.$$

achtet  $\underline{u}$ !

Mit der Abkürzung  $\tilde{\mathcal{D}}_t = \partial_t + \underline{v} \cdot \nabla$  haben wir damit

$$f^{(1)} = -\tau f^{(0)} \left[ \frac{1}{\rho} \tilde{\mathcal{D}}_t \rho + \frac{1}{T} \left( \frac{\mu}{2kT} c^2 - \frac{3}{2} \right) \tilde{\mathcal{D}}_t T + \frac{\mu}{kT} c_i \tilde{\mathcal{D}}_t u_i - \frac{1}{kT} \underline{F} \cdot \underline{e} \right]$$

Jetzt dürfen wir die Gl. nullter Ordnung (5.29-31) verwenden: (5.33)

$$\tilde{\mathcal{D}}_t \rho = -\rho (\nabla \cdot \underline{u}) + \underline{c} \cdot \nabla \rho,$$

$$\tilde{\mathcal{D}}_t T = -\frac{2}{3} T \nabla \cdot \underline{u} + \underline{c} \cdot \nabla T,$$

$$\vec{\nabla}_T u_j = -\frac{1}{\rho} \partial_j p + \frac{F_j}{m} + c_i \partial_i u_j. \quad (5.33)$$

Dann kommt

$$f^{(1)} = -\pi f^{(0)} \left[ -\nabla \cdot \underline{u} + \underline{c} \cdot \nabla \rho / \rho + \frac{1}{T} \left( \frac{u}{2kT} c^2 - \frac{3}{2} \right) \left( \frac{2}{3} T \nabla \cdot \underline{u} + \underline{c} \cdot \nabla T \right) \right. \\ \left. + \frac{u}{kT} \left( -\underline{c} \cdot \nabla p / \rho + \underline{c} \cdot \underline{F} / m + c_i c_j \partial_i u_j - \frac{1}{kT} \underline{F} \cdot \underline{c} \right) \right]$$

oder, nach einigen Umordnungen,

$$f^{(1)} = -\pi \left[ \frac{1}{T} \partial_i T c_i \left( \frac{u}{2kT} c^2 - \frac{5}{2} \right) + \frac{u}{kT} \delta_{ij} \left( c_i c_j - \frac{1}{3} c^2 \delta_{ij} \right) \right] f^{(0)} \quad (5.34)$$

Im Integral

$$q = \frac{u}{2} \int d^3 v (\underline{v} - \underline{u}) |\underline{v} - \underline{u}|^2 f^{(1)}$$

setzt der 2. Term in (5.34) ein und man erhält

$$q = -\frac{\pi u}{2} \int d^3 c \underline{c} c^2 \left( \frac{u}{2kT} c^2 - \frac{5}{2} \right) \frac{1}{T} c_i \partial_i T f^{(0)} \\ = -\lambda \nabla T, \quad (5.35)$$

mit

$$\lambda = \pi \frac{u^2}{6kT} \int d^3 c c^4 \left( \frac{u}{2kT} c^2 - \frac{5}{2} \right) f^{(0)} = \frac{5}{2} \pi kT \eta. \quad (5.36)$$

Dies beweist das Fouriersche Gesetz (5.18) mit  $\lambda$  in (4.23).

Zu  $P_{ij}^{(1)}$  setzt man den 2. Term in (5.34) ein:

$$P_{ij}^{(1)} = m \cdot \int d^3 v c_i c_j f^{(1)} = -\pi \frac{u}{kT} m \delta_{ke} \int d^3 c c_i c_j \left( c_k c_l - \frac{1}{3} \delta_{kl} c^2 \right) f^{(0)}$$

Da die Spur von  $P_{ij}^{(1)}$  verschwindet und diese symmetrische

Tensor linear von  $\theta_{ij}$  abhängt, muss er folgende Form haben

$$P_{ij}^{(1)} = -2\eta \left( \theta_{ij} - \frac{1}{3} \nabla \cdot \underline{u} \delta_{ij} \right). \quad (5.37)$$

Zur Berechnung von  $\eta$  betrachten wir z.B. die Komponente

$$P_{12}^{(1)} = -2\tau \frac{\mu}{kT} \mu \theta_{12} \int d^3c c_1^2 c_2^2 f^{(0)}.$$

Dies zeigt

$$\eta = \tau \frac{\mu^2}{kT} \int d^3c c_1^2 c_2^2 f^{(0)} = \pi \mu kT. \quad (5.38)$$

Damit ist auch das Newtonsche Viskositätsgesetz (5.21) hergeleitet und wir sehen, dass  $\eta$  mit (4.19) übereinstimmt.

\* \* \*

## Kap. III. Die Chapman-Eskog-Entwicklung

"Ich (...) gelangte dadurch zu einer Reihenentwicklung, auf Grund deren jedoch wegen ihrer Verteilbarkeit und der fehlenden Gewissheit der Konvergenz die Reibungs- Diffusions- und Wärmeleitungskonstante wohl kaum je numerisch berechnet werden wird."

L. Boltzmann (1899)

In den vorangegangenen Abschnitten haben wir zum einen aus der  $\mathfrak{B}$ -Gleichung die lokalen Erhaltungssätze (S. 14-16) abgeleitet und sodann für die Relaxationsnäherung (4.7) der Verteilungsfunktion auch die konstitutiven Gleichungen (S. 18-21) zusammen mit den Transportkoeffizienten (4.19) und (4.23) gewonnen. Diese grobe Näherung wollen wir nun durch ein systematisches Verfahren ersetzen, welches auf der  $\mathfrak{B}$ -Gleichung beruht und in klassischen Arbeiten durch Chapman und Enskog entwickelt wurde.

Bevor wir uns den Einzellösungen zuwenden, deute ich die Methode grob an. Wir versuchen Lösungen der  $\mathfrak{B}$ -Gleichung zu konstruieren, für welche  $f$  von der folgenden Form ist

$$f(x, \underline{v}, t) = F[n(x, t), T(x, t), \underline{u}(x, t); \underline{v}]$$

ist, d.h. die  $(x, t)$ -Abhängigkeit verläuft über eine funktionale Abhängigkeit von den thermodynamischen

Variablen. Dabei ist der Erwartungswert jeder Observablen  $A(\underline{x}, \underline{v}, t)$  bezuglich der Geschwindigkeitsverteilung durch die thermodynamischen Variablen bestimmt. Dieses Vorgehen erlaubt eine spezielle Klasse von Lösungen aus und man muss sich klarmachen, was diese Wahl bedeutet; mehr dazu später. Lösungen dieser Klasse nennt man normale Lösungen.

Es ist natürlich ausgeschlossen, exakte Lösungen zu konstruieren. Chapman und Enskog haben ein iteratives Verfahren entwickelt, welches nach dem Grad der räumlichen Ableitungen der thermodynamischen Variablen geordnet ist. Wir werden uns in dieser Vorlesung auf die erste Näherung beschränken, in welcher der Stossoperator um eine lokale Gleichgewichtsverteilung linearisiert wird. Die resultierenden Integralgleichungen, welche zur Bestimmung der Transportkoeffizienten gelöst werden müssen, haben es noch immer in sich. Man kann aber ein Variationsprinzip benutzen, welches numerisch recht genaue Ergebnisse für  $\lambda, \eta, \dots$  liefert. (Für ein sog. Maxwell-Ges wird diese Methode sogar exakt.)

