

# **Nichtgleichgewichtsthermodynamik** **NGGW-TD**

Prof. Dr. Frank Spahn

Vorlesung im Sommersemester 2004/2006/2009  
und im Wintersemester 2009-10, 2012-13, 2013-14

Universität Potsdam



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>„Präambel“</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Mathematische Vorbetrachtungen</b>	<b>9</b>
2.1	Kompakte Schreibweise:	
	Vektoren & Tensoren . . . . .	9
2.1.1	Vektoren & Dyaden . . . . .	9
2.1.2	Das Nabla-Kalkül . . . . .	10
2.1.3	Nacheinanderausführung von Differenzialoperationen . . . . .	10
2.1.4	Krummlinige Koordinaten & Nabla-Kalkül . . . . .	12
2.2	Totales Differenzial, Transformationen & Jacobi-Determinante . . . . .	18
2.3	Wahrscheinlichkeits (WK) - Rechnung . . . . .	21
2.3.1	Grenzwertsatz & Verteilungen . . . . .	26
2.3.2	Dynamik von Wahrscheinlichkeiten . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Phänomenologie des Nichtgleichgewichts (NGGW)</b>	<b>39</b>
3.1	Wiederholung: Phänomenologie GGW . . . . .	39
3.2	Nichtgleichgewichtsthermodynamik (NGGW) . . . . .	42
3.2.1	Irreversibilität in homogenen Systemen . . . . .	42
3.2.2	Irreversibilität: inhomogene Systeme . . . . .	47
3.2.3	Bilanzgleichungen/Inhomogen . . . . .	48
3.2.4	Entropie-Produktion & Onsager-Koeffizienten . . . . .	52
3.2.5	Navier-Stokes-Gleichung . . . . .	59
3.2.6	Energiebilanz . . . . .	59
<b>4</b>	<b>Statistische Betrachtungen</b>	<b>61</b>
4.1	Die BBGKY-Hierarchie . . . . .	61
4.1.1	Die Liouville Gleichung . . . . .	61
4.1.2	Reduzierte Verteilungsfunktionen und die BBGKY-Hierarchie . . . . .	62
4.2	Allgemeines kinetisches Konzept . . . . .	68
4.2.1	Restitution – Die Boltzmann-Gleichung . . . . .	70
4.2.2	Wirkungsquerschnitt . . . . .	73
4.3	Stoßdynamik . . . . .	73
4.3.1	Trajektorie beim Stoß . . . . .	74
4.3.2	Wirkungsquerschnitt . . . . .	75
4.3.3	Chapman-Enskog-Faktor . . . . .	76
4.3.4	Inelastische Stöße . . . . .	77
4.3.5	Teilchenspins & tangentielle Restitution . . . . .	78
4.4	Hydrodynamische Näherung – Das H - Theorem . . . . .	78

4.4.1	Eigenschaften d. Kollisionsintegrals	
	Ensemblemittel des Kollisionsintegrals . . . . .	81
4.4.2	Solutions of the Nonlinear Boltzmann-Equation . . . . .	84
4.5	Lineare Boltzmann-Gleichung . . . . .	91
<b>5</b>	<b>Stochastische Prozesse</b>	<b>95</b>
5.1	Master Gleichung . . . . .	95
5.2	Die Langevin Gleichung . . . . .	96
5.3	Die Fokker-Planck Gleichung . . . . .	96
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>99</b>

## Literatur

1. Resibois & de Leener, 1976: „Classical kinetic theory of fluids“, Wiley.
2. Chapman & Cowling, 1970: „The mathematical theory of non-uniform gases“, Cambridge.
3. Brilliantov & Pöschel, 2003: „Kinetic theory of granular gases“, Oxford.
4. Röpke, 1987: „Statistische Mechanik für das NGGW“, VEB Verlag d. Wissenschaften.
5. Gardiner, 1983: „Handbook of stochastic methods“, Springer.
6. Kluge & Neugebauer, 1976: „Grundlagen der Thermodynamik“, VEB Verlag d. Wissenschaften.
7. Becker, 1966: „Theorie d. Wärme“, Springer.
8. Zubarew, Marozow & Röpke, 1996: „Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes, Vol. I & II“, Akademie Verlag.
9. Ebeling & Feistel, 1986: „Physik der Selbstorganisation“, Akademie Verlag, Berlin.
10. Feistel & Ebeling, 2011: „Physics of Selforganization and Evolution“, Wiley.



# Kapitel 1

## „Präambel“

Im Ensemble der physikalischen Theorien kommt der phänomenologischen Thermodynamik des Gleichgewichts (GGW) eine Schlüsselrolle zu! Warum? Während sich die Sicht auf andere physikalische Theorien – z.B. der Quantenmechanik – stetig entwickelt, haftet der Thermodynamik mit ihren, vor allem 1. & 2. Hauptsatz (Energie- & Entropiesatz), etwas Unumstößliches an — zu Recht! Es kann sehr gut sein, dass es uns Theoretikern in nicht so ferner Zeit gelingt, z.B. die Quantenmechanik mit der allgemeinen Relativitätstheorie zusammenzubringen und so unsere Sicht auf unser Weltbild vielleicht grundlegend zu ändern – wird niemand Grund finden, an den Hauptsätzen, den Grundpfeilern der Thermodynamik zu zweifeln.

So mag es nicht verwundern, dass der phänomenologischen - und auch statistischen Thermodynamik des GGW's in der Vergangenheit großer Erfolg beschert war und ist. Maschinen und Anlagen können damit dimensioniert werden, Phasenübergänge und -gleichgewichte werden charakterisiert, mit den Hauptsätzen kann zielsicher entschieden werden, ob Prozesse möglich sind oder diesen Gesetzen entgegenstehen. Gleichgewichtszustände und deren Änderungen unter GGW-Bedingungen können zuverlässig durch die allumfassende GGW-Bedingung berechnet werden: dem Maximum der Entropie,  $\delta S = 0$  und  $\delta^2 S < 0$  — und z.B. der Minima damit verwobener thermodynamischer Potenziale (innere Energie  $U$ , freie Energie  $F$ , Enthalpie  $H$ , freie Enthalpie  $G$  u.a.). Die GGW-Statistik nutzt gleiche Extremal- & Nebenbedingungen, um die GGW-Phasenraumverteilungen bzw. den GGW-Dichteoperator entsprechender Ensembles zu bestimmen. Entscheidend ist, dass während die GGW-Phänomenologie grundlegende Beziehungen, wie Zustandsgleichung, Wärmekapazitäten etc., aus der Erfahrung/Messungen empirisch beziehen muss, ist die statistische Theorie in der Lage, diese mit Hilfe mikroskopischer Zusammenhänge her-zuleiten. Wichtige Beispiele sind mikroskopische Begründung Zustandsgleichungen des *idealen*- oder auch *realen* Gases (van der Waals, „Cluster“-Entwicklung) o.auch Theorien der *spezifischen Wärme* – alles Parameter, die bei der GGW-Phänomenologie als empirisch bekannt vorge setzt werden müsse.

Trotz dieser unzweifelhaft zentralen Bedeutung der GGW-Thermodynamik im Konzert der physikalischen Theorien, können eine Reihe wichtiger Phänomene mit ihr nicht beschrieben werden. Dazu gehört alles was mit schnellen (in Bezug auf Zeitskalen thermischer oder diffusiver Ausgleichsprozesse) Zustandsänderungen im Zusammenhang steht: Strömungen, das Wettergeschehen – und dabei vor allem Extreme wie Tornados, Hurricans etc., Strukturbildungen – z.B. Stern- und Planetenentstehungen oder dissipative Strukturen u.v.a.m. Das liegt an den Annahmen, die man für Systeme machen muss, sollen sie mit der GGW-Thermodynamik beschreibbar sein: sie müssen räumlich homogen sein, Zustandsänderungen laufen adiabatisch langsam ab – d.h. so langsam, dass Ände-

rungen nur eine Sequenz von GGW-Prozessen durchlaufen, die Zustandsgrößen dabei als vollständige Differenziale formuliert werden können so dass schließlich nur Anfangs- und Endzustand – und nicht der Weg dahin und dessen Zeitdauer – eine Rolle spielen.

NGGW-Systeme sind i.a. nicht homogen, Prozesse laufen in ihnen nicht langsam ab und sie sind vor allem von *Strömen/Stromdichten*  $\vec{J}_\alpha$  der entsprechenden Zustandsgrößen  $Z_\alpha$  (ZG: Energie/Temperatur, Impuls, Masse, Ladung etc.) charakterisiert, die von sogenannten *thermodynamischen Kräften*  $X_\alpha$  (Abhängigkeiten der Entropie von den ZG's  $Z_\beta$ ) getrieben werden. Die Ausgleichsströme  $\vec{J}_\beta$  zeigen das Bestreben des Systems an, den GGW-Zustand herzustellen.

Auch hier wird die NGGW-Theorie in *Phänomenologie* und *Statistik* eingeteilt. Erstere quantifiziert die Ausgleichströme über empirische Koeffizienten – sogenannte *Onsager Koeffizienten*. Beispiele sind *Viskositäten*  $\eta, \zeta$  die den Impulsstromtensor  $\hat{J}_p$  in einer Gas oder Flüssigkeitströmung kennzeichnen – oder auch die *Wärmekapazität*  $\kappa$ , die den diffusiven *Wärmestrom*  $\vec{J}_Q \equiv \vec{Q}$  quantifiziert.

Diese Vorlesung gibt eine Einführung in *phänomenologische* und *statistische* Beschreibungen dieser NGGW-Ausgleichsprozesse. Zunächst wird die *Phänomenologie* mit der Definition der *empirischen Onsager Koeffizienten* präsentiert und in späteren Kapiteln wird eine *mikroskopische statistische Fundierung* dieser Größen mit der *kinetischen Theorie* bzw. *Stochastik* vorgestellt, wobei der Schwerpunkt auf der Kinetik liegt. Dabei werden neben der Physik/Kinetik von molekularen Gasen und Fluiden auch noch Exoten wie *granulare Gase* (Anwendung planetare Ringe & Planetenentstehung) diskutiert.



# Kapitel 2

## Mathematische Vorbetrachtungen

### 2.1 Kompakte Schreibweise: Vektoren & Tensoren

#### 2.1.1 Vektoren & Dyaden

##### Dyadenprodukt

Das Dyadenprodukt („zwei Vektoren ohne Verknüpfungszeichen“) ist die allgemeine Verknüpfung zweier Vektoren  $\Rightarrow$  Tensor. Die Mehrfachanwendung dieser Operation erzeugt Tensoren beliebiger Stufe. Ein beliebiger Vektor  $\vec{x}$  in kartesischen Koordinaten ausgedrückt lautet  $\vec{x} = \sum_i x_i \vec{e}_i$ . Damit ergibt die dyadische Verknüpfung:

$$\vec{x}\vec{y} = \sum_i x_i \vec{e}_i \sum_j y_j \vec{e}_j = \sum_{ij} x_i y_j \vec{e}_i \vec{e}_j \quad (2.1)$$

die einen Tensor 2. Stufe darstellt. Im Allgemeinen beschreiben Tensoren  $\hat{\sigma}$  physikalische Größen – in dem Fall ist es z.B. der Spannungstensor, der jeder Richtung  $\vec{n} = n_i \vec{e}_i$  eine Kraft pro Fläche zuordnet (gerichtete Druckkraft)

$$\vec{P} = \hat{\sigma} \cdot \vec{n} \quad \text{oder} \quad P_j = \sigma_{ij} n_i \quad , \quad (2.2)$$

wobei die Einstein'sche Summenkonvention verwendet wird, wenn nichts anderes ausdrücklich vereinbart ist.

Da physikalischen Vektorgrößen NICHT (hier z.B.  $\vec{P}$ ) von der Wahl des Koordinatensystems abhängen, d.h. die Komponenten eines Tensors müssen sich bei einer Koordinatentransformation (Trafomatrix  $\alpha$ )

$$\vec{n}' = \hat{\alpha} \cdot \vec{n} \quad (2.3)$$

in ganz bestimmter Weise transformieren:

$$\hat{\alpha} \cdot \hat{\sigma} = \hat{\sigma}' \cdot \hat{\alpha} \quad \text{oder} \quad \alpha_{ij} \sigma_{jk} = \sigma'_{ij} \alpha_{jk} \quad . \quad (2.4)$$

Relation (2.4) könnte man in einer Übung schön zeigen.

## Doppelt Skalares Produkt

Das doppelt skalare Produkt  $(:)$  ist die Verknüpfung zweier Tensoren, die schließlich ein Skalar liefert. Zwei beliebige Tensoren  $\hat{\mathbf{A}}$  und  $\hat{\mathbf{B}}$  ergeben in kartesischen Koordinaten die folgende Verknüpfungsvorschrift.

$$\hat{\mathbf{A}} : \hat{\mathbf{B}} = A_{ij} \vec{e}_i \vec{e}_j : B_{kl} \vec{e}_k \vec{e}_l = \delta_{jk} \delta_{il} A_{ij} B_{kl} = A_{ij} B_{ji} \quad (2.5)$$

Als Merkregel zur Erstellung der Kronecker-Symbole gilt: Es wirken zunächst die am dichtesten beieinander stehenden Einheitsvektoren aufeinander. An dieser Stelle entsteht dadurch  $\delta_{jk}$  und nicht eine der anderen möglichen Kombinationen. Diese Regel gilt aber für Vektorverknüpfungen und Anwendungen allgemein und tritt nicht nur im Falle des doppelt skalaren Produktes auf.

### 2.1.2 Das Nabla-Kalkül

In der Physik spielen Gradienten oder Divergenzen von (Skalar- o. Vektor-) Feldern die gleiche Rolle wie physikalische Größen, m.a.W. sie ändern bei Wandel des Koordinatensystems keineswegs ihre Bedeutung. Aus diesem Grunde ist eine Vektorformulierung von Differenzialoperationen recht praktisch – wie sie z.B. mit Hilfe des Nabla-Kalküls in kartesischen Koordinaten

$$\nabla = \vec{e}_i \frac{\partial}{\partial x_i} = \vec{e}_i \partial_i = \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \quad (2.6)$$

gegeben ist. Im nächsten Abschnitt arbeiten wir mit kartesischen Koordinaten, die den großen Vorteil haben, nicht selbst vom Ort abzuhängen.

Damit kann der **Gradient eines Skalarfeldes**  $\Phi(\vec{r})$  – z.B. die (negative) konservative Kraft – als

$$\text{grad } \Phi(\vec{r}) = \nabla \Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial \vec{r}} = \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \vec{e}_i = \left( = -\vec{F} \right) \quad (2.7)$$

geschrieben werden. Quellen bzw. Senken von Feldern sind als **Divergenzen von Vektorfeldern** darstellbar, die formal als Skalarprodukt des Nabla-Kalküls mit dem Vektorfeld gebildet werden

$$\text{div } \vec{D} = \nabla \cdot \vec{D} = \partial_j D_j \quad (= \varrho_q) \quad . \quad (2.8)$$

Identifizieren wir  $\vec{D}$  mit der dielektrischen Verschiebung und mit  $\varrho_q$  die Ladungsdichte so erkennen wir eine der berühmten *Maxwellschen* Gleichungen der Elektrodynamik.

Analog wählen wir die Wirbel des elektrischen Feldes  $\vec{E}$

$$\text{rot } \vec{E} = \nabla \times \vec{D} = \varepsilon_{ijk} \partial_j E_k \vec{e}_k \quad \left( = -\partial_t \vec{B} \right) \quad . \quad (2.9)$$

aus dem Induktionsgesetz der *Maxwellschen* Gleichungen.  $\varepsilon_{ijk}$  ist der vollständig unsymmetrische Tensor (Vorzeichenwechsel bei Vertauschung der Indizes, Verschwinden bei identischen Indizes).

### 2.1.3 Nacheinanderausführung von Differenzialoperationen

Hier werden wir einige wenige Verknüpfungen unter Verwendung des Nabla aufzeigen – weiter unten sind eine Vielzahl solcher Ausdrücke direkt gegeben. Hier wollen wir nur das Prinzip der Berechnung einfacherer Ausdrücke mit Hilfe der kartesischen Koordinaten andeuten, mit denen die Ausdrücke sehr einfach bleiben.

## Divergenz eines Gradienten - Laplace Operator

Zunächst wenden wir uns dem *Skalarfeld* zu – Beispiel:  $\vec{E} = -\nabla U$  aus Gleichung (2.8):

$$\operatorname{div} \operatorname{grad} U = \nabla \cdot \nabla U = \partial_i \partial_j U \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j = \partial_i^2 U = \Delta U \quad (2.10)$$

womit man im Falle des statischen elektrischen Feldes die Poissongleichung gewinnt

$$\Delta U = -\frac{1}{\varepsilon_0} \varrho_q \quad (2.11)$$

In der Quantifizierung von fluiden NGGW-Zuständen wird uns aber auch oft (Navier-Stokes Gleichung) der Laplace-Operator angewandt auf das Geschwindigkeitsfeld  $\vec{u}(\vec{r}, t)$  begegnet. Hierbei müssen wir den Entwicklungssatz anwenden, um auf den Laplace-Operator zu kommen:

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \operatorname{grad} \vec{u} &= \nabla \cdot \nabla \vec{u} = \Delta \vec{u} = \\ &= \nabla (\nabla \cdot \vec{u}) - \nabla \times (\nabla \times \vec{u}) = \operatorname{grad} \operatorname{div} \vec{u} - \operatorname{rot} (\operatorname{rot} \vec{u}) \quad (2.12) \end{aligned}$$

Es tritt bei den Vektorfeldern also noch ein wirbeldominierter Term hinzu – Potenzialströmungen liegen also nur vor, wenn  $\nabla \times \vec{u} = 0$  gilt, also die Strömung wirbelfrei ist.

## Divergenz eines Tensors

Gegeben sei ein beliebiges Tensorfeld (2. Stufe)  $\hat{\mathbf{A}}(\vec{r}, t)$ . Dessen *Divergenz* ergibt dann

$$\nabla \cdot \hat{\mathbf{A}} = \vec{e}_i \partial_i \cdot A_{jk} \vec{e}_j \vec{e}_k = \delta_{ij} \partial_i A_{jk} \vec{e}_k = \partial_j A_{jk} \vec{e}_k \quad (2.13)$$

einen Vektor.