### 1. Schematische Beschreibung des Verfahrens

Wie früher bezeichnen  $f^{(0)}$  eine lokale Gleichgewichtsverteilung:

$$f^{(0)} = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{m}{2kT} (\underline{v} - \underline{u})^2 \right]. \quad (1)$$

Dabei seien  $n(\underline{x}, t)$ ,  $\underline{u}(\underline{x}, t)$  und  $T(\underline{x}, t)$  die Dichte, das Geschwindigkeitsfeld und die Temperatur zur aktuellen Verteilungsfunktion  $f$ ,

$$n = \int f d^3v, \quad n\underline{u} = \int \underline{v} f d^3v, \quad \frac{3}{2}nkT = \int \frac{1}{2}m(\underline{v} - \underline{u})^2 f d^3v. \quad (2)$$

Ersetzt man hier  $f$  durch  $f^{(0)}$ , so ergeben sich die gleichen Werte für die Integrale. Deshalb gilt

$$\int X(f - f^{(0)}) d^3v = 0 \quad (3)$$

für alle additiven Stossinvarianten  $X$  in (2.16).

Wir definieren  $\Phi$  durch

$$f = f^{(0)}(1 + \Phi) \quad (4)$$

und setzen für  $\Phi$  eine Entwicklung

$$\Phi = \Phi^{(1)} + \Phi^{(2)} + \dots \quad (5)$$

an, wobei  $\Phi^{(1)}$  linear ist in den ersten tangenten Ableitungen der thermodynamischen Variablen,  $\Phi^{(2)}$  quadratisch in den ersten und linear in den zweiten Ableitungen, etc. Aus (3) folgt dann

$$\int X \Phi^{(1)} f^{(0)} d^3v = \int X \Phi^{(2)} f^{(0)} d^3v = \dots = 0. \quad (6)$$

Damit ist das Verfahren noch nicht definiert, da in der  $\mathcal{B}$ -Gleichung auch zeitliche Ableitungen vorkommen. Um eine Entwicklung zu erhalten, die nur tangenten



Ableitungen involviert, muss man die zeitlichen mit Hilfe der hydrodynamischen Gleichungen (S. 14-16) eliminieren. Letztere enthalten jedoch die Mittelwerte

$$q = \int \frac{1}{2} m \underline{c}^2 \underline{c} f d^3c \quad (\underline{c} = \underline{v} - \underline{u})$$

$$= \frac{1}{2} \rho \langle \underline{c}^2 \underline{c} \rangle, \quad (7)$$

$$P_{ij} = \int m c_i c_j f d^3c = \rho \langle c_i c_j \rangle. \quad (8)$$

Diese hängen ihrerseits von der unbekanntem Verteilungsfunktion  $f$  ab. Man geht nun so vor: Die tiefste Näherung für  $q$  und  $P_{ij}$  wird mit Hilfe von  $f^{(0)}$  berechnet und bei der Bestimmung von  $\phi^{(1)}$  verwendet. Ist  $\phi^{(1)}$  bekannt, so berechnet man mit  $f^{(0)}(1 + \phi^{(1)})$  die nächste Approximation von  $q$  und  $P_{ij}$  und benutzt diese für  $\phi^{(2)}$ , etc.

Wir schreiben (7) und (8) noch etwas anders. Bezeichnet  $\langle A \rangle_{(0)}$  den Mittelwert zu  $f^{(0)}$ , so ist nach (4) für eine beliebige 1-Teilchenobservable  $A(\underline{x}, \underline{v}, t)$

$$\langle A \rangle = \langle A \rangle_{(0)} + \langle A \phi \rangle_{(0)}. \quad (9)$$

Für die 0-ten Näherungen von  $P_{ij}$  und  $q$  haben wir

$$P_{ij}^{(0)} = p \delta_{ij}, \quad p = nkT, \quad (10)$$

$$q^{(0)} = 0,$$

(11)

und folglich

$$q = \frac{1}{2} \rho \langle |\underline{v} - \underline{u}|^2 (\underline{v} - \underline{u}) \phi \rangle_{(0)}, \quad (12)$$

$$P_{ij} = p \delta_{ij} + t_{ij} \quad (13)$$

mit dem folgenden Ausdruck für den viskosen Drucktensor

$$t_{ij} = \rho \langle (v_i - u_i)(v_j - u_j) \phi \rangle_{(0)}. \quad (14)$$

## 2. Die erste Näherung

In der 0-ten Näherung (10), (11) wird aus den Erhaltungssätzen (5.14-16)

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot (\rho \underline{u}) = 0,$$

$$\partial_t \underline{u} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \frac{1}{\mu} \underline{F} \quad (\text{Euler-Gleichung}), \quad (15)$$

$$\partial_t T = -\frac{2}{3} (\nabla \cdot \underline{u}) T.$$

Zur Bestimmung von  $\phi^{(1)}$  setzen wir die erste Näherung  $f^{(1)} = f^{(0)} (1 + \phi^{(1)})$  für  $f$  in die B-Gleichung ein. Im Nennernenner müssen wir quadratische Ausdrücke in  $\phi^{(1)}$  weglassen und erhalten zunächst für das lineare Integral  $J[f]$

$$J^{lin} = \int [f^{(0)'} f_1^{(0)'} (1 + \phi^{(1)'} + \phi_1^{(1)'}) - f^{(0)} f_1^{(0)} (1 + \phi^{(1)} + \phi_1^{(1)})] \cdot v_{rel} \sigma d\Omega d\vec{v}_1. \quad (16)$$

Da  $f^{(0)'} f_1^{(0)'} = f^{(0)} f_1^{(0)}$  erhalten wir mit  $J^{lin} = -n f^{(0)} I \phi^{(1)}$ , so der Operator  $I$  durch

$$I \phi = \int f_1^{(0)} [\phi + \phi_1 - \phi' - \phi_1'] v_{rel} \sigma d\Omega d\vec{v}_1. \quad (17)$$

Für die linke Seite der  $\mathbb{B}$ -Gleichung bekommen wir für  $\underline{F}=0$   
 $\partial_t f^{(0)} + \partial_t (f^{(0)} \phi)$ . Davon müssen wir den 2. Term weglassen,  
 da dieser entweder quadratisch in den ersten Ableitungen oder linear  
 in den zweiten Ableitungen ist. Somit finden wir für  $\phi^{(1)}$   
 die Gleichung

$$(\partial_t + \underline{v} \cdot \nabla) \ln f^{(0)} = -n \mathbb{I} \phi^{(1)}. \quad (18)$$

Ausgeschrieben lautet die linke Seite

$$\begin{aligned} (\partial_t + \underline{v} \cdot \nabla) \ln f^{(0)} &= -\frac{1}{n} (\partial_t + \underline{v} \cdot \nabla) n \\ &+ \left[ \frac{u}{2kT^2} (\underline{v} - \underline{u})^2 - \frac{3}{2T} \right] (\partial_t + \underline{v} \cdot \nabla) T \\ &- \frac{u}{kT} (\underline{u} - \underline{v}) \cdot (\partial_t + \underline{v} \cdot \nabla) \underline{u}. \end{aligned} \quad (19)$$

Hier benutzen wir die Gl. (15), d.h.

$$\begin{aligned} \partial_t n &= -\nabla \cdot (n \underline{u}), \quad \partial_t T = -\underline{u} \cdot \nabla T - \frac{2}{3} T \nabla \cdot \underline{u}, \\ \partial_t \underline{u} &= -\underline{u} \cdot \nabla \underline{u} - \frac{1}{\rho} \nabla p \quad (p = nkT). \end{aligned} \quad (20)$$