Die Anwendung der Divergenz auf den Schertensor

$$\hat{\boldsymbol{\epsilon}} = \frac{1}{2} [\nabla \vec{u} + \vec{u} \nabla] = \quad (2.14)$$

der eine bedeutende Rolle in der Kontinuumsmechanik spielt (Hydrodynamik, Elastizitätstheorie), ergibt:

$$\nabla \cdot \hat{\boldsymbol{\epsilon}} = \frac{1}{2} \nabla \cdot (\nabla \vec{u} + \vec{u} \nabla) \quad (2.15)$$

Die Rechnung in kartesischen Koordinaten liefert:

$$\vec{e}_i \partial_i [(\partial_j u_k + \partial_k u_j) \vec{e}_j \vec{e}_k] = \delta_{ij} (\partial_i \partial_j u_k + \partial_i \partial_k u_j) \vec{e}_k \quad (2.16)$$

$$= (\partial_j \partial_j u_k + \partial_j \partial_k u_j) \vec{e}_k \quad (2.17)$$

$$= (\partial_j^2 u_k + \partial_k \partial_j u_j) \vec{e}_k \quad (2.18)$$

so dass man schreiben kann

$$\nabla \cdot \hat{\boldsymbol{\epsilon}} = \frac{1}{2} [\Delta \vec{u} + \nabla (\nabla \cdot \vec{u})] \quad (2.19)$$

## Doppelt skalares Produkt mit dem Schertensor

Die doppelt skalare Multiplikation des Schertensors mit dem Einheitstensor ergibt

$$\hat{\epsilon} : p\hat{I} = \frac{1}{2} (\nabla\vec{u} + \vec{u}\nabla) : p\hat{I} \quad (2.20)$$

$$= \frac{p}{2} (\partial_i u_j + \partial_j u_i) \vec{e}_i \vec{e}_j : \vec{e}_k \vec{e}_k \quad (2.21)$$

$$= \frac{p}{2} (\partial_i u_j + \partial_j u_i) \delta_{ij} \delta_{jk} = \frac{p}{2} (\partial_i u_i + \partial_i u_i) \quad (2.22)$$

$$= p \nabla \cdot \vec{u} \quad (2.23)$$

in diesem Fall die Volumenänderungsleistung in einem Gas oder Fluid mit dem Druck  $p$ .

### 2.1.4 Krummlinige Koordinaten & Nabla-Kalkül

Bislang haben wir mit kartesischen Koordinaten operiert. Jetzt wenden wir uns der Frage zu, welche Form z.B. oben aufgeführte Differenzialoperationen annehmen, wenn ich zu krummlinigen Koordinaten mit Hilfe der Transformationen

$$\begin{aligned} x_i &= x_i(q_1, q_2, q_3) \quad \text{mit } i = x, y, z \\ \vec{r} &= x_i(q_1, q_2, q_3) \vec{e}_i \end{aligned} \quad (2.24)$$

wechsele.

Die Einheitsvektoren  $\vec{e}_{q_\nu}$  und die Skalenfaktoren  $g_\nu$  für die neuen Koordinaten lauten dann

$$\vec{e}_{q_\nu} = \frac{1}{g_\nu} \frac{\partial \vec{r}}{\partial q_\nu} \quad (2.25)$$

$$g_\nu^2 = \frac{\partial x_j}{\partial q_\nu} \frac{\partial x_j}{\partial q_\nu} = \left| \frac{\partial \vec{r}}{\partial q_\nu} \right|^2 \quad (2.26)$$

Das Nabla-Kalkül ist dann mit

$$\nabla = \frac{\vec{e}_\nu}{g_\nu} \frac{\partial}{\partial q_\nu} \quad (2.27)$$

gegeben, was in einer **Übungsaufgabe** nachvollzogen werden sollte [**Gleiches gilt für die folgenden Ausdrücke** – man beachte, dass nach Gln. (??)-(2.26) die Einheitsvektoren *mit abgeleitet werden müssen*]. Die Divergenz eines Vektors  $\vec{A}$  lautet damit

$$\text{div } \vec{A} = \frac{1}{g_1 g_2 g_3} \left\{ \frac{\partial}{\partial q_1} (g_2 g_3 A_1) + \frac{\partial}{\partial q_2} (g_1 g_3 A_2) + \frac{\partial}{\partial q_3} (g_1 g_2 A_3) \right\} \quad (2.28)$$

Den Laplace-Operator gewinnt durch Nacheinanderausführung zunächst des Gradienten und danach der Divergenz:

$$\Delta = \frac{1}{g_1 g_2 g_3} \left\{ \frac{\partial}{\partial q_1} \left( \frac{g_2 g_3}{g_1} \right) \frac{\partial}{\partial q_1} + \frac{\partial}{\partial q_2} \left( \frac{g_1 g_3}{g_2} \right) \frac{\partial}{\partial q_2} + \frac{\partial}{\partial q_3} \left( \frac{g_1 g_2}{g_3} \right) \frac{\partial}{\partial q_3} \right\} \quad (2.29)$$

Das soll als allgemeine Zusammenstellung bzgl. Krummliniger Koordinaten reichen. Mit den Definitionen (2.24) kann man dann sukzessive alle nötigen Differentialausdrücke über Anwendung des Nabla-Kalküls in speziellen krummlinigen Koordinaten aufstellen.

Der Vorteil des Nabla-Kalküls besteht in seiner Unabhängigkeit von der Wahl der Koordinaten.

Der folgende Einschub stellt einige Formeln krummliniger Koordinaten – kartesische, Zylinder- & Kugelkoordinaten – in einer Übersicht zusammen:

## Einschub – krummlinige Koordinaten.

### Felder

**Skalare Felder:**  $\Phi(x, y, z)$  ordnen jedem Raumpunkt  $(x, y, z)$  ein Skalar  $\Phi$  zu. Beispiel: Temperaturfelder  $T(x, y, z)$ , Dichtefelder  $\rho(x, y, z)$  usw.

**Vektorielle Felder:**  $\vec{A}(x, y, z)$  ordnen jedem Raumpunkt  $(x, y, z)$  ein Vektor  $\vec{A}$  zu. Beispiel: Fließgeschwindigkeitsfelder  $\vec{v}(x, y, z)$ , elektrische – und magnetische Felder  $\vec{E}(x, y, z)$ , bzw.  $\vec{B}(x, y, z)$  usw.

**Tensoren:**  $\hat{A}(x, y, z)$

### Nabla-Operator, Laplace-Operator, Gradient, Divergenz und Rotation

Nabla-Operator

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \vec{e}_x + \frac{\partial}{\partial y} \vec{e}_y + \frac{\partial}{\partial z} \vec{e}_z$$

Gradient eines Skalar-Feldes (ist ein Vektor-Feld)

$$\text{grad } \Phi = \nabla \Phi = \frac{\partial}{\partial x} \Phi \vec{e}_x + \frac{\partial}{\partial y} \Phi \vec{e}_y + \frac{\partial}{\partial z} \Phi \vec{e}_z$$

Divergenz eines Vektor-Feldes (ist ein Skalar-Feld)

$$\text{div } \vec{A} = \nabla \cdot \vec{A} = \frac{\partial}{\partial x} A_x + \frac{\partial}{\partial y} A_y + \frac{\partial}{\partial z} A_z$$

Rotation eines Vektor-Feldes ergibt wieder ein Vektor-Feld:

$$\begin{aligned} \text{rot } \vec{A} = \nabla \times \vec{A} &= \begin{vmatrix} \vec{e}_x & \vec{e}_y & \vec{e}_z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ A_x & A_y & A_z \end{vmatrix} \\ &= \left( \frac{\partial}{\partial y} A_z - \frac{\partial}{\partial z} A_y \right) \vec{e}_x + \left( \frac{\partial}{\partial z} A_x - \frac{\partial}{\partial x} A_z \right) \vec{e}_y + \left( \frac{\partial}{\partial x} A_y - \frac{\partial}{\partial y} A_x \right) \vec{e}_z \end{aligned}$$

Der Gradient eines Skalar-Feldes gibt in jedem Punkt Betrag und Richtung der größten Steigung an.

Die Divergenz eines Vektor-Feldes ist ein Maß für den Fluss der Vektorgröße in jedem Raumpunkt, d.h. die Divergenz mißt die Quell- bzw. Senkenstärke eines Vektorfeldes ( $\text{div } \vec{A} > 0 \rightarrow$  Quelle,  $\text{div } \vec{A} < 0 \rightarrow$  Senke).

Die Rotation eines Vektor-Feldes ist ein Maß für die Wirbelstärke eines Vektorfeldes.

### Einige nützliche Formeln:

$$\nabla * (A + B) = \nabla * A + \nabla * B \tag{2.30}$$

$$\tag{2.31}$$

wobei  $*$  für Divergenz, Gradient oder Rotation steht und  $A, B$  sowohl für Skalarfunktionen (beim Gradienten), als auch für Vektorfunktionen (bei Rotation und Divergenz) steht.

$$\begin{aligned}
\nabla \cdot (\Phi \vec{A}) &= (\nabla \Phi) \cdot \vec{A} + \Phi (\nabla \cdot \vec{A}) \\
\nabla \times (\Phi \vec{A}) &= (\nabla \Phi) \times \vec{A} + \Phi (\nabla \times \vec{A}) \\
\nabla \cdot (\vec{A} \times \vec{B}) &= \vec{B} \cdot (\nabla \times \vec{A}) - \vec{A} \cdot (\nabla \times \vec{B}) \\
\nabla \times (\vec{A} \times \vec{B}) &= (\vec{B} \cdot \nabla) \vec{A} - \vec{B} (\nabla \cdot \vec{A}) - (\vec{A} \cdot \nabla) \vec{B} + \vec{A} (\nabla \cdot \vec{B}) \\
\nabla (\vec{A} \cdot \vec{B}) &= (\vec{B} \cdot \nabla) \vec{A} + (\vec{A} \cdot \nabla) \vec{B} + \vec{B} \times (\nabla \times \vec{A}) + \vec{A} \times (\nabla \times \vec{B})
\end{aligned} \tag{2.32}$$

## Mehrfachanwendung des Nabla-Operators und Laplace-Operator

**Laplace-Operator** (Skalar)

$$\Delta = \nabla \cdot \nabla = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \vec{a} \tag{2.33}$$

Weitere Mehrfachausführungen des Nabla-Operators sind:

$$\begin{aligned}
\text{div}(\text{grad } \Phi) &= \nabla \cdot (\nabla \Phi) = \Delta \Phi = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Phi + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \Phi + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \Phi \Rightarrow \text{(Skalar)} \\
\text{grad}(\text{div } \vec{A}) &= \nabla(\nabla \cdot \vec{A}) \Rightarrow \text{(Vektor)} \\
\text{rot}(\text{rot } \vec{A}) &= \nabla \times (\nabla \times \vec{A}) = \nabla(\nabla \cdot \vec{A}) - \Delta \vec{A} \Rightarrow \text{(Vektor)}
\end{aligned}$$

Als sehr nützlich erweisen sich die verschwindenden Kombinationen – siehe z.B. Herleitung der Balance-Gleichungen für Energie und Ladung, sowie auch der Wellengleichung in der E-Dynamik:

$$\text{rot}(\text{grad } \Phi) = \nabla \times (\nabla \Phi) = \begin{vmatrix} \vec{e}_x & \vec{e}_y & \vec{e}_z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ \frac{\partial}{\partial x} \Phi & \frac{\partial}{\partial y} \Phi & \frac{\partial}{\partial z} \Phi \end{vmatrix} \equiv 0 \tag{2.34}$$

$$\text{div}(\text{rot } \vec{A}) = \nabla \cdot (\nabla \times \vec{A}) \equiv 0 \tag{2.35}$$

## Zylinderkoordinaten

Definitionen der Koordinaten, Einheitsvektoren und des Nabla-Kalküls:

$$\begin{aligned}
x &= r \cos \phi & y &= r \sin \phi & z &= z \\
\vec{e}_r &= \cos \phi \vec{e}_x + \sin \phi \vec{e}_y & \vec{e}_\phi &= -\sin \phi \vec{e}_x + \cos \phi \vec{e}_y & \vec{e}_z &= \vec{e}_z \\
\nabla &= \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\vec{e}_\phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} + \vec{e}_z \frac{\partial}{\partial z}
\end{aligned}$$

## Gradient, Divergenz und Rotation

$$\begin{aligned}\text{grad } \Phi &= \nabla \Phi = \frac{\partial}{\partial r} \Phi \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \Phi \vec{e}_\phi + \frac{\partial}{\partial z} \Phi \vec{e}_z \\ \text{div } \vec{A} &= \nabla \cdot \vec{A} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r A_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} A_\phi + \frac{\partial}{\partial z} A_z\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{rot } \vec{A} &= \nabla \times \vec{A} = \frac{1}{r} \begin{vmatrix} \vec{e}_r & r \vec{e}_\phi & \vec{e}_z \\ \frac{\partial}{\partial r} & \frac{\partial}{\partial \phi} & \frac{\partial}{\partial z} \\ A_r & r A_\phi & A_z \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{r} \left[ \left( \frac{\partial}{\partial \phi} A_z - \frac{\partial}{\partial z} (r A_\phi) \right) \vec{e}_r + \right. \\ &\quad \left. + \left( r \frac{\partial}{\partial z} A_r - r \frac{\partial}{\partial r} A_z \right) \vec{e}_\phi + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{r} \left( \frac{\partial}{\partial r} (r A_\phi) - \frac{\partial}{\partial \phi} A_r \right) \vec{e}_z \right]\end{aligned}$$

mit  $\vec{A} = A_r \vec{e}_r + A_\phi \vec{e}_\phi + A_z \vec{e}_z$ .

## Der Laplace-Operator:

$$\Delta \Phi = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2}$$

**Komponenten von  $(\vec{A} \cdot \nabla \vec{B})$**   $\Rightarrow$  wird in der Hydrodynamik (Konvektionsterme) gebraucht.

$$\begin{aligned}\left[ (\vec{A} \cdot \nabla \vec{B}) \right]_r &= A_r \frac{\partial}{\partial r} B_r + \frac{A_\phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} B_r + A_z \frac{\partial}{\partial z} B_r - \frac{A_\phi B_\phi}{r} \\ \left[ (\vec{A} \cdot \nabla \vec{B}) \right]_\phi &= A_r \frac{\partial}{\partial r} B_\phi + \frac{A_\phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} B_\phi + A_z \frac{\partial}{\partial z} B_\phi + \frac{A_\phi B_r}{r} \\ \left[ (\vec{A} \cdot \nabla \vec{B}) \right]_z &= A_r \frac{\partial}{\partial r} B_z + \frac{A_\phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} B_z + A_z \frac{\partial}{\partial z} B_z\end{aligned}$$

**Divergenz eines Tensors  $\vec{\Pi}$**   $\Rightarrow$  Kontinuumsmechanik (Spannungs-Gleichgewicht) oder Hydrodynamik (Effekte der Zähigkeit/Reibung):

$$\begin{aligned}(\nabla \cdot \vec{\Pi})_r &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \Pi_{rr}) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} (\Pi_{\phi r}) + \frac{\partial}{\partial z} (\Pi_{zr}) - \frac{1}{r} (\Pi_{\phi\phi}) \\ (\nabla \cdot \vec{\Pi})_\phi &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \Pi_{r\phi}) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} (\Pi_{\phi\phi}) + \frac{\partial}{\partial z} (\Pi_{z\phi}) + \frac{1}{r} (\Pi_{\phi r}) \\ (\nabla \cdot \vec{\Pi})_z &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \Pi_{rz}) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} (\Pi_{\phi z}) + \frac{\partial}{\partial z} (\Pi_{zz})\end{aligned}$$

## Kugelkoordinaten

### Gradient, Divergenz und Rotation

$$x = r \sin \theta \cos \phi ; \quad y = r \sin \theta \sin \phi ; \quad z = r \cos \theta \quad (2.36)$$

$$\vec{e}_r = \sin \theta (\cos \phi \vec{e}_x + \sin \phi \vec{e}_y) + \cos \theta \vec{e}_z \quad (2.37)$$

$$\vec{e}_\phi = -\sin \phi \vec{e}_x + \cos \phi \vec{e}_y \quad (2.38)$$

$$\vec{e}_\theta = \cos \theta (\cos \phi \vec{e}_x + \sin \phi \vec{e}_y) - \sin \theta \vec{e}_z \quad (2.39)$$

$$\nabla = \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\vec{e}_\theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\vec{e}_\phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (2.40)$$

$$\text{grad } \Phi = \nabla \Phi = \frac{\partial}{\partial r} \Phi \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \Phi \vec{e}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \Phi \vec{e}_\phi \quad (2.41)$$

$$\begin{aligned} \text{div } \vec{A} &= \nabla \cdot \vec{A} = \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 A_r) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta A_\theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} A_\phi \end{aligned} \quad (2.42)$$

$$\begin{aligned} \text{rot } \vec{A} &= \nabla \times \vec{A} = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \begin{vmatrix} \vec{e}_r & r \vec{e}_\theta & r \sin \theta \vec{e}_\phi \\ \frac{\partial}{\partial r} & \frac{\partial}{\partial \theta} & \frac{\partial}{\partial \phi} \\ A_r & r A_\theta & r \sin \theta A_\phi \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[ \left( \frac{\partial}{\partial \theta} (r \sin \theta A_\phi) - \frac{\partial}{\partial \phi} (r A_\theta) \right) \vec{e}_r + \right. \\ &\quad + \left( \frac{\partial}{\partial \phi} A_r - \frac{\partial}{\partial r} (r \sin \theta A_\phi) \right) r \vec{e}_\theta + \\ &\quad \left. + \left( \frac{\partial}{\partial r} (r A_\theta) - \frac{\partial}{\partial \theta} A_r \right) r \sin \theta \vec{e}_\phi \right] \end{aligned} \quad (2.43)$$

mit  $\vec{A} = A_r \vec{e}_r + A_\theta \vec{e}_\theta + A_\phi \vec{e}_\phi$ .

Der für uns in der Quantenmechanik entscheidende Ausdruck ist mit Laplace-Operator in Kugelkoordinaten

$$\Delta \Phi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (2.44)$$

gegeben.

Der Vollständigkeit halber werden auch noch die Komponenten der Wirkung des Laplace-Operators auf einen Vektor,

$$\text{div grad } \vec{A} = \nabla \cdot (\nabla \vec{A})$$



angegeben:

$$\begin{aligned} [\Delta \vec{A}]_r &= \Delta A_r - \frac{2A_r}{r^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial A_\theta}{\partial \theta} - \frac{2A_\theta \cos \theta}{r^2} - \frac{2}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial A_\phi}{\partial \phi} \\ [\Delta \vec{A}]_\theta &= \Delta A_\theta + \frac{2}{r^2} \frac{\partial A_\theta}{\partial \theta} - \frac{A_\theta}{r^2 \sin^2 \theta} - \frac{2 \cos \theta}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial A_\phi}{\partial \phi} \\ [\Delta \vec{A}]_\phi &= \Delta A_\phi - \frac{A_\phi}{r^2 \sin^2 \phi} + \frac{2}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial A_\phi}{\partial \phi} \end{aligned}$$

– Ausdrücke, die ebenfalls in der Hydrodynamik bzw. Kontinuummechanik benötigt werden.