In (19) eingesetzt gibt ( $\underline{c} := \underline{v} - \underline{u}$ )

$$\begin{aligned} (\partial_t + \underline{v} \cdot \nabla) \ln f^{(0)} &= \frac{1}{kT^2} \left( \frac{1}{2} m \underline{c}^2 - \frac{5}{2} kT \right) \underline{c} \cdot \nabla T \\ &+ \frac{u}{kT} \left( c_i c_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \underline{c}^2 \right) \partial_j u_i. \end{aligned} \quad (21)$$

Somit haben wir die folgende Integralgleichung für  $\phi^{(1)}$

$$\mathbb{I} \phi^{(1)} = -\frac{1}{nkT^2} \left( \frac{1}{2} m \underline{c}^2 - \frac{5}{2} kT \right) \underline{c} \cdot \nabla T - \frac{u}{nkT} \left( c_i c_j - \frac{1}{3} \underline{c}^2 \delta_{ij} \right) \partial_j u_i. \quad (22)$$

Auf der rechten Seite von (22), aber auch im Operator  $\mathbb{I}$  laufen alle Abhängigkeiten von  $\underline{v}$  nur über  $\underline{c} = \underline{v} - \underline{u}$ . Zur Berechnung der irreversiblen Flüsse  $\underline{q}$  und  $t_{ij}$  nach (12) und (14) dürfen wir deshalb  $\underline{u} = 0$  setzen. Dies müssen wir dann auch in (22) tun:

$$\boxed{\mathbb{I}\phi^{(1)} = -\frac{1}{nkT^2} \underline{S} \cdot \underline{\nabla} T - \frac{1}{nkT} L_{ij} \partial_j u_i.} \quad (23)$$

Hier ist

$$\underline{S} = \left( \frac{1}{2} m \underline{v}^2 - \frac{5}{2} kT \right) \underline{v}, \quad (24)$$

$$L_{ij} = m \left( v_i v_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} v^2 \right): \text{symmetrisch und spurfrei;} \quad (25)$$

ferner ist, wenn  $f_0$  die Maxwellverteilung für  $\underline{u} = 0$  bezeichnet,

$$n\mathbb{I}\phi = \int f_{01} [\phi + \phi_1 - \phi' - \phi'_1] v_{rel} \nabla d\Omega d^3v_1. \quad (26)$$

Daneben haben wir nach (6)

$$\int \chi \phi^{(1)} f_0 d^3v = 0. \quad (27)$$

Die Lösungen von (23) können wir so ansehen:

$$\phi^{(1)} = -\frac{1}{nkT^2} \underline{S} \cdot \underline{\nabla} T - \frac{1}{nkT} \underline{\alpha}_{ij} \partial_j u_i. \quad (28)$$

Dabei müssen  $\underline{S}$  und  $\underline{\alpha}_{ij}$  den folgenden Integralgleichungen genügen

$$\underline{\mathbb{I}S}_i = \underline{S}_i, \quad \underline{\mathbb{I}\alpha}_{ij} = L_{ij}. \quad (29)$$

Damit (27) erfüllt ist muss gelten

$$\int X f_i f_0 d^3v = 0, \quad \int X \kappa_{ij} f_0 d^3v = 0. \quad (30)$$

In erster Näherung haben wir für  $f$  so wie

$$f = f^{(0)} \left[ 1 - \frac{1}{n k T^2} \underline{f} \cdot \underline{\nabla} T - \frac{1}{n k T} \kappa_{ij} \underline{g} \cdot \underline{u}_i + \dots \right]. \quad (31)$$

Hier sind die Argumente wieder  $\underline{v} - \underline{u}$  (auch in  $f_i$  und  $\kappa_{ij}$ ).  
 Weitere Terme in der Entwicklung gehen um höheren in diesen  
 Potenzen von  $n$ . Die Reihenentwicklung ist in Potenzen der  
 mittleren freien Weglänge, welche proportional zu  $1/n$  ist.  
 Es erscheint auf den ersten Blick als paradox, dass die  
 Boltzmann-Gleichung bei niedrigen Dichten gilt und die  
 Chapman-Enskog-Methode eine Entwicklung nach in-  
 versen Potenzen der Dichte beinhaltet. Nun gibt es aber  
 einen weiteren Dreifachvergleich für den beides — die B-Gleichung  
 und die Chapman-Enskog-Entwicklung — gültig sind.  
 Dies beruht darauf, dass die hydrodynamischen Längen-  
 skalen meistens viel grösser sind als die Ausdehnungen  
 der Atome. Wenn die mittlere freie Weglänge  $l$  viel  
 kleiner ist als  $L$ , so ist die Chapman-Enskog-Ent-  
 wicklung gültig (der zugehörige Entwicklungsparameter ist  
 gross  $l/L$ ); gleichzeitig lässt sich die Bedingung  $na^3 \ll 1$   
 ( $a$  = Atomgröße) für die Gültigkeit der B-Gleichung ebenfalls  
 erfüllen.

\* \* \*

### 3. Die Transportkoeffizienten

Es ist zweckmässig, das folgende Skalarprodukt

$$(h, k) = \frac{1}{n} \int \bar{h} k f_0 d^3v \quad (32)$$

einzuführen. Damit lauten die Gleichungen (30)

$$(X, S_i) = 0, \quad (X, L_{ij}) = 0. \quad (33)$$

Für  $u=0$  reduzieren sich (12) und (14) auf

$$q_i = n \left( \frac{1}{2} m \underline{v}^2 v_i, \phi^{(1)} \right), \quad t_{ij} = n \left( m v_i v_j, \phi^{(1)} \right). \quad (34)$$

Wegen (33) kann man dies auch so schreiben

$$q_i = n (S_i, \phi^{(1)}), \quad t_{ij} = n (L_{ij}, \phi^{(1)}). \quad (35)$$

Unter Drehungen von  $\underline{v}$  transformiert sich  $S_i$  wie ein Vektor und  $L_{ij}$  wie ein Tensor. (Dies wird weiter unten noch näher begründet.) Deshalb ist der erste Term in (28) orthogonal auf  $L_{ij}$  und der zweite ist orthogonal zu  $S_i$ . Folglich ist

$$q_i = -\frac{1}{kT^2} (S_i, S_j) \partial_j T, \quad (36)$$

$$t_{ij} = -\frac{1}{kT} (L_{ij}, L_{kl}) \partial_k u_l. \quad (37)$$

Benutzen wir  $(S_i, S_j) = \frac{1}{3} \delta_{ij} (S_k, S_k)$ , so erhalten wir aus (36) das Fourier'sche Gesetz

$$\underline{q} = -\lambda \nabla T, \quad (38)$$

mit

$$\lambda = \frac{1}{3kT^2} (S_i, S_i). \quad (39)$$

Das Skalarprodukt in (37) können wir ähnlich reduzieren.  $L_{ij}$  ist ein spurloser symmetrischer Tensor (siehe (25)) und deshalb folgt aus Invarianzgründen

$$(L_{ij}, L_{kl}) = A (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{kl}). \quad (40)$$

Durch Kontraktion ergibt sich  $(L_{ij}, L_{ij}) = 10A$  und deshalb führen wir das Newtonsche Viskositätsgesetz

$$\boxed{t_{ij} = -2\eta \tilde{\theta}_{ij}} \quad (41)$$

mit dem Spannungstensor

$$\tilde{\theta}_{ij} = \theta_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \theta, \quad \theta := \theta_{ii} = \nabla \cdot \underline{u}, \quad (42)$$

und

$$\boxed{\eta = \frac{1}{10kT} (L_{ij}, L_{ij})}. \quad (43)$$

Der 2. Zähigkeitkoeffizient verschwindet also.