### Divergenz eines Tensors $\vec{\Pi}$

$$\begin{aligned} (\nabla \cdot \vec{\Pi})_r &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \Pi_{rr}) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\Pi_{\theta r} \sin \theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \Pi_{\phi r} - \frac{\Pi_{\theta\theta} - \Pi_{\phi\phi}}{r} \\ (\nabla \cdot \vec{\Pi})_\theta &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \Pi_{r\theta}) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\Pi_{\theta\theta} \sin \theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \Pi_{\phi\theta} + \frac{\Pi_{\theta r}}{r} + \frac{\cot \theta}{r} \Pi_{\phi\phi} \\ (\nabla \cdot \vec{\Pi})_\phi &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \Pi_{r\phi}) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\Pi_{\theta\phi} \sin \theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \Pi_{\phi\phi} + \frac{\Pi_{\phi r}}{r} + \frac{\cot \theta}{r} \Pi_{\phi\theta} \end{aligned}$$

### Integralsätze

Satz von Gauß

$$\int_V \operatorname{div} \vec{A} \, dV = \int_F \vec{A} \cdot \vec{n} \, dF$$

Satz von Stokes

$$\int_C \vec{A} \cdot d\vec{r} = \int_F \vec{n} \cdot \operatorname{rot} \vec{A} \, dF$$


---

## 2.2 Totales Differenzial, Transformationen & Jacobi-Determinante

**Annahmen:** Betrachten zwei unabhängige ZG:  $x_1, x_2$  und die davon abhängigen Variablen  $y_1, y_2$ . Des Weiteren soll es sich um ZG's handeln, also deren Änderungen als totale Differenziale darstellbar sind

$$dy_1 = \left. \frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right|_{x_2} dx_1 + \left. \frac{\partial y_1}{\partial x_2} \right|_{x_1} dx_2 \quad (2.45)$$

$$dy_2 = \left. \frac{\partial y_2}{\partial x_1} \right|_{x_2} dx_1 + \left. \frac{\partial y_2}{\partial x_2} \right|_{x_1} dx_2 \quad (2.46)$$

**Zwischendefinition – totales Differenzial:**

$$dU = \frac{\partial U}{\partial \vec{x}} \cdot d\vec{x} = \frac{\partial U}{\partial x_i} dx_i = Y_i dx_i \quad (2.47)$$

$$A_i B_i = \sum_i A_i B_i \quad (2.48)$$

wobei letzteres die Einsteinsche Summenkonvention ist, die wir im folgenden immer verwenden werden, so nichts anderes vereinbart wird.

Schwarz'scher Satz:

$$\frac{\partial Y_i}{\partial x_j} = \frac{\partial Y_j}{\partial x_i} \quad (2.49)$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 U}{\partial x_j \partial x_i} \quad (2.50)$$

Die Beziehungen (2.45)-(2.46) lauten in kompakter Form

$$d\vec{y} = \hat{\mathbf{M}} \cdot dx \quad (2.51)$$

$$\begin{pmatrix} dy_1 \\ dy_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left. \frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right|_{x_2} & \left. \frac{\partial y_1}{\partial x_2} \right|_{x_1} \\ \left. \frac{\partial y_2}{\partial x_1} \right|_{x_2} & \left. \frac{\partial y_2}{\partial x_2} \right|_{x_1} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} dx_1 \\ dx_2 \end{pmatrix} \quad (2.52)$$

Die Determinante der Matrix  $\hat{\mathbf{M}}$  wird als Jacobi-Determinante

$$\mathcal{J} = |\mathbf{M}| = \frac{\partial(y_1, y_2)}{\partial(x_1, x_2)} \quad (2.53)$$

bezeichnet. Sollte diese nicht verschwinden, d. h.  $\mathcal{J} = 0$ , kann das System (2.52) formal mit Hilfe der Cramerschen Regel invertiert werden

$$dx_i = \frac{Det \hat{\mathbf{M}}_i}{\mathcal{J}} \quad (2.54)$$

$$Det \hat{\mathbf{M}}_1 = \begin{vmatrix} dx_1 & \left. \frac{\partial y_1}{\partial x_2} \right|_{x_1} \\ dx_2 & \left. \frac{\partial y_2}{\partial x_2} \right|_{x_1} \end{vmatrix} \quad (2.55)$$

$$Det \hat{\mathbf{M}}_2 = \begin{vmatrix} \left. \frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right|_{x_2} & dx_1 \\ \left. \frac{\partial y_2}{\partial x_1} \right|_{x_2} & dx_2 \end{vmatrix} \quad (2.56)$$

Für Transformationen von Differenzialen und Wahrscheinlichkeits-(WK) Dichten gilt:

$$dy_1 dy_2 = \mathcal{J}(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = \frac{\partial(y_1, y_2)}{\partial(x_1, x_2)} dx_1 dx_2 \quad (2.57)$$

$$\varrho(\vec{x}) = \varrho[\vec{y}(\vec{x})] \frac{\partial(\vec{y})}{\partial(\vec{x})} = \varrho[\vec{y}(\vec{x})] \frac{\partial(y_1, \dots, y_n)}{\partial(x_1, \dots, x_n)} \quad (2.58)$$

wobei wir auf die Bedeutung der Wahrscheinlichkeitsdichten in Balde zu sprechen kommen.

Beziehung (2.57) kann wie folgt plausibel gemacht werden:

⇒ schreiben die Darstellungen (4.56) & (2.52) in vektorieller Form im Zustandsraum der unabhängigen ZG's (⇒ **fakultative Übung**: Beispiel krummliniger Polar- bzw. Kugelkoordinaten).

Ein exakter differenzialgeometrischer Beweis kann in Monographien der Differentialgeometrie gefunden werden, worauf wir hier verzichten wollen.

**Annahme:**  $\vec{y} = y_1 \vec{e}_1 + y_2 \vec{e}_2$

Differenziation liefert:

$$\begin{aligned} d\vec{y} &= \left\{ \left. \frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right|_{x_2} dx_1 + \left. \frac{\partial y_1}{\partial x_2} \right|_{x_1} dx_2 \right\} \vec{e}_1 + \\ &+ \left\{ \left. \frac{\partial y_2}{\partial x_1} \right|_{x_2} dx_1 + \left. \frac{\partial y_2}{\partial x_2} \right|_{x_1} dx_2 \right\} \vec{e}_2 . \end{aligned}$$

Wir definieren Vektoren des Zuwachses von  $\vec{y}$  in den Richtungen  $x_1$  und  $x_2$  als:

$$\begin{aligned} d\vec{y}|_{x_1} &= \left( \left. \frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right|_{x_2} \vec{e}_1 + \left. \frac{\partial y_2}{\partial x_1} \right|_{x_2} \vec{e}_2 \right) dx_1 \\ d\vec{y}|_{x_2} &= \left( \left. \frac{\partial y_1}{\partial x_2} \right|_{x_2} \vec{e}_1 + \left. \frac{\partial y_2}{\partial x_2} \right|_{x_2} \vec{e}_2 \right) dx_2 \end{aligned}$$

Aus diesen Vektoren können Flächenelemente, Volumenelemente und auch Skalenfaktoren sowie Einheitsvektoren konstruiert werden.

**Flächenelement:**

$$\begin{aligned}
 d\vec{A} &= d\vec{y}|_{x_1} \times d\vec{y}|_{x_1} = \\
 &= \left\{ \frac{\partial y_1}{\partial x_1} \Big|_{x_2} \frac{\partial y_2}{\partial x_2} \Big|_{x_2} \vec{e}_1 \times \vec{e}_2 + \frac{\partial y_2}{\partial x_1} \Big|_{x_2} \frac{\partial y_1}{\partial x_2} \Big|_{x_2} \vec{e}_2 \times \vec{e}_1 \right\} dx_1 dx_2 = \\
 &= \left\{ \frac{\partial y_1}{\partial x_1} \Big|_{x_2} \frac{\partial y_2}{\partial x_2} \Big|_{x_2} - \frac{\partial y_2}{\partial x_1} \Big|_{x_2} \frac{\partial y_1}{\partial x_2} \Big|_{x_2} \right\} (dx_1 dx_2) \vec{e}_1 \times \vec{e}_2, \quad (2.59)
 \end{aligned}$$

woraus für die Beträge wird

$$|d\vec{y}|_{x_1} \times d\vec{y}|_{x_1}| = dy_1 dy_2 = \frac{\partial(y_1, y_2)}{\partial(x_1, x_2)} dx_1 dx_2, \quad (2.60)$$

und im Allgemeinen kann formuliert werden

$$\boxed{\prod_{i=1}^n dy_i = \frac{\partial(y_1, \dots, y_n)}{\partial(x_1, \dots, x_n)} \prod_{i=1}^n dx_i} \quad (2.61)$$

**Eigenschaften der Jacobideterminante:**

Verallgemeinerte *Kettenregel*:

$$\frac{\partial(u_1, \dots, u_n)}{\partial(x_1, \dots, x_n)} = \frac{\partial(u_1, \dots, u_n)}{\partial(w_1, \dots, w_n)} \cdot \frac{\partial(w_1, \dots, w_n)}{\partial(x_1, \dots, x_n)} \quad (2.62)$$

Zeilen- o. Spaltenvertauschung

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial(u_1, \dots, u_i, \dots, u_j, \dots, u_n)}{\partial(x_1, \dots, x_k, \dots, x_l, \dots, x_n)} &= - \frac{\partial(u_1, \dots, u_j, \dots, u_i, \dots, u_n)}{\partial(x_1, \dots, x_n)} = \\
 &= - \frac{\partial(u_1, \dots, u_n)}{\partial(x_1, \dots, x_l, \dots, x_k, \dots, x_n)} \quad (2.63)
 \end{aligned}$$

Einfache Differenziation

$$\frac{\partial u}{\partial x_1} \Big|_{x_2, \dots, x_n} = \frac{\partial(u_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x_1} & & 0 \\ & 1 & \\ & & \ddots \\ 0 & & & 1 \end{vmatrix} \quad (2.64)$$

Aus der Kettenregel folgt die *inverse Jacobi-Matrix*

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial(u_1, \dots, u_n)}{\partial(x_1, \dots, x_n)} \cdot \frac{\partial(x_1, \dots, x_n)}{\partial(u_1, \dots, u_n)} &= 1 \\
 \frac{\partial(u_1, \dots, u_n)}{\partial(x_1, \dots, x_n)} &= \left( \frac{\partial(x_1, \dots, x_n)}{\partial(u_1, \dots, u_n)} \right)^{-1} \quad (2.65)
 \end{aligned}$$

## 2.3 Wahrscheinlichkeits (WK) - Rechnung

Definitionen zur WK-Rechnung

*Wahrscheinlichkeit* (WK):  $0 \leq p(A) \leq 1$

$p \cdot 100$  gibt die WK (in Prozent) dafür an, dass das Ereignis  $A$  (was auch immer das sei) eintritt. Sie werden begründet mit dem Grenzwert der

*relativen Häufigkeiten*:  $p(A) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left( \frac{N_A}{N} \right)$

**Rechenregeln & Definitionen:**

*Unmögliches Ereignis* (A) :  $p(A) = 0$

*Sicheres Ereignis* (A) :  $p(A) = 1$

WK des Eintretens sich ausschließender Ereignisse  $A$  und  $B$  – *die Elementarereignisse*;

$$p(A \cup B) = p(A) + p(B) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_A + N_B}{N}$$

oder allgemein für  $n$  Elementarereignisse:

$$p(A_1 \cup A_2 \cup \dots \cup A_i \cup \dots) = \sum_i p(A_i) \quad (2.66)$$

Die Wahrscheinlichkeiten des Auftretens irgendeines Ereignisses führt zur

*Normierung*

$$\boxed{\sum_A p(A) = 1} \quad (2.67)$$

WK, dass ein Ereignis  $B$  nicht eintritt

$$p(\text{no } B) = 1 - p(B) = \sum_i p_i - p(B) \quad (2.68)$$

Zusammengesetzte/kombinierte Ereignisse

Beispiel: Wurf zweier Würfel mit dem Ergebnis 6'er Pasch  $p(6 \cup 6) = 1/36$ .

- *Wichtige Annahme:* A priori **gleiche Wahrscheinlichkeiten** für Elementarereignisse!!  
 ⇒ wichtige Voraussetzung bei der statistischen Mechanik.

*Würfel:* Elementarereignisse  $p(1) = \dots = p(6) = 1/6$  (weil 6 identische Seitenflächen)

2. Wurf eröffnet wieder 6 Möglichkeiten  $p = 6^{-1} \times 6^{-1} = 1/36$ , weil der Wurf von 2 Würfeln 36 mögliche Ausgänge hat  $\Leftrightarrow$  vorausgesetzt es handelt sich um **unkorrelierte Ereignisse = Elementarereignisse**.

### Unabhängige Ereignisse

$$\boxed{p(A_1 \cap A_2 \dots) = \prod_i p(A_i)} \quad (2.69)$$

### Bedingte WK'sq

$$p_{1|1}(A \cap B) = p(A) \cdot p_{1|1}(B|A) \quad (2.70)$$

Hierbei ist  $p_{1|1}(B|A)$  die WK des Eintretens von B unter der Voraussetzung dass A bereits vorlag  $\Rightarrow$  **bedingte einzeitige Wahrscheinlichkeiten**. Mit  $n = m + l$  und

$$\begin{aligned} p(x_0, t_0; \dots; x_n, t_n) &= \\ &= p(x_0, t_0; \dots; x_m, t_m) \cdot p_{m|l}(x_{m+1}, t_{m+1}; \dots; x_n, t_n | x_0, t_0; \dots; x_m, t_m) \end{aligned} \quad (2.71)$$

werden die bedingten WK's  $p_{m|l}$  definiert, die die WK des Eintreffens der Ereigniskette  $x_{m+1}, t_{m+1}; \dots; x_n, t_n$  bei Vorliegen der Vorgeschichte  $x_0, t_0; \dots; x_m, t_m$  beziffert.

Mehr dazu bei der Behandlung stochastischer Prozesse. Als *Markov*-Prozesse bezeichnet man eine Kette einfacher bedingter Wahrscheinlichkeiten gemäß

$$p(0, \dots, n) = p(0) p_{1|1}(1|0) \dots p_{1|1}(n|n-1) , \quad (2.72)$$

d.h. jeder gegenwärtige Zustand ( $n \rightarrow x_n, t_n$ ) wird nur durch den direkten Vorgängerzustand ( $n-1 \rightarrow x_{n-1}, t_{n-1}$ ) bestimmt. M. a. W. die gesamte Vorgeschichte ist bis auf diesen letzten Ist-Zustand ohne Bedeutung für Zustand  $n \rightarrow x_n, t_n$ .

### Momente: Erwartungswerte, Schwankungen – diskrete Zufallsvariable

**i'tes zentrales Moment:**

$$\langle (A - \langle A \rangle)^i \rangle = \sum_j (A_j - \langle A \rangle)^i p_j \quad (2.73)$$

**Erwartungswert:**

$$\langle A \rangle = \sum_i A_i p_i \quad (2.74)$$

**Varianz:** = 2. zentrales Moment

$$\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \sum_i (A_i - \langle A \rangle)^2 p_i = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \quad (2.75)$$

**Standardabweichung:**

$$\sigma = \sqrt{\sum_i (A_i - \langle A \rangle)^2 p_i} = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} \quad (2.76)$$

### Momente: Erwartungswerte, Schwankungen – stetige Zufallsvariable

Gegeben sei ein Zustandsvektor  $\vec{x} = (x_1, \dots, x_n)$ , der den Systemzustand vollständig charakterisiert. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, das System in dem Volumenelement  $d^n \vec{x}$  um den den Zustand  $\vec{x}$  anzutreffen, mit der Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho(\vec{x})$  wie folgt definiert

$$d\mu = \rho(\vec{x}) d^n \vec{x} = \rho(x_1, \dots, x_n) dx_1 \dots dx_n \quad (2.77)$$

$$\int_{PR} dx_1 \dots dx_n \rho(\vec{x}) = 1 \quad , \quad (2.78)$$

wobei die Normierung (2.78) als Integration über den gesamten Phasenraum zu verstehen ist.

*Beispiel:* N-Teilchen-System mit dem Zustandsvektor  $\vec{x} = \vec{\Gamma} = (q_\nu, p_\nu)$ , wobei die kanonischen verallgemeinerten Orte und Impulse mit  $(q_1, \dots, q_{3N})$  bzw.  $(p_1, \dots, p_{3N})$  gegeben sind. Der Raum  $\Gamma$ , der von diesen Variablen aufgespannt wird, wird Phasenraum genannt. Die entsprechende Phasenraumdichte ist mit  $\rho(\vec{\Gamma})$  gegeben und definiert damit die WK das System in dem Phasenvolumenelement  $d^{6N} \vec{\Gamma}$  um den Zustand  $\vec{\Gamma}$  als

$$d\mu = \rho(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}) dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N} \quad , \quad (2.79)$$

natürlich wieder mit der Normierung

$$\int_{PR} d\mu = 1 \quad , \quad (2.80)$$

denn das System muss letztlich ganz sicher einen Zustand annehmen.

---

**i'tes Moment (1D):**

$$\langle x^i \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx x^i \rho(x) \quad (2.81)$$

**i'tes zentrales Moment (1D):**

$$\langle (x - \langle x \rangle)^i \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx (x - \langle x \rangle)^i \rho(x) \quad (2.82)$$

**Erwartungswert (mehrdimensional):**

$$\langle \vec{x} \rangle = \int_{PR} d^n \vec{x} \vec{x} \rho(\vec{x}) \quad (2.83)$$

**Allgemeine Momente:**

$$\langle x_1^{\alpha_1} \cdot x_2^{\alpha_2} \cdots x_n^{\alpha_n} \rangle = \int_{PR} \prod_j dx_j x_1^{\alpha_1} \cdot x_2^{\alpha_2} \cdots x_n^{\alpha_n} \rho(x_1, \dots, x_n) \quad (2.84)$$

**Varianz/Standardabweichung:**

$$\begin{aligned} \langle (x_\alpha - \langle x_\alpha \rangle)^2 \rangle &= \int_{PR} d^n \vec{x} (x_\alpha - \langle x_\alpha \rangle)^2 \rho(\vec{x}) = \\ &= \langle x_\alpha^2 \rangle - \langle x_\alpha \rangle^2 \end{aligned} \quad (2.85)$$

$$\sigma_\alpha = \sqrt{\langle x_\alpha^2 \rangle - \langle x_\alpha \rangle^2} \quad (2.86)$$

**Übungsvorschlag:** Berechnung des Erwartungswertes und Nachweis der letzten Identität in Gl. (2.85) für mehrdimensionale Zufallsvariablen – z.B. für den 6-D Fall  $\vec{x} = (x, y, z, p_x, p_y, p_z)$  für ein mechanisches Teilchen mit dem Impuls  $\vec{p} = m\vec{v}$  und der dazugehörigen WK-Dichte  $\rho(\vec{p}) = C \exp(-\beta \vec{p}^2 / (2m))$ .

---

Gleichungen (2.82)-(2.85) sind nur für den Fall gültig, dass das Maß für die Wahrscheinlichkeit (2.79),  $d\mu$ , tatsächlich proportional dem Volumenelement  $d^n \vec{x}$  des Phasenraums ist. Damit das erfüllt ist, müssen tatsächlich *a priori Gleichwahrscheinlichkeiten* für Elementarereignisse vorausgesetzt werden. Solche *Elementarereignisse* sind z.B. Besetzung eines von den sehr vielen diskreten Systemzuständen (Quantenstatistik), Auffinden des Systemzustands in einem bestimmten (immer gleich gehaltenem) Phasenraumvolumen-Grundelement (klassische Statistik): z.B.  $\Delta \vec{\Gamma} = h^{fN}$ , wobei  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum ist,  $f$  benennt Freiheitsgrade eines Grundelements (Atom, Molekül) des Systems



$\Rightarrow$  Punktmasse:  $f = 3$ , Hantelmolekül  $f = 5$  etc.; (**fakultative Übung:** wieviel Freiheitsgrade hat eine homogene (starre) Kugel als Modell für ein Atom?). Des Weiteren ist auch noch nötig, dass die Ergodenhypothese erfüllt ist, die besagt, dass das System auch jedem beliebigen Punkt im Phasenraum (PR) im Laufe der Zeit beliebig nahekommt.

Sind diese Voraussetzungen nicht erfüllt – z.B. das System hält sich in dem für ihn zugänglichen Phasenraum in bestimmten Gebieten unterschiedlich lange auf oder die Dimension dieses Raums ist schlicht fraktal (Bewegungen von Teilchen auf einem Attraktor) – dann kann nicht so einfach eine Wahrscheinlichkeitsdichte eingeführt werden. Dann sind die o.g. Definitionen die folgenden Stieltjes-Integrale bzgl. des WK-Maßes  $d^n\mu$ . Oft kommt man mit Renormierungen weiter. Die Verteilungsfunktion und deren Momente sind dann mit (der Einfachheit halber wählen wir im Folgenden 1D) folgenden Ausdrücken gegeben:

**Verteilung:**

$$F(x) = \int_{x'=-\infty}^x d\mu \quad (2.87)$$

**Erwartungswert:**

$$\langle x \rangle = \int_{x'=-\infty}^{\infty} d\mu x \quad (2.88)$$

**i-tes zentrales Moment:**

$$\langle (x - \langle x \rangle)^i \rangle = \int_{x'=-\infty}^{\infty} d\mu (x - \langle x \rangle)^i \quad (2.89)$$

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \int_{x'=-\infty}^{\infty} d\mu (x - \langle x \rangle)^2 \quad (2.90)$$

Für unsere Zwecke – der statistischen Thermodynamik des GGW's und des NGGW's – bei der es sich meistens um die Bewegung von Molekülen, Atomen oder anderen konservativ wechselwirkenden Teilchen handelt, ist meistens eine WK-Dichte formulierbar, so dass komplexe mathematische Methoden nicht angewendet werden müssen. M.a.W. im Folgenden gehen wir stets davon aus, dass immer eine Dichte  $\rho$  existiert.

**Die Aufgabe der statistischen TD besteht nun u.a. darin, die WK-Dichte  $\rho(\vec{x})$  und deren zeitliche Entwicklung zu berechnen!**

Bevor wir damit beginnen, folgen noch einige Definitionen, die für viele Berechnungen im Rahmen der statistischen Physik sehr von Nutzen sind.

Existiert eine Funktion  $y = f(x)$ , dann kann man für die korrespondierenden Dichten formulieren

$$\rho_x dx = \rho_y dy \Rightarrow \rho_y = \rho_x \frac{dy}{dx} \quad (2.91)$$

$$\rho_y = \langle \delta(y - f(x)) \rangle . \quad (2.92)$$

In Verallgemeinerung dessen, was wir über die Jacobi-Determinante wissen, kann man Gl. (2.91) für n-D allgemein schreiben:

$$\rho(\vec{x}) = \rho[\vec{y}(\vec{x})] \frac{\partial(y_1, \dots, y_n)}{\partial(x_1, \dots, x_n)} . \quad (2.93)$$

Statistische Verteilungen sind der Kern der statistischen Physik, mit deren Hilfe makroskopische Größen als Erwartungswerte von Verteilungen dargestellt werden können.

### 2.3.1 Grenzwertsatz & Verteilungen

Wesentlich ist die Frage, wie Fluktuationen/Schwankungen von td-ZG's eines Systems, welches in einem Kontakt mit seiner Umgebung steht, von der Zahl der Freiheitsgrade (Teilchen, Atome, Moleküle etc.) abhängen und wie die gesuchten Verteilungen von solchen Schwankungen beeinflusst werden. Um das Ergebnis vorweg zu nehmen – die Aussagen werden um so genauer, desto größer die Zahl der Freiheitsgrade ist. In der Grenze erhält man eine nahezu unveränderliche Gauß-Verteilungen der Mikrozustände. Als wichtig wird sich erweisen, dass die schon öfter erwähnten *a priori* WK's vorab physikalisch begründet werden können – also bekannt sind. Daraus können dann die Wk-Dichte und daraus folgende Mittelwerte, Varianzen etc. für einige wenige makroskopische td-Variablen bestimmt werden. Das ist der Schlüssel für die mikroskopische Beschreibung von td-Systemen. Das folgende simple Beispiel ist deshalb von besonderer Bedeutung für dieses theoretische Konzept, zeigt es doch in einfacher Weise die „Philosophie“ der statistischen Physik.

Man stelle sich ein Volumen vor, in dem sich ein Gas – bestehend aus Atomen oder Molekülen – befinden möge. In diesem Volumen befinde sich ein Untervolumen, welches das System unseres Interesses beherbergen soll. Die Skizze 2.1 stellt die Situation dar. Die Frage stellt sich nun nach der WK dafür, dass sich  $n$  Teilchen im betrachteten Volumen  $V_1$  befinden, dessen Dichte, die Mittelwerte und Schwankungen werden berechnet. Wie wir zeigen, werden die Schwankungen der statistischen Aussagen mit der Zahl  $N$  der insgesamt betrachteten Teilchen – und damit der mittleren Zahl der Teilchen im betrachteten Volumen  $V_1$  – immer geringer.

**Frage:** Wie kann man *a priori* WK's vernünftig definieren?

Die Antwort ist nicht sehr schwer, wenn man annimmt, dass die WK mit dem Volumen steigen sollte und bezogen auf das Gesamtvolumen  $p(V = V_1 + V_2) \rightarrow 1$  sein muss (wir nennen die WK's hier  $p$  – statt  $\rho$ , wie z.B. die Eigenwerte des Dichteoperators). Damit drängen sich folgende Definitionen der *a priori* WK's auf:

$$p_1(V_1) = p = \frac{V_1}{V} , \quad p_2 = q = \frac{V_2}{V} = \frac{V - V_1}{V} = 1 - p . \quad (2.94)$$

Z.B. entspricht  $p$  der WK, bei einem zufälligen Plazieren eines Teilchens das Volumen  $V_1$  zu treffen. Komplementär dazu ist die WK  $q$  – d.h. wenn Teilchen in  $V_1$ , dann kann es nicht in  $V_2$  sein – und die Gesamt-WK ist demnach  $p_g = p + q = 1$ .

Nach den eingangs genannten Gesetzen der WK Rechnung ist das zufällige/unabhängige Plazieren von  $N$ -Teilchen, wobei davon  $n$  in  $V_1$  und  $N - n$  in  $V_2$  zu liegen kommen

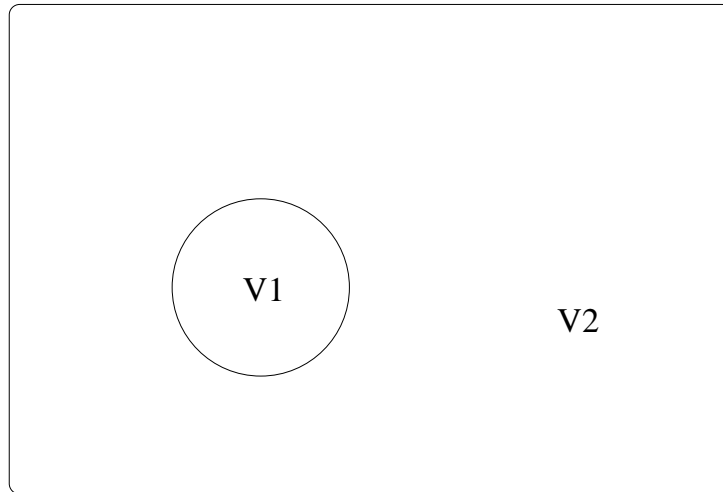


Abbildung 2.1: Gesamtsystem inklusive des Teilsystems unseres Interesses.

sollen, mit der Wahrscheinlichkeit

$$w_n = p^n \cdot q^{N-n} \quad (2.95)$$

gegeben. Das würde z.B. auf ein ideales Gas zutreffen, bei dem die Moleküle nicht miteinander wechselwirken.

Als Normierung muss natürlich gelten

$$1 = \sum_n \rho_n = \sum_n C_n p^n q^{N-n} \quad (2.96)$$

was bei scharfen Hinsehen zu dem Binomialfaktor führt

$$C_n = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (2.97)$$

die die Zahl angibt, wie viele Teilchen aus einem Satz von  $N$  zu ziehen (die dann dem Volumen  $V_1$  zugerechnet werden). Damit wird die Normierung

$$\sum_n \rho_n = \sum_n \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = (p+q)^N = 1 \quad (2.98)$$

wie es sein muss (**Übung:** Binomialsatz).

Damit ist mit den Annahmen für die *a priori* WK's eine WK-Dichte physikalisch vernünftig konstruiert worden, womit wir nun die Momente  $\langle n \rangle$  und  $\langle \Delta n^2 \rangle$  berechnen können. Dazu bedienen wir uns eines Tricks, der deren Berechnung stark vereinfacht, es ist nämlich

$$p \partial_p \sum_n \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = \sum_n \binom{N}{n} n p^n q^{N-n} = \sum_n n \rho_n = \langle n \rangle \quad (2.99)$$

Andererseits kann man die linke Seite in den Relationen (2.99) mit Hilfe der Normierung (2.98)

$$\langle n \rangle = p \partial_p (p+q)^N = N p (p+q)^{N-1} = N p \quad (2.100)$$

schreiben.

Nochmalige Anwendung des Operators  $p \partial_p$  ergibt dann

$$\begin{aligned} \langle n^2 \rangle &= N p (p+q)^{N-1} + N(N-1) p^2 (p+q)^{N-2} = \\ &= \langle n \rangle + \langle n \rangle^2 - N p^2 \end{aligned} \quad (2.101)$$

$$\langle \Delta n^2 \rangle = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = q \langle n \rangle \quad (2.102)$$

Bildet man die relative quadratische Abweichung, erhält man

$$\boxed{\frac{\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2}{\langle n \rangle^2} = \frac{1}{\langle n \rangle^2} (\langle n \rangle - N p^2) = \frac{1}{\langle n \rangle} (1-p) \approx \frac{1}{\langle n \rangle}} \quad (2.103)$$

so man das Volumen  $p \propto V_1$  als klein annimmt. Auch mit dieser Annahme soll jedoch gelten  $N, Np \gg 1$ , womit gezeigt ist, dass die relativen Schwankungen mit der Teilchenzahl abnehmen und die Aussagen für große Teilchenzahlen sehr scharf sind.

Im Folgenden wollen wir die Binomial-Verteilung  $\rho(n)$  für sehr große  $N, Np$  nähern. Dazu bedienen wir uns der Stirlingschen Formel

$$\ln N! \approx N (\ln N - 1) \quad . \quad (2.104)$$

Man kann diese Näherung herleiten, indem man die Summe  $\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln N$  als Integral nähert  $\sum \Delta x \ln x \rightarrow \int_0^N dx \ln x = N(\ln N - 1)$  (hier wurde  $\Delta x = 1$  gesetzt). Damit wird für die Dichte

$$\begin{aligned} \ln [\rho(n)] &= \ln \left\{ \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \right\} \approx \\ &\approx -n \ln n - (N-n) \ln(N-n) + n \ln p - n \ln q \quad , \end{aligned} \quad (2.105)$$

wobei hier schon konstante Terme (in  $N$ ) weggelassen wurden. Diese spielen bei der Taylor-Entwicklung der Funktion  $\ln \rho$  um sein Maximum

$$\ln \rho(n) = \ln \rho(n_{max}) + 0 + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 \ln \rho}{dn^2} \right|_{n_{max}} (n - n_{max})^2 \quad (2.106)$$

keine Rolle. Dafür benötigen wir die Ableitungen

$$\frac{d}{dn} \ln \rho = \ln(N-n) - \ln n + \ln p - \ln q = 0 \quad (2.107)$$

$$\frac{d^2}{dn^2} \ln \rho = -\frac{1}{n} - \frac{1}{N-n} \quad . \quad (2.108)$$

Das Maximum (die 2. Ableitung ist immer  $< 0$ ) liegt bei  $\langle n \rangle$  so dass sich folgende Entwicklungskoeffizienten ergeben

$$\frac{1}{2} \left. \frac{d^2 \ln \rho}{dn^2} \right|_{n=\langle n \rangle} = -\frac{1}{\langle n \rangle} - \frac{1}{N - \langle n \rangle} = \frac{1}{q \langle n \rangle} = \frac{1}{\langle \Delta n^2 \rangle} \quad (2.109)$$

womit man für die Entwicklung der Dichte eine Gauß-Verteilung erhält

$$\rho(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle\Delta x^2\rangle}} \exp\left\{-\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2\langle\Delta x^2\rangle}\right\} \quad (2.110)$$

wobei wir hier  $n$  als kontinuierlich verteilte Variable angesehen haben (ähnlich wie bei der Herleitung der Stirling Formel). Das ist der Inhalt des zentralen Grenzwertsatzes bzgl. Zufallsvariablen. In der Grenze  $N \rightarrow \infty$  wird daraus eine Delta-Funktion  $\delta(x - \langle x \rangle)$ .

**Das vorangegangene Beispiel ist von großer Bedeutung für die Methoden der statistischen Physik, lassen sich doch Analogien zu dynamischen Teilchensystemen aufzeigen. Kann man z.B. a priori gleiche WK's postulieren – wie hier, wo gleichen Volumina die gleiche WK zukommt (siehe  $p, q$ ) – die auf dem gesamten, dem System zugänglichen Raum keine Variationen erfahren und ist die Zahl der betrachteten Ensemble-Mitglieder sehr groß (zentraler Grenzwertsatz), kann man offensichtlich die WK-Dichte und damit alle deren Momente formulieren. Das Ganze muß NUR noch auf den Phasenraum (klassische Statistik) bzw. auf den Hilbert-Raum aller möglichen Vielteilchenzustände (Quanten-Statistik) übertragen werden!**

**Auf Fluktuationen extensiver Größen, die linear vom Volumen abhängen, kann das obige Gauß'sche Fluktuationsgesetz direkt übertragen werden.**

## 2.3.2 Dynamik von Wahrscheinlichkeiten

Die Bestimmung oben eingeführter WK-Dichten ist der Kern der statistischen Physik. In der Gleichgewichts (GGW)-Thermodynamik heben wir dabei auf stationäre Verteilungen ab, die im Wesentlichen durch das *Maximum der Entropie* festgelegt sind, wohingegen die NGGW-Thermodynamik den Weg hin zum GGW zum Gegenstand hat. Wir wollen hier in diesen Vorbetrachtungen schon auf solche dynamische Effekte eingehen, die später in der Erarbeitung der kinetischen Theorie ihre Konkretisierung finden.

### Beispiel: Diffusion

Am anschaulichsten läßt sich das m.E. am Diffusionsprozess erläutern, der bei Konzentrationsgradienten auftritt.

Wir betrachten ein 1-D Dichtefeld  $n(x)$ , z. B. die Dichte an einer Halbraumgrenze zwischen zwei angrenzenden, aber noch nicht im GGW befindlichen Gasen. Diese müssen natürlich jeweils in das Gebiet (Halbraum) des anderen Gases hinein diffundieren, wobei der Diffusionsprozess durch eine phänomenologische Differentialgleichung – der Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (2.111)$$

quantitativ beschrieben werden kann.

Wir werden jetzt diese Gleichung und auch seine Konstante aus statistisch, mikroskopischen Betrachtungen herleiten, und schon so einen groben Eindruck von der Leistungsfähigkeit der statistischen Methode vermitteln, den wir im letzten Beispiel dieses Kapitels noch

weitaus weiter festigen werden.

Viel allgemeiner ist die Beschreibung mit sogenannten Mastergleichungen, die solche NGGW-Prozesse (Markov-Prozesse) aus statistischer Warte sehr allgemein beschreiben und die über Reihenentwicklung die o.g. Diffusions (Fokker-Planck) Gleichungen (2.111) begründen. Die Master-Gleichung ist von großer Allgemeinheit für die Beschreibung einfacher NGGW-Zustände und zudem relativ einleuchtend zu begründen.

Die Mastergleichung für die Entwicklung der 1D-Dichte  $n(x)$  lautet:

$$\frac{\partial n(x)}{\partial t} = \int_{-\infty}^{\infty} dy \{ \mathcal{W}(x|x+y) n(x+y) - n(x) \mathcal{W}(x+y|x) \} \quad (2.112)$$

Sie ist eine der wichtigsten Gleichungen (neben kinetischen Gleichungen wie Boltzmann o. Chapman-Enskog) der statistischen Physik und beschreibt die zeitliche & räumliche Entwicklung der Dichte, im Allgemeinen der Phasenraumdichte  $\rho$  – hier der Einfachheit halber der Konfigurationsraumdichte.

Die Größe  $\mathcal{W}(b|a)$  bezeichnet die Übergangs-WK für Teilchensprünge von  $a$  nach  $b$ . Damit drückt die Integralgleichung nichts anderes aus, als eine Ratengleichung für Teilchen, die in das Intervall  $dx$  um  $x$  hinein- bzw. hinausdiffundieren. Verschwindet das Integral auf der rechten Seite, ist das GGW eingestellt und es laufen keine spontanen Prozesse mehr im System ab. Wie wir im nächsten Kapitel zeigen werden, entspricht dieser Zustand dem Maximum der Entropie.

Wir nehmen nun an, dass wesentliche Sprünge nur in der Nähe von  $x$  (also  $y = 0$ ) zu erwarten sind, also, dass die Übergangs-WK's nur vom Abstand zum betrachteten Punkt  $y$  abhängen, stark fallende Funktionen dieser Variable sind  $\mathcal{W}(y) \rightarrow 0$  und dass die Funktion symmetrisch bzgl.  $y$  sein soll:  $\mathcal{W}(y) = \mathcal{W}(-y)$ .