Für späteren Gebrauch schreiben wir (40) noch in folgender Form

$$(L_{ij}, L_{kl}) = \eta kT (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \delta_{kl}). \quad (44)$$

Aus (39) und (43) geht hervor, dass die Transportkoeffizienten unabhängig von der Dichte sind. Dies ist nicht paradox, da die  $\xi$ -Gleichung bei kleinen Dichten zuständig ist und deshalb unsere Formeln das Grenzverhalten von  $\lambda$  und  $\eta$  für  $n \rightarrow 0$  wiedergeben. Man darf aber nicht zu so kleinen Dichten gehen, dass die Bedingung  $l \ll L$  verletzt wird. (Sonst kommt man in den sog. Knudsen-Bereich, auf den wir hier nicht eingehen.)

#### 4. Eigenschaften der Integralgleichung, Variationsprinzip

Zur Berechnung der Transportkoeffizienten (39) und (43) benötigen wir die Lösungen der Integralgleichungen (29), welche die Nebenbedingungen (33) erfüllen.

Der Integraloperator  $I$  ist symmetrisch

$$(k, I h) = (I k, h), \quad (45)$$

denn das Skalarprodukt

$$(k, I h) = \frac{1}{n^2} \int d^3\Omega d^3v_1 d^3v_2 v_{rel} \cdot \sigma f_0 f_0' k [h + h_1 - h' - h'_1]$$

kann mit ähnlichen Manipulationen wie bei der Herleitung des H-Theorems in folgende Form gebracht werden

$$(k, I h) = \frac{1}{4n^2} \int d^3v d^3v_1 d^3\Omega v_{rel} \cdot \sigma f_0 f_0' [k + k_1 - k' - k'_1] [h + h_1 - h' - h'_1], \quad (46)$$

womit die Symmetrie manifest wird. Ferner sieht man aus der letzten Formel, dass  $I$  positiv ist:

$$(h, I h) \geq 0 \quad \text{für alle } h. \quad (47)$$

Das Gleichheitszeichen gilt genau für die additiven Stossinvarianten  $X$ . Für diese gilt sogar

$$I X = 0, \quad (48)$$

und umgekehrt ist jeder Eigenvektor zum Eigenwert 0 eine Stossinvariante, denn aus  $I \psi = 0$  folgt  $(\psi, I \psi) = 0$ .

Die Integralgleichung

$$I X = \psi \quad (49)$$



für  $X$  ergibt nach skalarer Multiplikation mit einer Skalarinvarianten  $X$

$$(X, IX) \stackrel{(45)}{=} (IX, X) \stackrel{(49)}{=} 0 = (X, \psi).$$

Die Gl. (49) hat also nur eine Lösung, wenn die rechte Seite orthogonal auf dem Kern zu  $I$  (Eigenraum zum Eigenwert 0) ist. Dieses Phänomen ist schon aus der linearen Algebra bekannt, wo man auch die Umkehrung zeigt. Die Existenz von Lösungen für Inhomogenitäten  $\psi$  mit  $(\psi, X) = 0$  erfordert eine funktionalanalytische Untersuchung, wovon wir aber nicht eingehen können. Es zeigt sich dabei, dass für "harte" Potentiale die Fredholm-Alternative gültig ist.

Eine direkte Bedingung für die Ausdrucke (24) und (25) zeigt, dass die Inhomogenitäten  $S_i$  und  $L_{ij}$  in (29) tatsächlich die Bedingungen

$$(X, S_i) = 0, \quad (X, L_{ij}) = 0 \quad (50)$$

erfüllen. Es gibt deshalb Lösungen und diese sind durch die Nebenbedingungen (33) eindeutig bestimmt. [Zwei Lösungen  $X, X'$  von (49) unterscheiden sich um eine Lösung der homogenen Gleichung, d.h.  $X - X'$  ist eine Skalarinvariante. Durch die Forderung  $(\psi, X) = 0$  wird deshalb  $X$  eindeutig.]

Nun wollen wir noch das Transformationsverhalten von  $S_i$  und  $L_{ij}$  begründen. Aus den Integralgleichungen (29) allein folgt noch nicht deren kausales Transformations-

gesetz, da die Lösungen noch additive Stossinvarianten enthalten könnten, die sich nicht entsprechend transformieren. Durch die Nebenbedingungen (33) sind aber solche nichtlinearen Anteile ausgeschlossen.

Bemerken wir in (39) und (43) noch die Integralgleichungen (29), so ergibt sich

$$\lambda = \frac{1}{3kT^2} (\mathcal{J}_i, I \mathcal{J}_i), \quad \eta = \frac{1}{10kT} (\mathcal{Z}_{ij}, I \mathcal{Z}_{ij}), \quad (51)$$

woraus man entnimmt, dass  $\lambda$  und  $\eta$  nicht negativ sind, in Übereinstimmung mit dem 2. Hauptsatz.

Zur Integralgleichung (49) gehört ein Variationsprinzip, welches man zur Gewinnung von approximativen Lösungen benutzen kann. Es sei  $\psi$  eine beliebige Funktion im Raum orthogonal zum Kern von  $I$ , welcher durch die Stossinvarianten aufgespannt wird. Aus der Positivität von  $I$  folgt  $(X - \psi, I(X - \psi)) \geq 0$  oder

$$(X, IX) \geq (\psi, I(2X - \psi))$$

und somit

$$(X, \psi) \geq (\psi, 2\psi - I\psi). \quad (52)$$

Bezeichnet also  $\Lambda[\psi]$  das Funktional

$$\Lambda[\psi] = (\psi, 2\psi - I\psi), \quad (53)$$

so ist für die Lösung  $X$  von (49)  $\Lambda[X] = (X, \psi)$

und (52) besagt

$$\boxed{\Lambda[X] \geq \Lambda[\psi]}. \quad (54)$$

Gleichheit besteht dabei genau für  $Y=X$ , wenn auch  $X$  die Bedingung  $(X, X) = 0$  für alle additiven Stossinvarianten  $X$  erfüllt. Dies sieht man leicht, wenn man die Herleitung von (54) rückwärts liest.