Dass Teilchen irgendwohin gestreut werden müssen, wird von der Normierung  $\int dy \mathcal{W} = 1$  garantiert. Mit diesen Bedingungen und Annahmen ist es von Vorteil, die Dichte  $n(x+y)$  in Gl. (2.112) in eine Taylorreihe nach  $X = x + y$  um  $X = x$  zu entwickeln, womit man erhält

$$n(x+y) = n(x) + \left. \frac{\partial n}{\partial X} \right|_{y=0} y + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 n}{\partial X^2} \right|_{y=0} y^2 + \dots + \quad (2.113)$$

und eingesetzt in die Master-Gleichung ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} = & \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 n}{\partial X^2} \right|_{y=0} \int_{-\infty}^{\infty} dy \mathcal{W}(y) y^2 + \& \\ & \& + \int_{-\infty}^{\infty} dy \left\{ \mathcal{W}(y) \left[ n(x) + \left. \frac{\partial n}{\partial X} \right|_{y=0} y - n(x) \right] \right\} . \end{aligned} \quad (2.114)$$

Das 2. Integral verschwindet, 1. weil sich  $n(x)$  trivial weghebt und 2. weil das verbleibende Integral aus dem Produkt einer geraden  $\mathcal{W}$  und einer ungeraden Funktion  $y$  über die gesamte  $y$ -Achse ebenfalls zu Null wird.

Es verbleibt das 1. Integral ergibt sich zu

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dy \mathcal{W}(y) y^2 &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int_{-\infty}^{\infty} dy y^2 p_{|1}(x, t; x + y, t + \Delta t) = \\ &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle y^2 \rangle|_{y=0}}{\Delta t} = 2D \quad . \end{aligned} \quad (2.115)$$

Diese Beziehung in Gl. (2.114) eingesetzt ergibt die phänomenologische Diffusionsgleichung (2.111) für den schwach korrelierten Fall ( $Cov(j) \rightarrow 0$  for  $j \rightarrow \infty$ ).

## Die Master Gleichung

Wie schon im Diffusionsbeispiel wollen wir eine Gleichung aufstellen, die uns die Entwicklung der  $p_i$  liefert. Hier beziehen wir uns der Einfachheit halber auf diskrete (Quanten)-Zustände wobei die Zustandsgröße  $x$  die Energie  $E_i$  sein kann, die mit der Wahrscheinlichkeit  $p_i$  besetzt wird. Es sei betont, dass die Argumente im kontinuierlichen Fall die Phasenraumvariablen, Ort  $\vec{r}_\nu$  und Impulse  $\vec{p}_\nu$ , des Teilchens  $\nu$  sind.

In diesem diskreten Fall ist die Master-Gleichung

$$\boxed{\frac{\partial p_n}{\partial t} = \sum_m W_{nm} \cdot p_m - p_n \sum_m W_{mn}} \quad (2.116)$$

mit den Übergangs-Wk'n  $W_{nm}$  der Zustände für  $m \rightarrow n$ . Entscheidend ist die Symmetrie  $W_{nm} = W_{mn}$ , die aus der Invarianz der Mikro-Dynamik (Hamilton / Schrödinger) bzgl. zeitlicher Inversion  $t \rightarrow -t$  folgt. Gleichung (2.116) stellt simpel die Bilanz

$$\frac{\partial p_n}{\partial t} = \underbrace{Z}_{\text{Zuwachs}} - \underbrace{V}_{\text{Verlust}} \quad ,$$

dar, die uns in der Kinetik wieder begegnen wird.

Verlust:  $V \approx \#_n \cdot W_{mn} = \Delta V p_n W_{mn}$

Zuwachs:  $Z \approx \#_m \cdot W_{nm} = \Delta V p_m W_{nm}$

Wegen der Symmetrie  $W_{ij} = W_{ji}$  kann man diese Bilanz umschreiben in:

$$\frac{\partial p_l}{\partial t} = 0 = \sum_k W_{kl} \underbrace{(p_k - p_l)}_{\forall W_{kl} \neq 0: p_k - p_l = 0}$$

– ACHTUNG: die Null bezeichnet GGW, d.h. Stationarität – woraus unmittelbar

$$\boxed{p_k = p_l = \text{const.}} \quad (2.117)$$

die Konstanz der Verteilung ablesbar ist, d.h. die Verteilung ändert sich dann nicht in einem abgeschlossenes System  $\Leftrightarrow$  Ausdruck des Gleichgewichts. Mehr noch, wir erhalten als Bedingung des GGW's die oft zitierten *a priori gleichen Wahrscheinlichkeiten* – eines

der Fundamente der statistischen Thermodynamik!

Im folgenden wollen wir eine Größe definieren, die die Richtung eines jeden im System von selbst ablaufenden Prozesses festlegt und die auch eine Unterscheidung zwischen Gleichgewicht (GGW)  $\Leftrightarrow$  Nichtgleichgewicht (NGGW), bzw. zwischen reversiblen - u. nichtreversiblen Prozessen gestattet — die

### **ENTROPIE:**

Wir betrachten die Größe

$$\langle \ln p_i \rangle = \sum_k p_k \ln p_k$$

und bilden deren zeitliche Änderung mit der Master-Gleichung, womit wir erhalten

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \sum_k p_k \ln p_k &= \sum_k \{ \dot{p}_k \ln p_k + p_k \dot{\ln p}_k \} = \sum_k \dot{p}_k \ln p_k \\ &= \sum_{km} W_{km} (p_m - p_k) \ln p_k = \frac{\partial \langle \ln p \rangle}{\partial t} . \end{aligned}$$

Wegen der Symmetrie der Übergangswahrscheinlichkeiten  $W_{kl} = W_{lk}$  kann man dafür aber auch schreiben

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_m p_m \ln p_m = \sum_{mk} \{ W_{mk} (p_k - p_m) \ln p_k \} = \frac{\partial \langle \ln p \rangle}{\partial t} .$$

Die halbe Summe beider Gleichungen ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \ln p \rangle}{\partial t} &= \frac{1}{2} \sum_{kl} \{ W_{km} (p_m - p_k) \ln p_k + W_{mk} (p_k - p_m) \ln p_m \} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{km} W_{km} (p_m - p_k) \ln \frac{p_k}{p_m} \\ &\leq 0 . \end{aligned}$$

Die kleiner-gleich Relation folgt aus folgender Eigenschaft der einzelnen Summanden

Mathe-Einschub: Man analysiere folgenden Ausdruck für 2 Fälle:

$$f(A, B) = (A - B) \ln \frac{B}{A}$$

Man erhält für a)  $A > B \Rightarrow f(A, B) \leq 0$  aber ebenso für b)  $B > A \Rightarrow f(A, B) \leq 0$  also in jedem Fall muss die Summe kleiner oder gleich Null sein! !

Zur Verdeutlichung wiederholen wir nochmal das Ergebnis und nennen es Boltzmann folgend das

$$\text{H-Theorem: } \frac{\partial \langle \ln p_i \rangle}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{km} W_{km} (p_m - p_k) \ln \frac{p_k}{p_m} \leq 0$$



Ein nicht im GGW befindliches System ist von einer ständig wachsenden Größe charakterisiert, der

$$\mathbf{Entropie:} \quad S = -k \langle \ln \varrho \rangle = -k \langle \ln p_i \rangle, \quad (2.118)$$

wobei  $S$  die Entropie ist, für die unter allen Umständen gilt

$$\frac{\partial S}{\partial t} \geq 0, \quad (2.119)$$

d.h. im NGGW handelt sich um eine steig wachsende Größe. Das Gleichgewicht ist eingestellt, wenn die Entropie ein Maximum erreicht hat, also wenn das Gleichheitszeichen in der Ungleichung gilt.

Um die berühmte Boltzmann-Formel  $S = k \ln W$  abzuleiten, setzen wir Folgendes voraus: Es existieren  $W$  Zustände, die den makroskopischen Zustand des abgeschlossenen Systems charakterisieren mit  $p_i = \text{const.} = \frac{1}{W}$  und zugleich ein und denselben makroskopischen Zustand repräsentieren. Damit erhält man:

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_{i=1}^W \frac{1}{W} \ln \frac{1}{W} = k \sum_{i=1}^W \frac{1}{W} \ln W \\ &= k \ln W \end{aligned}$$

Somit steht nun hier in voller Klarheit, wie auch auf dem Grabstein von Ludwig Boltzmann,

$$\boxed{S = k \ln W} \quad (2.120)$$

Diese Zahl aller dem System zugänglichen Mikrozustände  $W$ , die ein und denselben Makrozustand repräsentieren, kann man mit Hilfe der Konstanz des Phasenraumvolumens sowie der *a priori* Wahrscheinlichkeiten mit dem Phasenraumvolumen  $W \sim \Delta \vec{\Gamma}$  identifizieren, welches zu der Energieschale  $\boxed{\langle E \rangle \leq H \leq \langle E \rangle + AE}$  (streng genommen ist diese Schale unendlich dünn  $\rightarrow$  Delta-Funktion  $\propto \delta(H - E)$ ) gehört. Das definiert die *mikrokanonische* Verteilung eines abgeschlossenen Systems.

Hier können wir vorerst festhalten, dass für die Entropie auch geschrieben werden kann

$$S \sim \ln \Delta \vec{\Gamma}$$

aber auch:  $S(V, \langle E \rangle = U, \dots, N)$ .

Bei im GGW befindlichen Systemen können wir die *Temperatur*  $T$  mit

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \quad (\text{Temperatur-Definition}) \quad (2.121)$$

einführen.

Wie aus der Statistik GGW bekannt kann man auch auf Methoden der Kombinatorik zurückgreifen, um die Zahl  $W$  der Mikrozustände zu bestimmen, die einen einzigen Makrozustand repräsentieren. Auch dort kann man dann zeigen, dass die *A PRIORI* Gleichwahrscheinlichkeiten die Forderung der Maximierung der Entropie erfüllen. D.h. auch auf anderem Weg kann beweisen, dass  $p = 1/W = \text{const.}$  für ein abgeschlossenes

System im GGW gelten muss. Es handelt sich um die sogenannte Boltzmann-Plancksche Abzählmethode, die sich der **Gibbschen Ensembles** (!) bedient.

Dazu macht man folgende Annahmen:

- abgeschlossenes System
- $\mathcal{N}$  identische Kopien des Systems, die makroskopische Zustandsgrößen  $U = \langle E \rangle, V, N$  repräsentieren (Gesamtheit nennt man Ensemble – ACHTUNG:  $N$  beziffert hier die Zahl der Teilchen, die 1 System bilden  $\Leftrightarrow$  nicht zu verwechseln mit  $\mathcal{N}$  !!)
- jedes dieser  $\mathcal{N}$  Systeme befindet sich zum festem Zeitpunkt  $t$  in konkretem Mikrozustand - 1 Punkt im Phasenraum (PR)
- wir teilen PR in  $k$  Boxen (der Einfachheit gleich große) auf  $\Rightarrow$  WK dafür dass die Teilchen in Box  $i$  landen sei:  $\omega_i \propto \Delta\Gamma_i/\Gamma$

**Frage 1:** Wieviele Mikrozustände (Systeme) des Ensembles repräsentieren einen (1) gegebenen Makrozustand?

**Frage 2:** Wie sind diese Mikrozustände verteilt?

Weitere Bedingungen:

$$\mathcal{N} = \sum_{i=1}^k n_i$$

$$\Rightarrow p_i = \frac{n_i}{\mathcal{N}} \Leftrightarrow \text{analog} \Leftrightarrow \varrho(q_\nu, p_\nu) d^{3N}q d^{3N}p$$

um die Verteilung der Anzahlen der Mikrozustände  $\{n_1, n_2, \dots, n_k\}$  der  $\mathcal{N}$  Systeme auf die (gleichgroßen) Elemente  $\Delta F_i$  der Hyperfläche im Phasenraum zu bestimmen.

Zunächst ist die Zahl aller Mikrozustände mit

$$W = \mathcal{N}! \prod_{i=1}^k \frac{\omega_i^{n_i}}{n_i!} \quad (2.122)$$

und die Zahl der Ensembles

$$\sum_i n_i = \mathcal{N} \quad (2.123)$$

gegeben. Zur  $W$  ist zu sagen, dass der Faktor  $\mathcal{N}! / \prod_i n_i!$  die Zahl der Möglichkeiten ist die  $\mathcal{N}$  Elemente auf  $i$  Phasenraumboxen derart zu verteilen, dass genau  $n_i$  in den einzelnen Boxen auftreten. Es ist nichts anderes als der kombinatorische Polynomkoeffizient. Spezialfall: Binomialkoeffizient  $\mathcal{N}! / [k!(\mathcal{N} - k)!]$  – hier haben wir 2 Boxen, in einer mögen sich  $k$  Elemente (Systeme) und dann bleiben logischer Weise  $\mathcal{N} - k$  übrig, die in der alternativen Box liegen können – siehe unser obiges einfaches Beispiel.

Als nächstes formulieren wir die Gleichgewichtsbedingung, nämlich dass die Entropie  $S$  einem Maximum zustrebt, was der Bedingung entspricht,

$$\delta S = \delta H \propto \delta [\ln W (\{n_i\})] = 0 \quad , \quad (2.124)$$

wobei die  $\delta n_i$  variiert werden. Zudem wird die Bedingung (2.123) variiert und mit einer Lagrange-Multiplikator  $\lambda$  versehen (siehe Extremwerte mit Nebenbedingungen).

Nun bleibt zu zeigen, dass  $n_i = \text{const.}$  gilt. Dazu nutzt man die Stirlingsche Formel  $\ln n_i! = n_i \ln n_i - n_i$  sowie die variierte Nebenbedingung, so dass die Variation von Gl. (2.124) zu folgenden Relationen (die  $\omega_i$  werden als konstant angesehen  $\Rightarrow$  Partitionierung der Hyperfläche in gleich große Flächenstücke) führt

$$\ln W = \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \mathcal{N} - \sum_i (n_i \ln n_i - n_i)$$

$$\delta \left( \ln W + \lambda \sum_i n_i \right) = \sum_i (\ln n_i + \lambda) \delta n_i = 0 \quad . \quad (2.125)$$

Da für Variationen  $\delta n_i \neq 0$  gelten soll, muss der Klammerausdruck in der Summe verschwinden, womit man sofort erhält

$$n_i \propto e^{-\lambda} = \textit{konstant}. \quad (2.126)$$

Damit ist auch ohne „Anleihe“ aus der NGGW-Thermodynamik (Mastergleichung) eine kombinatorische Möglichkeit gefunden, die gleiche Wahrscheinlichkeit aller möglichen Mikrozustände  $p_i = 1/W$  aus dem Maximum Entropie-Prinzip zu zeigen. Nimmt man noch die die energetische Bedingung für die innere Energie

$$\sum_i E_i n_i = \mathcal{N} U \quad \text{oder} \quad \sum_i E_i p_i = U$$

über den Multiplikator  $\beta = 1/(kT)$  hinzu, wird man auf die kanonische Verteilung geführt.

Soviel zum kurzen Exkurs der GGW - Statistik! Ein letztes Beispiel soll die Lesungsfähigkeit der GGW-Statistik noch untermauern, bevor wir die Einstellung des td-GGW's diskutieren.

## Fazit

Die durch Plausibilität motivierte Annahme, dass die WK, ein System in einem Phasenraumvolumenbereich anzutreffen, proportional genau diesem Volumen ist, stellt sich als richtig heraus.

Auf dieser Grundlage haben wir im obigen einfachen Beispiel die Gauß'sche Verteilungsdichte im Konfigurationsraum begründet. In einem letzten einleitenden Beispiel werden wir versuchen, die Zustandsgleichung des idealen Gases  $pV = NkT$  herzuleiten. Dazu übertragen wir nur alle Schlußfolgerungen vom Ortsraum  $d^3\vec{r}$  in den Geschwindigkeitsraum  $d^3\vec{v}$  (Impulsraum  $d^3\vec{p}$ ), d.h die die Gaußverteilung (3 dimensional) im Geschwindigkeitsraum hat folgende Gestalt

$$\varrho(\vec{v}) = \left( \frac{1}{2\pi\langle v_i^2 \rangle} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{\vec{v}^2}{2\langle v_i^2 \rangle} \right\} \quad (2.127)$$

$$= \varrho(v_x) \varrho(v_y) \varrho(v_z) \quad (2.128)$$

wobei hier von einem ruhenden System, verschwindende mittlere Geschwindigkeiten, ausgegangen wird:

$$\vec{u} = \langle \vec{v} \rangle = 0 ; \quad \langle \Delta \vec{v}^2 \rangle = \langle \vec{v}^2 \rangle = \frac{3kT}{m} .$$

Hierbei ist mit  $k$  die Boltzmannsche Konstante und mit  $T$  die Temperatur bezeichnet.

Mit dieser Geschwindigkeitsverteilung wollen wir die kalorische (innere Energie  $U$  als Funktion der Temperatur  $U(T)$ ) und thermische Zustandsgleichung (Druck:  $p(V, T)$ ) eines idealen Gases berechnen. Für letztere formulieren wir zunächst die Kraft pro Fläche, die die Molekel des idealen Gases auf eine Außenwand des Behältnisses, in dem das Gas eingeschlossen sein möge, ausüben:

$$p = \left| \frac{d\vec{F}}{d\vec{A}} \right| = \frac{\text{Zahl} \times \text{Impulsänderung}}{\text{Zeit} \times \text{Fläche}} . \quad (2.129)$$

Die Kraft wird durch die Impulsänderung jener Teilchen auf eine Seitenwand hervorgerufen, die in der Zeit  $\delta t$  auch diese erreichen (siehe Abb. 2.1). Somit erzeugen alle Teilchen, die auf mit der Geschwindigkeit  $\vec{v}$  auf die Fläche  $dA_x$  auftreffen den Kraftstoß

$$|d\vec{F}| \delta t = (2v_x m) \frac{dV}{V} dN \quad (2.130)$$

$$dV = \vec{v} \cdot d\vec{A}_x \delta t = v_x dA_x \delta t . \quad (2.131)$$

Der Faktor  $dV/V$  beziffert die Teilchen, die mit der Geschwindigkeit  $\vec{v}$  innerhalb der Zeit  $\delta t$  die Fläche  $d\vec{A}_x$  erreichen werden. Wiederum ist die Zahl der Teilchen im Geschwindigkeitsvolumen  $d^3\vec{v}$  um die Geschwindigkeit  $\vec{v}$  durch die Gauß-Verteilung (Maxwell) wie folgt gegeben

$$dN = N \varrho(\vec{v}) d^3\vec{v} . \quad (2.132)$$

Die Beziehungen (2.130) - (2.132) in Gleichung (2.129) eingesetzt, über alle Geschwindigkeiten gemittelt, ergibt letztlich den mittleren Druck

$$\begin{aligned} p &= \left\langle \frac{|d\vec{F}|_x}{dA_x} \right\rangle = \frac{2mN}{V} \iiint_{PR} d^3\vec{v} v_x^2 \varrho(\vec{v}) \\ &= \frac{2mN}{V} \left\{ \underbrace{\left[ \int_{-\infty}^{\infty} dv_i \varrho(v_i) \right]}_{\equiv 1} \right\}^2 \int_0^{\infty} dv_x v_x^2 \varrho(v_x) . \end{aligned} \quad (2.133)$$

Die geschweifte Klammer gibt wegen der Normierung den Wert 1 und das letzte Integral zusammen mit dem Faktor  $2m$  ist aber nichts anderes als der Gleichverteilungssatz (**Integral für Gauß in Übung auswerten**)

$$m \int_{-\infty}^{\infty} dv_x v_x^2 \varrho(v_x) = 2m \int_0^{\infty} dv_x v_x^2 \varrho(v_x) = \langle m v_x^2 \rangle = kT , \quad (2.134)$$

so dass wir letztlich für die Zustandsgleichung des idealen Gases den Ausdruck

$$pV = NkT , \quad (2.135)$$

erhalten.

In ähnlicher Weise verfahren wir bezüglich der kalorischen Zustandsgleichung, bei der wir den Wert der mittleren kinetischen Energie für alle  $N$  Teilchen bestimmen müssen

$$\begin{aligned}
 \langle E_{kin} \rangle &= U = E = N \frac{m}{2} \iiint_{PR} d^3\vec{v} v^2 \varrho(\vec{v}) = N \left\langle \frac{m}{2} v^2 \right\rangle = \\
 &= N \frac{m}{2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^\infty dv v^4 \left[ \frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} \exp \left\{ -\frac{m\vec{v}^2}{2kT} \right\} \\
 &= \frac{3}{2} N kT \quad . \qquad \qquad \qquad (2.136)
 \end{aligned}$$

Diese Ergebnisse zusammenfassend, können wir also für die thermische und kalorische Zustandsgleichung des idealen Gases die bekannten Beziehungen

$$\boxed{pV = NkT ; U = \frac{3}{2} NkT ,} \qquad \qquad \qquad (2.137)$$

womit in einem weiteren Beispiel eine der Säulen der statistischen Thermodynamik – die A PRIORI gleichen Wahrscheinlichkeiten!!!



# Kapitel 3

## Phänomenologie des Nichtgleichgewichts (NGGW)

### 3.1 Wiederholung: Phänomenologie GGW

An dieser Stelle sollen nochmal die grundlegenden Gleichungen der phänomenologischen GGW-TD wiederholt werden. Allen voran sind insbesondere die thermodynamischen Potentiale bei Gleichgewichtszuständen extremal – oder exakter, die Entropie nimmt ein Maximum an – für die innere Energie  $U$ , die Enthalpie  $H$ , die freie Energie  $F$  und die freie Enthalpie  $G$  ergeben sich Minima. Die Tatsache werden wir mit einem kleinen „Gedankenexperiment“ illustrieren. Dafür rufen wir uns noch einmal die beiden ersten Hauptsätze der TD ins Gedächtnis (der Einfachheit halber für Gas ohne Teilchenaustausch mit der Umgebung):

$$dU = \delta Q + \delta A = \delta Q - pdV \quad (3.1)$$

$$dU \leq TdS - pdV . \quad (3.2)$$

Hier bezeichnen  $dX$  die Änderungen von Zustandsgrößen (vollst. Differenziale) und  $\delta\dots$  „wegabhängige“ Änderungen von anderen System-Größen (keine Potentiale) – m.a.W. Änderungen dieser Größen hängen von der Prozessführung, sprich dem Weg auf dem die Änderung erreicht wurde, ab.

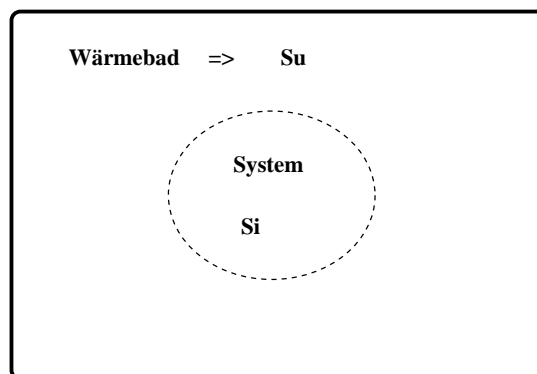


Abbildung 3.1:

Die enorm wichtige Beziehung  $dS \geq 0$  für abgeschlossene Systeme – die aus der Clausius'schen Entropiedefinition  $dS \geq \delta Q/T$  folgt (s. Gl. (3.2)) – werden wir jetzt auf ein kombiniertes System anwenden, welches aus einem kleinen Untersystem (Entropie  $S$ ) unseres Interesses und einem Wärmebad (Entropie  $S_u$ ) besteht (siehe Abb. 3.1). Im Wärmebad sollen nur reversible Prozesse,  $dS_u = 0$ , ablaufen können, im System seien aber auch irreversible Zustandsänderungen gestattet: isolierte man es von der Umgebung, gälte  $dS \geq 0$  – im Kontakt mit der Umgebung hat man  $dS = -dS_u$  und vor allem  $TdS \geq \delta Q = dU + pdV$ .

Zusammen ist das Kombi-System abgeschlossenen für das wir schreiben können:

$$dS_{Ges} = dS_u + dS \geq 0 \quad .$$

Das Untersystem kann mit der Umgebung (Wärmebad) Energie, Arbeit usw. austauschen. Z.B. verrichten wir Arbeit  $\delta A$  oder geben Wärme  $\delta Q$  reversibel an die Umgebung ab, d. h. womit gilt  $-\delta Q = \delta Q_u$  an die Umgebung reversibel „zugeführte“ – d.h. vom System abgegebene – Wärme. Diese Wärmeenergiebetrag führt zur Entropiezunahme in der Umgebung

$$dS_u = -\frac{\delta Q}{T} \quad .$$

Die Gesamtentropiezunahme gemäß dem 2. HS lautet

$$dS_{Ges} = dS + dS_u = dS - \frac{\delta Q}{T} \geq 0$$

und mit dem 1. Hauptsatz

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \{dU + p dV\}$$

folgt letztlich die allgemeine Form der Zustandsänderung für das System im Kontakt mit der Umgebung:

$$dS - \frac{1}{T} \{dU + p dV\} \geq 0 \quad , \quad (3.3)$$

womit man die *Gibbsche Fundamentalgleichung* gewinnt

$$dS \geq \frac{1}{T} \{dU + p dV\} \quad . \quad (3.4)$$

Ein alternativer Ausdruck der Irreversibilität zu  $\delta Q < T dS$  kann nach Clausius für die Arbeitsleistung formuliert werden

$$\delta A_{irr} > \delta A_{rev} \quad . \quad (3.5)$$

Das bedeutet, dass bei irreversiblen Vorgängen ein höherer Arbeitsaufwand betrieben werden muss. Das Motto „*wer gut schmiert, der gut fährt*“ meint nichts anderes, als die Minimierung irreversibler/dissipativer Prozesse, so dass nahezu aller Energieaufwand (Wärme, chemische Energie) z.B. in Bewegung statt in Wärme umgewandelt werden kann.

Doch leider heizen wir mit unseren Verbrennungskraftmaschinen (Flugzeuge, Fahrzeuge aller Art) mehr den Planeten, als dass wir den gewünschten Effekt – nämlich die Bewegungsenergie – aus dem energetischen Aufwand (fossile Brennstoffe z.B.) holen (siehe Wirkungsgrad). Im Zeichen der Klimaerwärmung und aber auch mit Hinblick auf die



*Erhaltung unserer Art und vieler anderer Arten* wird die Menschheit diese Energieverschwendung – ja den Raubbau an der Natur – gründlich zu überdenken haben!

Zurück zu den td-Stabilitäten: nach dem Gesagten, kann man Gl. (3.2) nun so lesen, dass die innere Energie  $U$  infolge der Entropiezunahme solange verringern muss, bis sie ein Minimum im GGW erreicht. Solche Minimalbeziehungen können für bestimmte td-Bedingungen über Legendre-Transformationen für dazugehörige Potentiale abgeleitet werden, die da lauten:

$$\begin{aligned} U &: \text{Innere Energie} \\ F &: \text{Freie Energie} \quad F=U-TS \\ H &: \text{Enthalpie} \quad H=U+PV \\ G &: \text{Freie Enthalpie} \quad G=U+PV-TS \end{aligned}$$

Eine Merkregel zum Aufstellen der Zusammenhänge der Potentiale und der Zustandsgrößen ist im *Guggenheim-Quadrat* zusammengestellt.

+		-
S	U	V
H		F
P	G	T

**SUV Hilft Fysikern Pei GutenTaten**

Der lose Spruch hilft folgende totale Differenziale für die Potenzialänderungen abzuleiten

$$\implies dU \leq TdS - PdV \quad , \quad dF \leq -PdV - SdT \quad (3.6)$$

$$dH \leq VdP + TdS \quad , \quad dG \leq VdP - SdT \quad , \quad (3.7)$$

wobei die Ungleichungen für NGGW-Prozesse gelten.

*Bemerkung:* Diese differentiellen Darstellungen der Potentiale sind für ein System mit konstanter Teilchenzahl  $N$  bzw. unter Vernachlässigung chemischer Potentiale  $\mu$  gültig – sonst sind noch Terme  $\mu dN$  zu berücksichtigen.

Die grundlegende Größe der Thermodynamik ist die Entropie  $S$ . Mit dem Anwachsen der Entropie werden *Gleichgewichts-* und *Nichtgleichgewichtsprozesse* unterschieden, da bei ersteren die Entropie konstant bleibt und Reversibilität theoretisch möglich ist.

Im Allgemeinen lautet die *Gibbsche Fundamentalgleichung*, hier auch für Stoffaustausch ( $n_k$  Mole des Stoffes  $k$  können zu-/abgeführt werden):

$$dS \geq \frac{1}{T} \left\{ dU + p dV - \sum_k \mu_k dn_k \right\} \quad , \quad (3.8)$$

die als thermodynamische Grundgleichung bezeichnet werden kann. Das chemische Potenzial des Stoffes  $k$  ist mit  $\mu_k$  bezeichnet. Sie bildet die Basis der NGGW-Phänomenologie.

## 3.2 Nichtgleichgewichtsthermodynamik (NGGW)

Nichtgleichgewichtssysteme sind charakterisiert durch Energie-, Wärme- und auch Massentransporte & -umwandlungen. In der Regel sind diese Systeme nicht mehr homogen in Raum und Zeit. Stationäre Zustände können über Ausgleichsprozesse bzw. ausgeglichene Bilanzen zwischen Produktion und Export entscheidender extensiver Größen (Entropie) erreicht werden.

*ACHTUNG:* Ein stationärer Zustand ist nicht mit dem Gleichgewichtsfall zu verwechseln! Bei NGGW-Prozessen wird sich immer, wie schon bewiesen, die Entropie erhöhen. Aber durchaus können stationäre irreversible Situationen vorliegen, denen wir uns im Folgenden widmen wollen.

Zunächst betrachten wir homogene Nichtgleichgewichts-Prozesse, der reichlich idealisiert ist, aber die Begriffe und Zusammenhänge einleuchtend einführt. Ausgehend von der *Gibbs'schen Fundamentalgleichung* leiten wir eine Form der Entropieproduktionsdichte

$$\sigma = \sum_{\alpha} J_{\alpha} X_{\beta} = \sum_{\alpha\beta} L_{\alpha\beta} X_{\alpha} X_{\beta} \geq 0 \quad (3.9)$$

ab, die sich als positiv semi-definite quadratische Form der thermodynamischen Kräfte  $X_{\alpha} = \partial S / \partial X_{\alpha}$  erweisen wird, deren Koeffizienten die Onsager-Parameter  $L_{\alpha\beta}$  sind, die die thermodynamischen Flüsse in linearer Näherung definieren:  $J_{\alpha} = \sum L_{\alpha\beta} X_{\beta}$ .

In analoger Weise werden wir auch die allgemeineren inhomogenen Systeme mittels Bilanzgleichungen für Energie, Impuls & Masse behandeln, um eine entsprechende quadratische *Onsager*-Entropie-Bilanz auf der Basis der *Gibbs*-Fundamentalgleichung abzuleiten. Wieder gewinnt man eine quadratische, positiv-definite Form a la *Onsager* für die Entropie-Produktionsdichte  $\sigma$ , die alle dissipativen Prozesse eines Systems beinhaltet.

Abschließend beweisen wir skizzenhaft Eigenschaften der *Onsager* Koeffizienten.

### 3.2.1 Irreversibilität in homogenen Systemen

#### Allgemeine Balance-Gleichungen

Zunächst wenden wir uns allgemeinen Bilanzen der wesentlichen extensiven Größen  $Z$  zu — z.B. der Entropie  $S$ , der inneren Energie  $U = E$  sowie der Molzahlen  $n_k$  beteiligter Stoffkomponenten  $k$ . Dabei beachten wir, dass die Größen sowohl im Innern des Systems generiert oder vernichtet ( $d_i Z$ ) werden oder aber auch über dessen Grenzen hinweg ( $d_e Z$ ) in die oder aus der Umgebung transportiert werden können

$$dZ = d_i Z + d_e Z \ .$$

Allerdings laufen irreversible NGGW-Prozesse nicht adiabatisch langsam wie bei GGW-Vorgängen ab. Hier müssen also totale (substantielle - s. nächster Abschnitt) Zeitableitungen

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{d_i Z}{dt} + \frac{d_e Z}{dt} = Q_Z + \Phi_Z \quad (3.10)$$

in Rechnung gestellt werden, wobei  $Q_Z$  die Quellstärke und  $\Phi_Z$  Transportflüsse der Größe  $Z$  über die Systemgrenzen hinweg bezeichnet.

Die Physik der der irreversiblen NGGW-Prozesse wird von den folgenden drei Bilanzen — der Entropie  $S$ , der inneren Energie  $U$  und der Stoffmengen bzw. Massen  $n_k$ :

$$\begin{aligned}\frac{dS}{dt} &= \mathcal{P} + \Phi_S \\ \frac{dU}{dt} &= Q_U + \Phi_U \\ \frac{dn_k}{dt} &= Q_k + \Phi_k \quad ,\end{aligned}\tag{3.11}$$

wobei wir hier die Entropieproduktion umbenannt haben (im Einklang mit gängigen Bezeichnungen):  $\mathcal{P} = Q_S$ .

### Intermezzo: Selbstorganisation:

Die Entropie-Bilanz liefert eine entscheidende Bedingung für Strukturbildung bzw. Selbstorganisation (Instabilitäten von Zuständen). Bei wachsender Entropie  $\dot{S} > 0$  wird „Unordnung“ im System vorherrschen. Liegt jedoch die Situation  $\dot{S} < 0$  einer Verringerung der Entropie im System vor, kann Strukturbildung und Selbstorganisation einsetzen (siehe R. Feistel & W. Ebeling):

$$\frac{dS}{dt} = \mathcal{P} + \Phi_S < 0 \quad , \quad \text{oder:} \quad -\Phi_S > \mathcal{P} \quad .\tag{3.12}$$

Hier können wir schon einmal für die Quellen die beiden thermodynamischen Hauptsätze zur Anwendung bringen:

$$Q_U = 0 \quad ; \quad \mathcal{P} \geq 0\tag{3.13}$$

wobei der erste Hauptsatz Erzeugung innerer Energie verbietet und der zweite Produktion  $\mathcal{P} = d_i S/dt$  der Entropie fordert. Im Gegensatz zu den Quellen  $Q_\alpha$  (Gl. [3.13]) unterliegen die Flüsse  $\Phi_\alpha$  im Allgemeinen nicht solch strikten Zwängen sondern wird von der Einbettung des Systems in seine Umgebung bestimmt.

Im Folgendem werden wir uns den Massen- bzw. Stoffbilanzen zuwenden, die chemische Reaktionen über deren stöchiometrischen Bilanzen charakterisieren und die in die Entropieproduktion  $P$  des Systems eingeht. Dazu führen wir die stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_{kr}$  für die Stoffkomponente  $k$  ein.

Z.B. lauten dieselben bei der Knallgasexplosion  $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$  , für die genutzten Ausgangsstoffe  $\nu_{H_2} = -2$  und  $\nu_{O_2} = -1$  und schließlich das Reaktionsprodukt  $\nu_{H_2O} = +2$ . Die entsprechende Ratengleichung lautet

$$-2Q_{H_2} = -Q_{O_2} = 2Q_{H_2O} \quad .\tag{3.14}$$

Mit den beteiligten Spezies  $\tilde{A}_k$  und den Stöchiometrikoeffizienten  $\nu_{kr}$  lauten die Stoffmengenbilanzen (bzw. die der Energien) der Reaktion  $r$  formal

$$\sum_k^s \nu_{kr} \tilde{A}_k = 0 \quad .\tag{3.15}$$

Nun führen wir noch einen Parameter  $\xi_r$  ein, der die in der Reaktion  $r$  umgesetzten Stoffmengen mißt – z.B. bezeichnen  $\xi_r = 1, 2, \dots, n$  ebensoviel umgesetzte (genutzte und produzierte) Ausgangsstoffe bzw. Reaktionsprodukte in einer Reaktion. Z.B. bedeutet  $\xi_r = 1, 2, \dots$  dass  $\xi_r \nu_{kr}$  Stoffkomponenten  $k$  in der Reaktion  $r$  verbraucht/erzeugt werden.  $\xi_r$  wird mit der Zeit wachsen und  $\dot{\xi}_r = d\xi_r/dt = V\omega_r$  bezeichnet die Geschwindigkeit der Reaktion  $r$  und  $\omega_r$  ist die dazugehörige Dichte der Reaktionsgeschwindigkeit –  $V$  sei das Systemvolumen. Damit können wir jetzt die Quellen und Senken der Komponente  $k$  in den chemischen Reaktionen des Systems

$$Q_k = \frac{d_i n_k}{dt} = \sum_{r=1}^R \nu_{kr} \frac{d\xi_r}{dt} = \sum_{r=1}^R \nu_{kr} \omega_r V \quad (3.16)$$

als Summe über die verschiedenen Reaktionen zu formulieren.

Mit diesen Bilanzen (3.11) und (3.16) können wir erste Schlussfolgerungen für bestimmte Bedingungen in Systemen ziehen:

- völlig isoliertes System:  $Q_U = 0$  &  $\Phi_U = \Phi_S = 0$ , aber  $\mathcal{P} \geq 0$ ;
- geschlossenes System (Energieaustausch möglich:  $\delta Q \neq 0$ ;  $\delta A \neq 0$ ):

$$\frac{dU}{dt} = \Phi_U ; \quad \frac{dS}{dt} = \mathcal{P} + \frac{1}{T} \frac{\delta Q}{dt} ; \quad Q_k = \frac{dn_k}{dt} = \sum_{r=1}^R \nu_{kr} \frac{d\xi_r}{dt} = \sum_r \nu_{kr} \omega_r V$$

- offenes -, aber *stationäres* System  $\Rightarrow \frac{d}{dt} \rightarrow 0 \Rightarrow \Phi_Z = -Q_Z$ ; d. h. die Flüsse müssen exakt die Quellen/Senken balancieren!  $\Rightarrow$

$$Q_U = -\Phi_U = 0 ; \quad \Phi_S = -\mathcal{P} ; \quad Q_k = \sum_{r=1}^R \nu_{kr} \frac{d\xi_r}{dt} = -\Phi_k$$

Besonders die Entropiebilanz ist hier von Bedeutung – wird nämlich der Entropieexport den der Produktion übertreffen:  $-\Phi_S \geq Q_S = \mathcal{P}$  ist eine notwendige Bedingung für Strukturbildung – im komplexesten Fall denen des Lebens – gegeben.