Die Ungleichung (54) kann man — wie bei allen Variationsprinzipien — so benutzen: Man wähle eine Versuchsfunktion  $Y$ , welche von gewissen Parametern abhängt und variere diese so, dass  $\Lambda[Y]$  maximal wird. Eine einfache Wahl ist  $Y = a\psi$ ,  $\psi$  die Teilungseigenschaft und  $a$  eine Konstante. Dann haben wir

$$\Lambda[a\psi] = a(\psi, \psi) - a^2(\psi, I\psi)$$

und dies wird maximal für  $a = (\psi, \psi) / (\psi, I\psi)$ . Daraus ist

$$\Lambda[a\psi] = (\psi, \psi)^2 / (\psi, I\psi). \quad (55)$$

### 5. Berechnung der Transportkoeffizienten

Dieses Vorgehen verwenden wir nun zur Berechnung der Transportkoeffizienten. Für die Wärmeleitung ist nach (29)  $\psi = S_i$ ,  $X = J_i$ . Anstelle von  $\Lambda[Y]$  benutzen wir hier das Funktional  $\lambda[Y]$  mit dem zusätzlichen Faktor  $1/3kT^2$  in (39):

$$\lambda[Y_i] = \frac{1}{3kT^2} (Y_i, 2S_i - IY_i). \quad (56)$$

Wenn  $Y_i$  gleich der Lösung  $J_i$  in (29) ist, so ist der Wert dieses Funktionals gerade gleich dem Wärmeleitungs-

Koeffizienten  $\lambda$ . Wir haben also für letzteren das Extremalprinzip

$$\boxed{\lambda \geq \lambda [Y_i]} \quad (\text{Gleichheitszeichen für } Y_i = \mathcal{L}_i). \quad (57)$$

Mit der Versuchsfunktion  $Y_i = a S_i$  finden wir wie oben

$$\boxed{\lambda \geq \lambda_0 = \frac{1}{3kT^2} \frac{(S_i, S_i)}{(S_j, IS_j)}}. \quad (58)$$

Die Berechnung von  $\lambda_0$  erfordert lediglich Quadraturen.

Analog geht man für die Viskosität vor. Hier behalten wir das Funktional

$$\eta [Y_{ij}] = \frac{1}{10kT} (Y_{ij}, 2L_{ij} - IY_{ij}). \quad (59)$$

Entsprechend gilt das Extremalprinzip

$$\boxed{\eta \geq \eta [Y_{ij}]} \quad (\text{Gleichheitszeichen für } Y_{ij} = \mathcal{L}_{ij}). \quad (60)$$

Für die Versuchsfunktion  $Y_{ij} = b L_{ij}$  ergibt sich

$$\boxed{\eta \geq \eta_0 = \frac{1}{10kT} \frac{(L_{ij}, L_{ij})}{(L_{ij}, IL_{ij})}}. \quad (61)$$

Die Näherungen  $\lambda_0$  und  $\eta_0$  sind in der Praxis recht genau (auf einige Prozent). Natürlich kann man die Versuchsfunktionen in systematischer Weise verbessern.\*

Nun wollen wir die Integrale in (58) und (61) soweit reduzieren, wie dies ohne Spezifizierung der Wirkungsquerschnitts möglich

\*) Siehe dazu Fierziger & Kaper,  
speziell §§ 55, 56.

ist. Die Zahlen in (58) und (61) können leicht berechnet werden. Diese lauten explizit (siehe (24) und (25))

$$(S_i, S_i) = \frac{1}{n} \int \left[ \frac{1}{2} m \underline{v}^2 - \frac{5}{2} kT \right]^2 v^2 f_0 d^3v,$$

$$(L_{ij}, L_{ij}) = \frac{1}{n} \int \frac{2}{3} m^2 v^4 f_0 d^3v.$$

Mit der allgemeinen Formel

$$\frac{1}{n} \int \left( \frac{1}{2} m v^2 \right)^p f_0 d^3v = \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} \cdots \frac{2p+1}{2} (kT)^p \quad (62)$$

erhält man

$$(S_i, S_i) = 15(kT)^3 / 2m, \quad (L_{ij}, L_{ij}) = 10(kT)^2. \quad (63)$$

Mit der Abkürzung  $[\Psi] = \Psi + \Psi_1 - \Psi' - \Psi'_1$  lautet (46)

$$(\Psi, \mathbb{I}\Psi) = \frac{1}{4n^2} \int d^3v d^3v_1 d^3\Omega v_{rel} \sigma f_0 f_{01} [\Psi]^2. \quad (64)$$

Von diesem Typ sind die Nenner in (58) und (61). Hier geht man zweckmässig zu Relativ- und Schwerpunktsgeschwindigkeiten,

$$\underline{v}_{rel} = \underline{v} - \underline{v}_1, \quad \underline{V} = \frac{1}{2}(\underline{v} + \underline{v}_1) \quad (65)$$

über. Mit der Erhaltung von Energie und Impuls ergibt sich

$$\begin{aligned} [\mathbb{E}] &= \frac{1}{2} m (\underline{V} \cdot \underline{v}_{rel} \underline{v}_{rel} - \underline{V} \cdot \underline{v}'_{rel} \underline{v}'_{rel}), \\ [L_{ij}] &= \frac{1}{2} m (v_{rel}^i v_{rel}^j - v_{rel}^i{}' v_{rel}^j{}') \end{aligned} \quad (66)$$

Das Produkt  $f_0 f_{01}$  ist in den Variablen (65)

$$f_0 f_{01} = n^2 \tilde{g} \tilde{g},$$

mit

$$g(w) = \left(\frac{m}{4\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mw^2/4kT}, \quad \tilde{g}(w) = \left(\frac{m}{\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mw^2/kT}.$$

Transformieren wir also die Integrale in (64) auf  $\underline{v}_{rel}$  und  $\underline{v}$  und integrieren über  $d^3V$ , so kommt mit

$$\int \tilde{g}(w) d^3w = 1, \quad \int \tilde{g}(w) w_i w_j d^3w = \frac{kT}{2m} \delta_{ij}$$

und

$$[S_i][S_j] = \frac{m^2}{4} \left\{ (\underline{v} \cdot \underline{v}_{rel})^2 v_{rel}^2 + (\underline{v} \cdot \underline{v}'_{rel})^2 v_{rel}'^2 - 2 \underline{v} \cdot \underline{v}_{rel} \underline{v} \cdot \underline{v}'_{rel} \underline{v} \cdot \underline{v}_{rel} \right\}$$

sowie

$$\int [S_i][S_j] \tilde{g}(\underline{v}) d^3V = \frac{1}{4} m kT [v_{rel}^4 - (\underline{v}_{rel} \cdot \underline{v}'_{rel})^2] \\ = \frac{1}{4} m kT v_{rel}^4 \sin^2 \vartheta,$$

$$\int [L_{ij}][L_{ij}] \tilde{g}(\underline{v}) d^3V = \frac{1}{2} m^2 v_{rel}^4 \sin^2 \vartheta$$

als Zwischenergebnis

$$(L_{ij}, I L_{ij}) = \frac{1}{8} m^2 \int g(v_{rel}) v_{rel}^5 \sin^2 \vartheta d^2\Omega d^3v_{rel}, \quad (67)$$

$$\boxed{(S_i, I S_i) = \frac{kT}{2m} (L_{ij}, I L_{ij})}. \quad (68)$$

Die Integration über die Richtungen von  $\underline{v}_{rel}$  gibt einen Faktor  $4\pi$ . Ferner gibt die Integration über  $\vartheta$  in  $d^2\Omega$  einen zusätzlichen Faktor zu und es verbleibt

$$\boxed{(L_{ij}, I L_{ij}) = (\pi m)^2 \left(\frac{m}{4\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty dv_{rel} v_{rel}^7 e^{-mv_{rel}^2/4kT} \\ \times \int_0^\pi \sigma(v_{rel}, \vartheta) \sin^3 \vartheta d\vartheta}. \quad (69)$$

Für eine weitere Reduktion benötigt man die Form des Querschnittes. Bevor wir darauf eingehen stellen wir fest, dass  $\lambda_0$  und  $\eta_0$  einfach zusammenhängen: Nach (68), (58) und (61) gilt

$$\lambda_0 = \frac{15k}{4\mu} \eta_0 = \frac{5}{2} c_v \eta_0, \quad (20)$$

wo  $c_v = 3k/2\mu$  die spezifische Wärme ist. Das Verhältnis  $\lambda/c_v \eta$  nennt man die Eucken-Zahl. Für monatomare Gase müsste diese also ungefähr  $5/2$  sein. Eine verwandte dimensionslose Zahl ist die Prandtl-Zahl, definiert durch  $Pr = \eta c_p / \lambda$  und diese müsste ungefähr  $2/3$  sein.