## Bilanzen: homogene Modellsysteme

Zur Formulierung von Bilanzgleichungen ist es vorteilhaft *intensivierte Größen* einzuführen – z. B. Entropieproduktionsdichte, Konzentrationen & Massendichten sowie Stromdichten:

$$\sigma = \frac{\mathcal{P}}{V} ; \quad c_k = \frac{n_k}{V} ; \quad \varrho = \frac{m}{V} ; \quad J_k = \frac{\Phi_k}{V} . \quad (3.17)$$

In der Beschreibung inhomogener Systeme sind diese Quotienten durch Differenzialkoeffizienten zu ersetzen (siehe nächster Abschnitt).

Die Entropieproduktionsdichte  $\sigma$  ist für die Phänomenologie *Irreversibler Prozesse* die zentrale Größe und mit ihr kann man die innere Entropiebilanz über die *Gibbs'sche Fundamentalgleichung* für das Volumen  $V$  schreiben:

$$\sigma = \frac{1}{V} \frac{d_i S}{dt} = -\frac{1}{T} \left( \frac{1}{V} \frac{\delta_i A}{dt} + \sum_k \mu_k \frac{d_i c_k}{dt} \right) . \quad (3.18)$$

Nun muss man einige Bemerkungen über den internen Arbeitsanteil  $\delta_i A$  verlieren – hierbei handelt es sich um rein *dissipativen* Arbeitsanteil, der ausschließlich der *Erhöhung* der Entropie dient – d.h. dieser Arbeitsanteil produziert Wärme im System. Deshalb definieren wir  $-\delta_i A = \delta A_{diss} = \delta Q > 0$  als *dissipativen Entropie-produzierenden* Arbeitsanteil, für den man sich z.B. die Stromwärme  $\vec{J}_q \cdot \vec{F} \propto \vec{j}_q \cdot \vec{E}$  oder auch Reibungswärme im Innern des Systems vorstellen kann – die alle der Form: *Stromdichte · thermodynamische-Kraft* sind – dazu in folgenden Abschnitten mehr. Damit lautet die Entropiebilanz nun

$$\sigma = \frac{1}{T} \left( \frac{1}{V} \frac{\delta_i A}{dt} - \sum_k \mu_k \frac{d_i c_k}{dt} \right) . \quad (3.19)$$

Mit weiteren Definitionen für die Änderung der Konzentrationen der Komponente  $k$ ,

$$\dot{c}_k = \dot{c}_k|_i + \frac{\Phi_k}{V} = \frac{1}{V} \sum_{r=1}^R \nu_{kr} \dot{\xi}_r + J_k \quad (3.20)$$

mit der Reaktionsgeschwindigkeit (Umsätze einer chemischen Reaktion pro Zeiteinheit)  $\dot{\xi}_r = V \omega_r$  und der Affinität  $A_r = -\sum_k \nu_{kr} \mu_k$  kann man für die Entropieproduktion schreiben

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{1}{T} \left\{ \frac{1}{V} \frac{\delta_i A}{dt} - \sum_k \mu_k \dot{c}_k|_i \right\} = \\ &= \frac{1}{TV} \left\{ \frac{\delta_i A}{dt} - \sum_r \dot{\xi}_r \sum_k \nu_{kr} \mu_k \right\} \\ &= \frac{1}{TV} \frac{\delta_i A}{dt} + \sum_r \frac{A_r}{T} \omega_r . \end{aligned} \quad (3.21)$$

Der zweite Term hat schon die Form einer Summe aus Produkten zwischen thermodynamischen Kräften  $X_r = A_r/T$  und Flüssen bzw. Änderungsgrößen  $\omega_r$ . Auch die dissipativ verrichtete Arbeit hat diese Form – z.B. wenn man Stromwärme  $\vec{j} \cdot \vec{E}$  denkt – generell erhält man auch ein Produkt aus Impulsströmen  $\vec{J}_k$  und diese antreibende Kräfte  $\vec{F}_k$ . Folglich hat man für die dissipierte Arbeit  $\delta_i A_{diss} = V \sum_k \vec{J}_k \cdot \vec{F}_k dt$  und man erhält für die Entropiebilanz

$$\sigma = \sum_{k=1}^s \frac{\vec{F}_k}{T} \vec{J}_k + \sum_{r=1}^R \frac{A_r}{T} \omega_r = \sum_{\alpha=1}^{3s+R} X_\alpha J_\alpha \quad (3.22)$$

Summanden aus Produkten von verallgemeinerten *thermodynamischen Kräften* und -*Flüssen*. Es sei angemerkt, dass die Zahl der Summanden von Raumdimension 3 der mechanischen Anteile pro Komponente  $k$ : d.h.  $\vec{F}_k \cdot \vec{J}_k = (J_{k_x} F_{k_x} + J_{k_y} F_{k_y} + J_{k_z} F_{k_z})$ .

Ganz allgemein wird oft das innere Entropiewachstum in Abhängigkeit von  $N$  verschiedenen Zustandsvariablen (oder deren Komponente)  $Z_\alpha$  als Ableitung geschrieben

$$\mathcal{P} = \dot{S}|_i = \sum_k^N \frac{\partial S}{\partial Z_k} \dot{Z}_k = V \sum_{k=1}^N X_k J_k \quad (3.23)$$

wobei die *thermodynamischen Kräfte* und *thermodynamischen Flüsse* als

$$X_\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial S}{\partial Z_\alpha} = \frac{\partial s}{\partial Z_\alpha} ; \quad J_\alpha = \dot{Z}_\alpha \quad (3.24)$$

definiert werden – die Entropiedichte ist als  $s$  bezeichnet. Die Kräfte  $X_i$  treiben das System weg vom Gleichgewicht, die Flüsse  $J_i$  suchen den Ausgleich hin zum GGW als Folge der Störung/Anregung des Systems.

Nun steht die wichtige Frage, wie die td Flüsse  $J_k$  von den td Kräften  $X_k$  abhängen? Sicher scheint, keine Kräfte  $X_k \rightarrow 0$ , so existiert auch keine Notwendigkeit für Ausgleichsflüsse  $J_k \rightarrow 0$ . In diesem Fall macht eine Entwicklung um das GGW

$$J_\alpha(\{X_\beta\}) = \underbrace{J_\alpha(0)}_{\text{GGW} \rightarrow 0} + \sum_\beta \left. \frac{\partial J_\alpha}{\partial X_\beta} \right|_0 X_\beta + \dots \approx \sum_\beta L_{\alpha\beta} X_\beta \quad (3.25)$$

von der im einfachsten Fall die lineare Näherung genügen soll (rechte Seite der Gl. (3.25)). Die linearen Koeffizienten  $L_{\alpha\beta}$  sind nach Ihrem Urheber *Lars Onsager* (Nobelpreis f. Chemie 1968) benannt.

Die lineare Beziehung (3.25) eingesetzt in die Entropieproduktion (3.23) führt mit dem 2. Hauptsatz (3.13) auf die *positiv semi-definite* quadratische Form

$$\sigma = \frac{\mathcal{P}}{V} = \sum_{\alpha\beta} L_{\alpha\beta} X_\alpha X_\beta \geq 0 . \quad (3.26)$$

Die Eigenwerte der Matrix  $L_{\alpha\beta}$  müssen die Bedingungen  $\lambda_i \geq 0$  erfüllen – und wie wir später zeigen werden (detaillierte Balance der Mikroprozesse) – sind sie symmetrisch

$$L_{\alpha\beta} = L_{\beta\alpha} . \quad (3.27)$$

## Prigogines Evolutionskriterium

Prigogine untersuchte hier die lineare Stabilität eines stationären, irreversiblen Prozesses, dessen Entropieproduktion, td Kräfte & Flüsse mit  $\sigma^{(0)}$ ,  $X_\alpha^{(0)}$  und  $J_\alpha^{(0)}$  bezeichnet werden. Diesen Zustand werden wir über Variationen der td-Kräfte  $\delta X_\alpha$  stören. Zunächst entwickeln wir den Ausdruck der gestörten Entropieproduktion

$$\delta\sigma = \sigma - \sigma^{(0)} = \sum_{\alpha\beta} \{L_{\alpha\beta}(X_\alpha + \delta X_\alpha)(X_\beta + \delta X_\beta) - L_{\alpha\beta}X_\alpha X_\beta\} \quad (3.28)$$

$$= \sum_{\alpha\beta} \underbrace{\left\{ L_{\alpha\beta} \left[ X_\alpha^{(0)} \delta X_\beta + X_\beta^{(0)} \delta X_\alpha \right] \right\}}_{\text{lineare Näherung}} + \sum_{\alpha\beta} L_{\alpha\beta} \delta X_\alpha \delta X_\beta . \quad (3.29)$$

Nun muss man für den stationären Zustand  $\dot{\sigma}^{(0)} = \sum L_{ij} [X_i^{(0)} \dot{X}_j^{(0)} + X_j^{(0)} \dot{X}_i^{(0)}] = 0$  in der linearen Näherung fordern – die Ableitung muss verschwinden, wenn die Stationarität gewahrt bleiben soll. erinnert man sich der Definition der Zeitableitungen  $[X(t+dt) - X^{(0)}(t)]/dt \rightarrow \dot{X}^{(0)}$  und identifiziert die Differenz im Zähler als  $\delta X^{(0)}$ , dann kann man leicht folgern, dass  $\dot{\sigma}^{(0)} = 0$  auch gleichzeitig  $\delta\sigma^{(0)} = 0$  in der linearen Näherung bedeutet. Damit wird klar, dass nur nichtlineare Terme zu  $\delta\sigma$  beitragen

Wegen der positiven Definitheit von Gl. (3.26) ist damit auch

$$\delta\sigma \geq 0 \quad (3.30)$$

positiv semi-definit. Das hat unmittelbare Konsequenzen für die Stabilität des *stationären NGGW-Zustands*  $\Rightarrow$  *Theorem von Prigogine (1947)*. Der positive Beitrag  $\delta\sigma \rightarrow \delta\sigma^{(0)} = 0$  strebt damit über

$$\dot{\sigma} \leq 0 \quad (3.31)$$

durch stetige Verringerung dem stationären Zustand zu ( $\delta\sigma^{(0)} = 0$  und  $\dot{\sigma}^{(0)} = 0$ ) und die Entropieproduktion nimmt dort asymptotisch ein *Minimum* an. M.a.W. alle Ausgleichsprozesse – Änderungen von  $X_\alpha$  und  $J_\alpha$  in Annäherung an das GGW – sind gezwungen, in Richtung der Abnahme der Entropieproduktion  $\Rightarrow \delta\sigma$  abzulaufen.

Das wiederum bedeutet, dass stationäre irreversible NGGW-Prozesse automatisch linear stabil sind! Das bedeutet, dass unbegrenzte nichtstationäre irreversible Evolutionsprozesse – wie sie z.B. Lebensprozesse & -evolutionen darstellen – im Rahmen einer *linearen Theorie* nicht beschreibbar sind. Solche Vorgänge sind hochgradig nichtlinear und finden weit ab vom Gleichgewicht statt.

### 3.2.2 Irreversibilität: inhomogene Systeme

Zentrale Gleichung bei der Phänomenologie des NGGW ist wieder die Gibb'sche Fundamentalgleichung (3.8), nur dass hier totale Differenziale keinen Sinn mehr machen. Wenn eine Änderung im GGW schlicht durch ein Differenzial abgekürzt werden konnte, ist hier zu berücksichtigen, dass sowohl intensive als auch extensive Zustandsvariablen, wie die Entropie  $S(\vec{r}, t)$ , raum-zeitliche Felder sind, deren Veränderungen es nun zu beschreiben gilt. Also formal kann man für eine zeitliche Änderung der Entropie schreiben:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla S \quad (3.32)$$

wobei der letzte Term von Bewegungen advektierter Teil von  $S$  ist.

Letztlich wird man auf Bilanzen geführt, die im Falle der Entropie die Gestalt

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_S = q_S = \sigma \quad (3.33)$$

annimmt, wobei klein geschriebene Größen im Folgenden immer volumenspezifisch sind, also  $s = dS/dV$ . Flüsse extensiver Größen  $A$  sind mit  $\vec{J}_A$  bezeichnet und Queldichten als  $q_A$ .

Entscheidend für die im System ablaufenden irreversiblen NGGW-Prozesse ist der Entropieproduktionsterm auf der rechten Seite:

$$q_S = \sigma = \frac{1}{V} \frac{dS}{dt} = \sum_{\alpha} J_{\alpha} X_{\alpha} \rightarrow 0 \quad (3.34)$$

$X_{\alpha}$  : thermodynamische Kräfte (z.B. Temperatur- und Dichtegradienten)

$J_{\alpha}$  : thermodynamische Ströme (z.B. Wärme und Diffusionsströme)

der uns die dissipativen Prozesse benennt und den es im Folgenden zu bestimmen gilt. Dazu wird die Gibbsche Fundamentalgleichung für Feldgrößen umgeschrieben, in mit Hilfe von Energie und Impulsbilanzen auf die Entropiebilanzform gebracht und geschaut, welche Form  $q_S$  annimmt oder genauer, welche Prozesse sich dahinter verbergen.

### 3.2.3 Bilanzgleichungen/Inhomogen

Befindet sich ein System im Nichtgleichgewicht, so bedeutet dies das Vorhandensein von Entropiequellen und Ströme physikalischer ZG's (Impuls, Energie, Entropie etc.) vermitteln Ausgleichsvorgänge, die den Weg zum GGW kennzeichnen. Mit dem Aufstellen von Bilanzen, lassen sich diese Prozesse formal charakterisieren.

Nächstes Ziel ist die Umformulierung der *Gibbs*-Fundamentalgleichung (3.8) auf fundamentale Zeitableitungen.

Man betrachte dazu ein extensives Feld  $A(\vec{r}, t)$  in Bezug auf ein lokales Gleichgewicht und definiere dessen zugehörige *spezifische Dichte* als

$$a = \frac{dA}{dV} \quad (3.35)$$

$$\frac{dA}{dM} = \frac{dA}{dV} \frac{dV}{dM} = \frac{a}{\rho} \quad (3.36)$$

Das *totale Differential* der spezifischen Dichte lautet dann:

$$da = \frac{\partial a}{\partial t} dt + \frac{\partial a}{\partial \vec{r}} \cdot d\vec{r} = \frac{\partial a}{\partial t} dt + (\nabla a) \cdot d\vec{r} \quad (3.37)$$

sowie die *substantielle Ableitung*:

$$\frac{da}{dt} = \frac{\partial a}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla a \quad (3.38)$$

Mit einem zu betrachtenden Quellvolumen  $V$  mit  $d\vec{F}$  als Flächennormalenvektor und  $\vec{J}_A$  als Fluß von  $A$  ergibt sich die zeitliche Ableitung bzw. die Änderung dieser Größe

$$\frac{dA}{dt} = \frac{d_i A}{dt} + \frac{d_e A}{dt} ,$$

– hier wieder als innere - und äußere Änderungen der Größe  $A$  — nur das nun auch Ortsableitungen ins Spiel kommen.

Betrachtet man die Einzelterme unter Verwendung des Gaußschen Satzes so ergibt sich im einzelnen:

$$\frac{d_e A}{dt} = - \oint_{\partial V} \vec{J}_A \cdot d\vec{A} = - \int_V \text{div} \vec{J}_A dV \quad (3.39)$$

$$\frac{d_i A}{dt} = \int_V dV q_A \quad (3.40)$$



Unter Verwendung der spezifischen Dichte  $a$  folgt allgemein:

$$\frac{dA}{dt} = \int_V dV \frac{\partial a}{\partial t} \quad (3.41)$$

Zusammenfassend läßt sich schreiben.

$$\int dV \left[ \frac{\partial a}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_A - q_A \right] = 0 \quad (3.42)$$

Dies gilt unabhängig vom betrachteten Volumen und es folgt die differenzielle Bilanz der Größe  $A$ :

$$\boxed{\frac{\partial a}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_A - q_A = 0} \quad \text{Bilanzgleichung} \quad (3.43)$$

Betrachtet man nun Systeme ohne chemische Reaktionen, d.h. es werden keine stöchiometrischen Umsätze gemacht, so gibt es keine Quellen für Massen ( $q_M = 0$ ). Die Masse des Systems ist erhalten

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0} \quad \text{Massenbilanz} \quad (3.44)$$

Hierbei bezeichnet  $\rho \vec{v}$  die Impulsdichte.

Allerdings verwenden wir in Anlehnung an die Gibbsche Fundamentalgleichung besser totale Zeitableitungen spezifischer massebezogener Größen als die Form der Kontinuitätsgleichungen. Dazu eignen sich die spezifischen Bilanzen.

Um nun eine spezifische Bilanzgleichung zu formulieren, braucht es zunächst einige Umformungen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho} \frac{\partial a}{\partial t} &= \partial_t \left( \frac{a}{\rho} \right) - a \partial_t \frac{1}{\rho} = \partial_t \left( \frac{a}{\rho} \right) + \frac{a}{\rho^2} \partial_t \rho \\ &\stackrel{(3.44)}{=} \partial_t \left( \frac{a}{\rho} \right) - \frac{a}{\rho^2} \nabla \cdot (\rho \vec{v}) \end{aligned}$$

Damit ergibt sich die Bilanzgleichung (3.43) zu:

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial a}{\partial t} = \partial_t \left( \frac{a}{\rho} \right) - \frac{a}{\rho^2} \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = \frac{1}{\rho} (q_A - \nabla \cdot \vec{J}_A)$$

und nach Multiplikation mit der Dichte  $\rho$  sowie Anwendung der Produktregel

$$\rho \partial_t \left( \frac{a}{\rho} \right) - \frac{a}{\rho} \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = \rho \partial_t \left( \frac{a}{\rho} \right) - \nabla \cdot (a \vec{v}) + \rho \vec{v} \cdot \nabla \left( \frac{a}{\rho} \right) = q_A - \nabla \cdot \vec{J}_A$$

und schließlich erhält man mit der Definition der substantiellen Ableitung  $d/dt \Rightarrow \partial/\partial t + \vec{v} \cdot \nabla$

$$\Rightarrow \boxed{\rho \frac{d}{dt} \left( \frac{a}{\rho} \right) + \nabla \cdot (\vec{J}_A - a \vec{v}) = q_A} \quad \text{spez. Bilanz} \quad (3.45)$$

Abkürzender Weise führt man die konduktive Stromdichte  $\vec{a}$  der Größe  $A$  mit  $\vec{a} = \vec{J}_A - a\vec{v}$  ein.