Führen wir in (69) im 2. Integral noch  $db$  als Integrationsvariable ein, so können wir  $\eta_0$  folgendermaßen schreiben: Sei

$$w = \left( \frac{\mu}{4kT} \right)^{1/2} v_{\text{rel}}, \quad (21)$$

dann ist

$$\eta_0 = \frac{5kT}{8\Omega}, \quad (22)$$

$$\Omega = \left( \frac{kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} e^{-w^2} w^7 Q(w) dw, \quad (23)$$

mit

$$Q(w) = 2\pi \int \sin^2 \vartheta(b, w) b db. \quad (24)$$

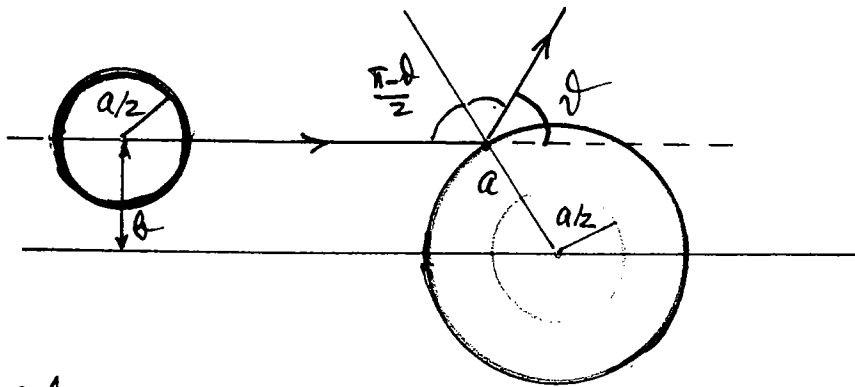
Das Integral  $\Omega$  berechnen wir zuerst für harte Kugeln.

Aus der nächsten Figur entnimmt man, wenn  $a$  den Durchmesser der streuenden Kugel bezeichnet:

$$b = a \cos \vartheta / 2 \Rightarrow \frac{ds}{d\Omega} = \frac{b}{2 \sin \theta} \left| \frac{\partial b}{\partial \theta} \right| = \frac{a^2}{4}.$$

Es ist also

$$\begin{aligned} \sigma(\vartheta, \eta_{rel}) &= \frac{a^2}{4}, \quad \sigma_{tot} = \pi a^2 \quad (= \text{Fläche der Zielplatte}), \\ \vartheta(b, w) &= 2 \arccos\left(\frac{b}{a}\right) \end{aligned} \quad (75)$$



und folglich

$$Q(w) = \frac{2\pi}{3} a^2, \quad \Omega = 2 \left( \frac{kT}{\mu u} \right)^{1/2} \pi a^2. \quad (76)$$

Dann erhalten wir für  $\eta_0$  in (72)

$$\eta_0 = \frac{5}{16 a^2} \sqrt{\mu kT / \pi}, \quad (77)$$

und damit nach (70)

$$\lambda_0 = \frac{75}{64} \frac{k}{\mu a^2} \sqrt{\mu kT / \pi}. \quad (78)$$

Nun berechnen wir  $\Omega$  für ein zentrosymmetrisches Potential  $U(r)$ . Es seien  $r, \varphi$  die zweidimensionalen Polarkoordinaten der Relativbewegung mit dem asymptotischen Wert  $v_\infty$  der Relativgeschwindigkeit einer Streubahn. Sei



Energieerhaltung lautet

-20-

$$\frac{1}{4} m (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) + U(r) = \frac{1}{4} m v_{\infty}^2.$$

Zusammen mit der Drehimpulserhaltung

$$m r^2 \dot{\varphi} = m v_{\infty} \cdot b \quad (b = \text{Stoßparameter})$$

erhalten wir in bekannter Weise

$$\frac{dr}{d\varphi} = \frac{\dot{r}}{\dot{\varphi}} = \frac{r}{b} \left\{ r^2 \left[ 1 - \frac{4U}{m v_{\infty}^2} \right] - b^2 \right\}^{1/2}. \quad (79)$$

Sind  $r_0, \varphi_0$  die Apsidenkoordinaten, wo  $dr/d\varphi = 0$  ist, so ist  $r_0$  die Wurzel der Gleichung

$$r_0^2 \left[ 1 - \frac{4U}{m v_{\infty}^2} \right] - b^2 = 0. \quad (80)$$

(Für repulsive Kräfte ist diese Wurzel eindeutig.). Der Winkel  $\varphi_0$  ergibt sich durch Integration von (79)

$$\varphi_0 = b \int_{r_0}^{\infty} \frac{dr}{r} \left\{ r^2 \left[ 1 - \frac{4U}{m v_{\infty}^2} \right] - b^2 \right\}^{-1/2}.$$

Für den Streuwinkel  $\vartheta = \pi - 2\varphi_0$  erhalten wir also

$$\vartheta(b, v_{\infty}) = \pi - 2b \int_{r_0(b, v_{\infty})}^{\infty} \left\{ r^2 \left[ 1 - \frac{4U}{m v_{\infty}^2} \right] - b^2 \right\}^{-1/2} \frac{dr}{r}. \quad (81)$$

Damit muss man in (74) und (73) eingehen. Im allgemeinen müssen die Integrationen numerisch durchgeführt werden (siehe dazu: J.H. Fertiger & H.G. Kaper, loc. cit., speziell Kap. 9).

Eine Ausnahme bildet das Maxwell-Ges mit  $U(r) \propto r^{-4}$ , für welches  $\vartheta_{\text{rel}} \equiv \vartheta(\vartheta, v_{\text{rel}})$  unabhängig von  $v_{\text{rel}}$  ist. (Man mache sich das klar.)

## Vergleich mit dem Experiment

In der unten stehenden Figur sind Daten des Viskositätskoeffizienten  $\eta$  für Edelgase gezeigt. Diese sind als Funktion der reduzierten Temperatur  $T^*$  aufgetragen, welche folgendermaßen definiert ist: Ist das Potential  $U(r)$  parametrisiert gemäß

$$U(r) = \varepsilon f(r/a), \quad (82)$$

mit den beiden Parametern  $\varepsilon$  und  $a$ , so setzt man

$$T^* = kT/\varepsilon. \quad (83)$$

Meistens wird für  $U(r)$  das Lennard-Jones-Potential verwendet, welches folgende Form hat

$$U(r) = 4\varepsilon \left[ \left(\frac{a}{r}\right)^{12} - \left(\frac{a}{r}\right)^6 \right]. \quad (84)$$

Beachte: Für  $r = a$  wechselt das Potential seinen Charakter von repulsiv (für  $r < a$ ) zu attraktiv.  $-\varepsilon$  ist der Minimumwert des Potentials, der bei  $r = 2^{1/6} a$  liegt.

Es ist zweckmässig, das reduzierte  $\Omega$ -Integral

$$\Omega^* = \Omega / \Omega_{h.k.} \quad (85)$$

einzuführen, wo  $\Omega_{h.k.}$  der Wert (76) für harte Kugeln ist. Durch einfache Transformationen zeigt man, dass  $\Omega^*$  nur eine Funktion von  $T^*$  ist (Übung). Es ist dann

$$\eta(T) = \frac{5(\pi \mu k T)^{1/2}}{16\pi a^2} \frac{1}{\Omega^*(T^*)}. \quad (86)$$

Wir haben also das folgende Gesetz der korrespondierenden Zustände:

$$\frac{16\pi a^2}{5(\pi\mu k)^{1/2}} \eta(T)/\sqrt{T} = \frac{1}{\Omega^*(T^*)} \quad (87)$$

Es sollten also die Viskositäten aller monatomaren Gase als Funktion der reduzierten Temperatur auf einer einzigen Kurve liegen. Dies ist nach der folgenden Figur in der Tat der Fall. Daraus ist auch ersichtlich, dass die Theorie, basierend auf dem Lennard-Jones-Potential (84) die Daten gut wiedergibt. Für weitere Diskussionen sei wieder auf Ferry & Kaper (Kap. 10) verwiesen. Es sei lediglich noch erwähnt, dass die Eucken-Zahl tatsächlich für alle Edelgase nahe bei  $5/2$  ist.

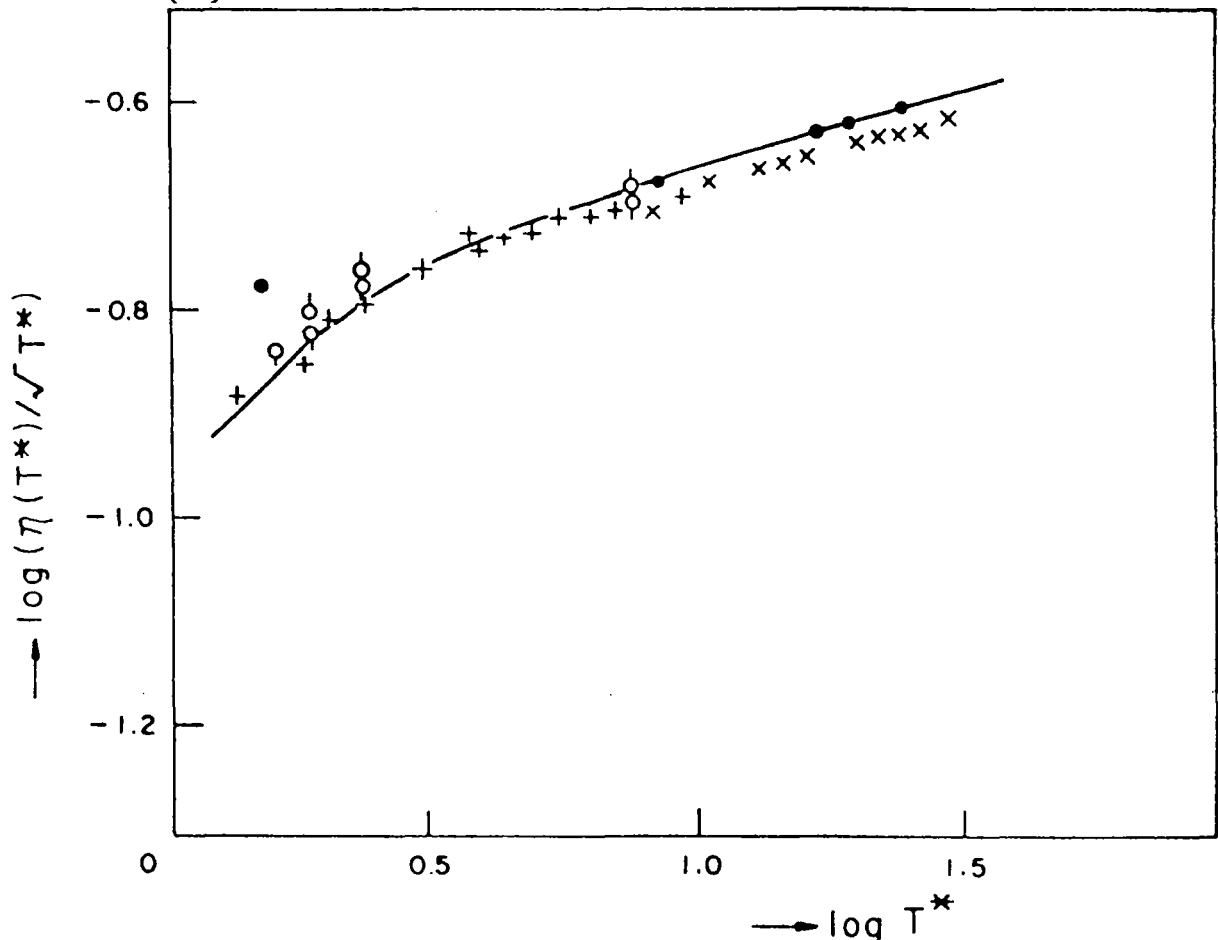


Fig. 10.3. Theoretical curves for  $\log_{10}(\eta(T^*)/\sqrt{T^*})$  as a function of  $\log_{10} T^*$ . Experimental points:  $\times$  Neon,  $+$  Argon,  $o$  Hydrogen,  $\phi$  Deuterium,  $\bullet$  Helium. (From Cohen [1966b].)

## Anhang. Herleitung der BBGKY-Hierarchie

In neueren Behandlungen der kinetischen Gastheorie wird als Ausgangspunkt häufig ein exaktes Gleichungssystem für die sog. reduzierten Verteilungsfunktionen benutzt, welches man als die BBGKY-Hierarchie bezeichnet. (Die Buchstaben stehen für: Bogoliubov, Born, Green, Kirkwood und Yvon.) Wir wollen dieses Gleichungssystem im folgenden ableiten.

Zunächst erinnern wir an einige Teilbestände aus der Mechanik (s. Skript).

Wir betrachten  $N$  identische Moleküle in einem Gefäß mit dem Volumen  $V$ .

Bezeichnungen.  $x_i = (q_i, p_i)$  : Position und Impuls des  $i$ -ten Moleküls;

Phasenraum:  $\Gamma = (V \times \mathbb{R}^3)^N$  ("Γ-Raum");

$dx_1 \dots dx_N$  : Lebesgue-Mass;

Hamiltonfunktion:

$$H_N = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{p_i^2}{2m} + \Phi(q_i) \right] + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \varphi(|q_i - q_j|). \quad (1)$$

Mit  $X_{H_N}$  bezeichnen wir das zugehörige Hamiltonsche Vektorfeld und mit  $\mathcal{L}_{X_{H_N}}$  die Richtungsableitung:

$$X_{H_N} = \left( \frac{\partial H_N}{\partial p_i}, -\frac{\partial H_N}{\partial q_i} \right),$$

$$\mathcal{L}_{X_{H_N}} = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{p_i}{m} \frac{\partial}{\partial q_i} + \overline{F}_i \cdot \frac{\partial}{\partial p_i} \right] - \sum_{1 \leq i < j \leq N} \mathbb{G}_{ij}. \quad (2)$$

und

$$\Theta_{ij} = \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} + \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial p_j} \frac{\partial}{\partial q_j} \quad (3)$$

Dabei bezeichnet  $F_i$  die äussere Kraft auf das Teilchen  $i$ .  
 Nun bezeichne  $\rho_N(x_1, \dots, x_N; t)$  die Verteilungsfunktion des  $N$ -Teilchen Systems, normiert gemäss

$$\int \rho_N(x_1, \dots, x_N; t) dx_1 \dots dx_N = V^N. \quad (4)$$

Deshalb ist  $\mu_t = V^{-N} \rho_N$  die Dichte eines Wahrscheinlichkeitsmasses auf dem  $\Gamma$ -Raum. Diese hat folgende Interpretation:

$$\int_D \mu_t dx_1 \dots dx_N$$

ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein bestimmtes  $N$ -Teilchensystem im Gebiet  $D$  des Phasenraumes aufhält. (Wir beobachten ein Ensemble von  $N$ -Teilchensystemen.)

Die gesamte Anzahl der Systeme des Ensemble bleibt unter dem Fluss  $\phi_t$  zu  $X_{t+N}$  erhalten, d.h. es gilt für ein beliebiges Gebiet  $G$

$$\frac{d}{dt} \int_{\phi_t(G)} \mu_t dx_1 \dots dx_N = 0$$

oder

$$\int_{\phi_t(G)} \left\{ \frac{\partial \mu_t}{\partial t} + \text{div}(\mu_t X_{t+N}) \right\} dx_1 \dots dx_N = 0.$$

Da  $\text{div} X_{t+N} = 0$  bedeutet dies

$$\frac{\partial \mu_t}{\partial t} + \mathcal{D}_{X_{t+N}} \mu_t = 0$$

oder

$$\boxed{\frac{\partial \mu_t}{\partial t} = \{H, \mu_t\}} \quad (\text{Liouville-Gl.}) \quad (5)$$

Nun führen wir auch die reduzierten Verteilungsfunktionen ein durch

$$\rho_s(x_1, \dots, x_s; t) = V^{-(N-s)} \int \rho_N(x_1, \dots, x_N; t) dx_{s+1} \dots dx_N$$

(s=1, 2, \dots, N-1). (6)

Diese sind symmetrisch und  $V^{-s} \rho_s(x_1, \dots, x_s; t) dx_1 \dots dx_s$  ist die Wahrscheinlichkeit, dass der Zustand von irgendwelchen s Molekülen zur Zeit t in  $dx_1 \dots dx_s$  um  $x_1, \dots, \dots, x_s$  be-  
findet.

Speziell <sup>heißt</sup> die 1-Teilchen-Verteilungsfunktion  $\rho_1$  mit der früher besprochen Verteilungsfunktion f wie folgt zusammen-

$$f(q, v, t) d^3v = \frac{N}{V} \rho_1(q, p) d^3p. \quad (7)$$

Nun leiten wir ein Gleichungssystem für  $\rho_1, \dots, \rho_N$  ab. Dazu schreiben wir zuerst die Liouville-Gl. (5) explizit:

$$\frac{\partial \rho_N}{\partial t} = \sum_{i=1}^N \left\{ \left( \frac{p_i^2}{2m} + \Phi(q_i) \right), \rho_N \right\} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \left\{ \varphi_{ij}, \rho_N \right\}. \quad (8)$$

Dies multiplizieren wir mit  $V^{-(N-s)}$  und integrieren be-  
züglich der Variablen  $x_{s+1}, \dots, x_N$ :

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \sum_{i=1}^N V^{-(N-s)} \int \left\{ \frac{p_i^2}{2m} + \Phi(q_i), \rho_N \right\} dx_{s+1} \dots dx_N$$

$$+ \sum_{1 \leq i < j \leq N} V^{-(N-s)} \int \left\{ \varphi_{ij}, \rho_N \right\} dx_{s+1} \dots dx_N. \quad (9)$$

Wir nehmen an, dass  $\rho_N$  für große  $p_i$  verschwindet und dass die Teilchen an den Wänden elastisch gestossen werden. Dann gilt (vgl. S. 177):

und \*)

$$\int \left\{ \frac{p_i^2}{2m} + \Phi(q_i), \rho_N \right\} dx_i = 0, \quad i=1, 2, \dots, N$$

$$\int \left\{ \varphi_{ij}, \rho_N \right\} dx_i dx_j = 0, \quad i, j=1, 2, \dots, N. \quad (10)$$

In den Termen mit  $i, j \leq s$  finden wir durch Vertauschung von Ableitungen und Integrationen

$$\sum_{i=1}^s V^{-(N-s)} \int \left\{ \frac{p_i^2}{2m} + \Phi(q_i), \rho_N \right\} dx_{s+1} \dots dx_N$$

$$+ \sum_{1 \leq i < j \leq s} V^{-(N-s)} \int \left\{ \varphi_{ij}, \rho_N \right\} dx_{s+1} \dots dx_N$$

$$= \int \left[ \sum_{i=1}^s \left( \frac{p_i^2}{2m} + \Phi(q_i) \right) + \sum_{1 \leq i < j \leq s} \varphi_{ij} \right], \rho_s \} = \int \{ H_s, \rho_s \}, \quad (11)$$

wobei  $H_s$  die Hamiltonfunktion für ein System von  $s$  Teilchen ist.

Schlusssatz gilt auf Grund der Symmetrie von  $\rho_N$  in den Argumenten

$$\sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N V^{-(N-s)} \int \left\{ \varphi_{ij}, \rho_N \right\} dx_{s+1} \dots dx_N$$

$$= (N-s) \sum_{i=1}^s V^{-(N-s)} \int \left\{ \varphi_{i, s+1}, \rho_N \right\} dx_{s+1} \dots dx_N$$

$$= \frac{N-s}{V} \int \left\{ \sum_{i=1}^s \varphi_{i, s+1}, \rho_{s+1} \right\} dx_{s+1}.$$

Setzen wir diese Resultate in (9) ein, so kommt

\*) Bemerkung

$$\{F, G\} = \sum_i \left[ \frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial G}{\partial p_i} - \frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial G}{\partial q_i} \right]$$

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \{H_s, \rho_s\} + \frac{N-s}{V} \int \left\{ \sum_{i=1}^s \phi_{i,s+1}, \rho_{s+1} \right\} dx_{s+1}. \quad (12)$$

Im thermodynamischen Limes \*)  $V, N \rightarrow \infty$ ,  $n = \frac{N}{V} = \text{const}$ ,  
erhalten wir die Hierarchie von Gleichungen

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \{H_s, \rho_s\} + n \int \left\{ \sum_{i=1}^s \phi_{i,s+1}, \rho_{s+1} \right\} dx_{s+1}. \quad (13)$$

Eine alternative Form ist

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = -\mathcal{D}_{x_{H_s}} \rho_s + n L_s \rho_{s+1}, \quad (14)$$

wo  $L_s$  der "Phasenmischungsoperator"

$$L_s = \sum_{i=1}^s \int dx_{s+1} \Theta_{i,s+1} \quad (15)$$

ist.

Für  $\rho_1$  erhalten wir speziell

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{p_1}{m} \cdot \nabla_{q_1} + \frac{F_1}{\hbar} \cdot \nabla_{p_1} \right) \rho_1(x_1; t) \\ & = n \int \Theta_{12} \rho_2(x_1, x_2; t) dx_2. \end{aligned} \quad (16)$$

Diese Gleichung kann als Ausgangspunkt für eine alternative Herleitung der Boltzmann-Gleichung benutzt werden. (Es stellt sich die Aufgabe,  $\rho_2$  approximativ für ein verdünntes Gas) als Funktional von  $\rho_1$  darzustellen.)

\*) Auf dessen Existenz gehen wir nicht ein.