Interessiert man sich für das Volumen als spezifische Größe (bezogen auf Masse), ergibt sich mit (3.45) und  $\frac{dV}{dM} = \frac{1}{\rho}$

$$\rho \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{\rho} \right) + \nabla \cdot (\vec{J}_V - \vec{v}) = q_V \quad (3.46)$$

Hält man wie bei der Masse nun das Volumen konstant – oder alternativ, führt man die Differenziation unter Verwendung der Kontinuitätsgleichung aus, so erhält man  $q_V = 0$ ,  $\nabla \cdot \vec{J}_V = 0$  und daher

$$\implies \boxed{\rho \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{\rho} \right) - \nabla \cdot \vec{v} = 0 \quad \text{spez. Massenbilanz}} \quad (3.47)$$

Analoge Betrachtungen können nun für jede beliebige extensive Größe angestellt werden. Damit lautet dann Bilanzgleichung der spezifischen Entropie:

$$\boxed{\rho \frac{d}{dt} \left( \frac{s}{\rho} \right) + \nabla \cdot (\vec{J}_S - s\vec{v}) = q_S = \sigma} \quad (3.48)$$

Dabei ist  $q_S = \sigma$  der Term unseres Interesses, da er die Entropiequelle beschreibt. Betrachtet man nun spezielle Systeme, so ergibt sich die Aufschlüsselung der Quellen. Dies soll im Folgenden für ein Einkomponentenfluid betrachtet werden.

### Betrachtungen zum Einkomponentenfluid

Als Ausgangspunkt wird die aus der Thermodynamik bekannte *Gibbsche Fundamentalgleichung* zugrunde gelegt. An dieser Stelle seien die Änderungen aller Größen durch die Zeitableitungen ihrer spezifischen Größen ersetzt

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{s}{\rho} \right) = \frac{1}{T} \left[ \frac{d}{dt} \left( \frac{u}{\rho} \right) + p \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{\rho} \right) \right] \quad (3.49)$$

Die Gesamtenergie  $E$  dieses Systems setzt sich aus innerer Energie  $U$  und der kinetischen Energie  $E_{kin} = \rho \vec{v}^2 / 2$  zusammen. Daraus folgt für die spezifischen Energien

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left( \frac{e}{\rho} \right) &= \frac{d}{dt} \left( \frac{u}{\rho} \right) + \frac{d}{dt} \left( \frac{\vec{v}^2}{2} \right) \implies \\ \frac{d}{dt} \left( \frac{u}{\rho} \right) &= \frac{d}{dt} \left( \frac{e}{\rho} \right) - \frac{d}{dt} \left( \frac{\vec{v}^2}{2} \right) . \end{aligned} \quad (3.50)$$

Für die Bilanz der Energie, deren Quellen die inneren Kräfte (Leistungssatz:  $\vec{v} \cdot \vec{f}$ ) sind, ergibt sich

$$\rho \frac{d}{dt} \left( \frac{e}{\rho} \right) + \nabla \cdot \vec{e} = q_E \quad (3.51)$$

$$\implies \rho \frac{d}{dt} \left( \frac{e}{\rho} \right) = \vec{v} \cdot \vec{f} - \nabla \cdot \vec{e} , \quad (3.52)$$

von der dann noch die Änderung der kinetischen Energiedichte abgezogen werden muss.

Für die Umschreibung der kinetischen Energie benötigt man die Impulsbilanz, die sich ebenfalls aus (3.45) zu

$$\rho \frac{d}{dt} \vec{v} = \nabla \cdot (\rho \vec{v} \circ \vec{v} - \vec{J}_p) + \vec{f} \quad (3.53)$$

$$= \nabla \cdot \hat{\sigma} + \vec{f} \quad (3.54)$$

ergibt.

Multipliziert man von links skalar mit  $\vec{v} \cdot$  – **Leistungssatz**, erhält man mit der konduktiven Impulsstromdichte  $\hat{\sigma} = \rho \vec{v} \circ \vec{v} - \vec{J}_p$  (NICHT verwechseln mit der Entropieproduktion  $\sigma$ )

$$\rho \frac{d}{dt} \left( \frac{\vec{v}^2}{2} \right) = \vec{v} \cdot \nabla \cdot \hat{\sigma} + \vec{v} \cdot \vec{f} \quad (3.55)$$

Mit Anwenden der Produktregel gilt im Einzelnen  $\nabla \cdot (\vec{v} \cdot \hat{\sigma}) = \vec{v} \cdot \nabla \cdot \hat{\sigma} + \hat{\sigma} : \nabla \vec{v}$ . Für symmetrische Spannungstensoren  $\hat{\sigma}$  gilt  $\hat{\sigma} : \nabla \vec{v} = \hat{\sigma} : \hat{\epsilon}$  wobei mit  $\hat{\epsilon} = \frac{1}{2}(\nabla \vec{v} + \vec{v} \nabla)$  der *Schertensor* definiert ist.

Gleichung (3.50) läßt sich durch Einsetzen von (3.55) und (3.52) umschreiben zu

$$\rho \frac{d}{dt} \left( \frac{u}{\rho} \right) = \hat{\sigma} : \hat{\epsilon} - \nabla \cdot \vec{e} - \nabla \cdot (\vec{v} \cdot \hat{\sigma}) \quad (3.56)$$

Mit  $\frac{d}{dt} \frac{1}{\rho} = \nabla \cdot \vec{v}$  gewinnt man schließlich die gesuchte Bilanzgleichung für die spezifischen Entropie (3.49) in der Form

$$\rho \frac{d}{dt} \left( \frac{s}{\rho} \right) = \frac{1}{T} [\hat{\sigma} : \hat{\epsilon} - \nabla \cdot \vec{e} - \nabla \cdot (\vec{v} \cdot \hat{\sigma}) + p \nabla \cdot \vec{v}] \quad (3.57)$$

Vergleicht man dies mit der allgemeinen spezifischen Bilanz (3.45), kann man  $\vec{Q} = \vec{e} + \vec{v} \cdot \hat{\sigma}$  als konduktive Stromdichte der inneren Energie identifizieren und damit schreiben:

$$\sigma - \nabla \cdot \vec{s} = \frac{\hat{\sigma} : \hat{\epsilon}}{T} - \frac{1}{T} \nabla \cdot \vec{Q} + \frac{p}{T} \nabla \cdot \vec{v} \quad (3.58)$$

$$= -\nabla \cdot \frac{\vec{Q}}{T} + \vec{Q} \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{T} \hat{\epsilon} : (\hat{\sigma} + p \hat{I}) \quad (3.59)$$

In dieser rechten Seite erkennt sofort die Divergenz des Entropiestroms

$$\nabla \cdot \vec{s} = \nabla \cdot \left\{ \frac{\vec{Q}}{T} \right\} \quad (3.60)$$

als die Divergenz des Quotienten aus dem Wärmestrom und der Temperatur, wie es definitionsgemäß auch sein muss. So kann man letztlich die Entropieproduktion für das Einkomponenten-Fluid als

$$\boxed{\sigma = \vec{Q} \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{\hat{\epsilon}}{T} : (\hat{\sigma} + p \hat{I})} \quad \text{Entropieproduktion} \quad (3.61)$$

schreiben und ist damit am Ziel;  $[p\hat{I} + \hat{\sigma}]$  ist der rein dissipative Anteil des Spannungstensors.

**Man hat eine Beschreibung für alle irreversiblen Prozesse gewonnen, die in einem einkomponentigen Gas/Flüssigkeit ablaufen können!** Quellen der Entropie sind dort demnach **Reibung** und **Wärmeleitung**.

Im Allgemeinen laufen zudem noch chemische Reaktionen zwischen verschiedenen Stoffkomponenten  $k$  im System ab – wir hatten solche Vorgänge auch schon im Abschnitt für „Homogene Systeme“ beschrieben. Hier geben wir nur den Ausdruck an

$$\sigma = \vec{Q} \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{\hat{\epsilon}}{T} : (\hat{\sigma} + p\hat{I}) + \sum_{k=1}^s \vec{J}_k \cdot \left[ \frac{\vec{F}_k}{T} - \nabla \left( \frac{\mu_k}{T} \right) \right] + \sum_{r=1}^R \omega_r \left( \frac{A_r}{T} \right) \quad (3.62)$$

Allerdings stehen wir noch vor dem Problem: wie man die Flußgrößen – hier  $\vec{Q}$ ,  $\hat{\sigma} + p\hat{I}$ ,  $\vec{J}_k$ ,  $\omega_r$  – durch die thermodynamischen Kräfte  $X_\alpha$  ausdrücken kann, um die Gleichungen zu schließen? Das führt auf die sogenannten konstitutionellen Relationen, die mir z.B. den Wärmestrom über die Wärmeleitfähigkeit mit dem Temperaturgradienten verbindet:  $\vec{Q} \propto -\kappa \nabla T$  etc.

### 3.2.4 Entropie-Produktion & Onsager-Koeffizienten

Für eine allgemeinere Formulierung in Abhängigkeit eines allgemeinen Zustandsvektors  $\vec{A}$  mit den einzelnen Komponenten  $A_i$  – wobei  $A_i$  Zustandsgrößen wie Temperatur  $T$ , Geschwindigkeitsfeld  $\vec{v}$ , Druck  $p$  etc. sind – lautet der Entropieproduktionsterm:

$$\sigma = \sum_i J_i X_i \quad \text{mit} \quad X_i = -\frac{\partial S}{\partial A_i} \quad (3.63)$$

$J_i$  : Ströme

$X_i$  : konjugierte thermodynamische Kräfte

Durch  $\sigma$  sind alle irreversiblen Prozesse benannt. *Ströme* sind z.B. der *Wärmestrom*  $\vec{Q}$  der zur td Größe Energie/Temperatur  $T$ ; oder die Formulierung des Impulsstromes  $\hat{\sigma} + p\hat{I}$  (hier ohne Volumenarbeit:  $p\nabla \cdot \vec{v}$ , die ja im GGW reversibel ist). Unter einer verallgemeinerten thermodynamischen Kraft versteht man unter anderem den Temperaturgradienten  $\nabla T$ ; oder den Geschwindigkeitsgradienten  $\hat{\epsilon} = 0.5(\nabla \circ \vec{v} + \vec{v} \circ \nabla)$ , den Schertensor.

Um das System der Bilanzgleichungen mathematisch zu schließen, müssen nun die Flüsse  $J_i(X_j)$  durch die verschiedenen td-Kräfte ausgedrückt werden. Um diese Relationen zu entwickeln, bedienen wir uns des Gleichgewichts, für das gilt  $dS = \sigma = 0$ . Das wiederum ist gewährleistet, wenn die td -Kräfte  $X_i$  versiegen, wobei dann auch alle relevanten Flüsse  $J_i$  verschwinden. So gilt z.B.: verschwindet der Temperaturgradient  $\nabla T$  kommt auch der Wärmestrom  $\vec{Q}$  zum Erliegen:

$$J_i = J_i(X_j) \xrightarrow{\text{Gleichgewicht}} J_i \rightarrow 0 ; X_i \rightarrow 0 \quad . \quad (3.64)$$

Was liegt näher, als die td-Flüsse in eine Taylor-Reihe nach den td-Kräften zu entwickeln.

Mit der Einföhrung phänomenologischer Koeffizienten  $L_{ij}$  ergibt sich dann:

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j \quad (3.65)$$

$$\implies \sigma = \sum_{ij} X_i L_{ij} X_j \geq 0 \quad (3.66)$$

Aus dem Gleichgewicht ergibt sich wie gefordert  $\sigma = 0$ , es folgt  $J_i = 0$  aus  $X_i = 0$ .

### Eigenschaften der phänomenologischen Koeffizienten

Die Symmetrieeigenschaften der phänomenologischen Koeffizienten lauten

$$L_{ij} = \eta_i \eta_j L_{ji} \quad (3.67)$$

mit  $\eta_{i/j} = \begin{cases} 1 & \text{für } X_i(t) = X_i(-t) \\ -1 & \text{für } X_i(t) = -X_i(-t) \end{cases},$

wobei die Faktoren  $\eta_k$  den Symmetrieeigenschaften der td-Kräfte Rechnung trägt. Z.B. die Korioliskraft oder die Lorentzkraft bewirken eine Vorzeichenänderung bei den td-Flüssen, da diese Kräfte das Vorzeichen bei Zeitumkehr wechseln.

### Zum Beweisgedanken (Onsager 1931):

Kern des Beweises fußt auf der Ergoden-Hypothese: **Zeitmittel = mikrokanonisches Scharmittel** thermodynamischer Flüsse von Zustandsgrößen, hier mit dem Zustandsvektor  $\vec{A} = (A_1, A_2, \dots, A_n)$ , wobei die einzelnen Komponenten, Druck, durch bewegliche Wand getrennte Teil-Volumina eines abgeschlossenen Systems (mikrokanonisches Ensemble) u.v.a.m. sein können. Wir untersuchen im Folgenden die verallgemeinerten td-Flüsse

$$J_k = \dot{A}_k = \sum_l L_{kl} \underbrace{\frac{\partial S}{\partial A_l}}_{\equiv X_l} \quad (3.68)$$

in Abhängigkeit der verallgemeinerten td-Kräfte eines td-Systems.

Bei Betrachtung des Systems unter Zeitumkehr sollen die Kräfte ihr Vorzeichen und somit ihre Richtung beibehalten. Zur weiteren Veranschaulichung: In den Impulsbeziehungen ändert sich bei Zeitumkehr das Vorzeichen der Geschwindigkeit. Hierbei handelt es sich demnach um den antisymmetrischen Fall.

Zum Beweis betrachte man den Zustandsvektor  $\vec{A} = (A_1, A_2, \dots, A_n)$  und ein abgeschlossenes System, welches statistisch einem mikrokanonischen Ensemble entspricht. Die Verteilungsfunktion (Boltzmann-Verteilung) lautet hierfür:

$$\varrho(\vec{A}) \propto \omega(\vec{A}) \sim \exp\left(\frac{S(\vec{A})}{k_B}\right) \quad (3.69)$$

Zum Verständnis – für den gegebenen fixierten Satz an ZG's,  $\vec{A}$ , ist mit dem Teilvolumen

$$\omega(\vec{A}) = \int_{\vec{A} \Rightarrow \text{fest}} d^{6N} \vec{\Gamma}$$

des gesamten zur Verfügung stehenden Phasenraums (integriert über alle Werte von  $\vec{A}$ )

$$W \propto \Gamma$$

des Systems gemeint. Damit kann eine Wahrscheinlichkeit für ein abgeschlossenes System formuliert werden:

$$\varrho(\vec{A}) = \frac{\omega(\vec{A})}{\Gamma} . \quad (3.70)$$

Andererseits gilt nach Gl. (3.48) für ein abgeschlossenes System  $\nabla \vec{s} = \nabla(\vec{J}_s - a\vec{v}) = 0$ , so dass die Entropieänderung mit den thermodynamischen Kräften, wie wir aus Abschnitt 3.2.2, wie folgt verknüpft ist:

$$V\sigma = \dot{S} = \sum_i \dot{A}_i \frac{\partial S}{\partial A_i} = \sum_i \dot{A}_i X_i , \quad (3.71)$$

womit für die td-Flüsse die Identität

$$J_i = \dot{A}_i = \sum_j L_{ij} X_j \quad (3.72)$$

geschrieben werden kann. *Bemerkung:* bei derart abgeschlossenen (homogenen & isotropen) Systemen ist es egal, ob ich die extensive Größe, hier  $S$ , oder dessen Dichte, hier  $s = \partial S / \partial V = S/V$ , betrachte, daher die partielle Ableitung  $\partial_t S$  statt der totalen Ableitung der spezifischen Dichte  $[d_t(s/\rho)]$  auf der linken Seite von Gl. (3.71) – der Einfachheit halber. Auch ist plausibel, dass  $\dot{A}_i$  als einfache Änderungen Flüsse bei abgeschlossenen (homogenen & isotropen) Systemen darstellen – Gradienten treten dort nicht auf.

Um nun die Symmetrierelationen (3.67) zu beweisen, betrachten wir im Folgenden ein homogenes, isotropes Einkomponenten-Fluid. Da alle Prozesse – einzelne Summanden in Gl. (3.66) – die Entropie  $\dot{S} > 0$  erhöhen müssen, gilt im Besonderen

$$L_{\alpha\alpha} \geq 0 \Leftrightarrow L_{\alpha\alpha} X_\alpha^2 \geq 0 . \quad (3.73)$$

Nun ist zu zeigen, dass

$$\boxed{L_{ij} = L_{ji}} , \quad (3.74)$$

gilt, wobei wir hier – wieder der Einfachheit geschuldet – Prozesse betrachten, für die gilt  $\eta_i = +1$ , bei denen die Zeitumkehr keine Vorzeichenänderung der td-Kraft bewirkt.

Gleichung (3.72) müssen wir als Differenzenquotienten schreiben, da zu den deterministischen Anteilen der Änderungen  $\dot{A}_j$  noch die td-Fluktuationen hinzukommen

$$\dot{A}_i \approx \frac{\overline{A_i(t \pm \tau)} - A'_i(t)}{\tau} = \sum_j L_{ij} X_j|_{A'_i} \leq 0 , \quad (3.75)$$

wobei wir gemäß *Onsager* mit  $A'_i \gg \bar{A}_i$  einen statistische Ausreiser des Systems bezeichnen, so dass *fast* immer gelten möge  $(\bar{A}_i - A'_i) < 0$ , wie es sein muss, denn die Summe rechts vom Minuszeichen *muss* positiv sein, denn es handelt sich um den Entropiezuwachs!

Des Weiteren sei die Wahrscheinlichkeit  $p(A_i > A'_i) \ll 1$ , d.h.  $A'$  ist so gross, dass noch größere Werte extrem unwahrscheinlich sind! Die zeitliche Mittelung  $\overline{A_i(t \pm \tau)}$  bezeichnet rechts- bzw. linksseitige Zeitmittlungen um die Zeitpunkte  $t \pm \tau$  herum — dort ist nur wesentlich, dass  $|\overline{A_i(t \pm \tau)}| \ll A'_i(t)$  sei.

Ich möchte zur Illustration der Gl. (3.75) ein elastisch gebundenes (Brown'sches) Teilchen der Masse  $m$  im Wärmebad annehmen, dessen Auslenkung gegen die GGW-Lage  $x = A_i$  einer der oben angegebenen Parametern  $A_i$  entspricht. Die deterministische Bewegungsgleichung des konservativen, aber eingebetteten Oszillators lautet

$$m\ddot{x} + Kx = 0 \quad , \quad (3.76)$$

womit die elastische Konstante mit  $K = m\omega^2$  und dessen potentielle Energie der Auslenkung mit  $\Phi(x) = Kx^2/2$  gegeben ist. Man beachte, dass hier alles noch völlig konservativ ist und von Irreversibilität keine Rede sein kann – dafür bedürfte es einer dissipativen Kraft der Form  $-m\gamma\dot{x}$ , die der Geschwindigkeit/dem Fluss  $J_x = \dot{x}$  entgegengerichtet sein muss. Damit würden wir den gedämpften harmonischen Oszillator erhalten (zusätzlicher Term  $+m\gamma\dot{x}$  in Gl. 3.76), der kein Hamilton'sches System mehr ist. Wenden wir aber den Onsager-Ansatz auf das System *Oszillator+Wärmebad* an, werden wir genau die dissipative, irreversible Dämpfung zwanglos erhalten – wie wir im Folgendem zeigen!

Dafür nehmen wir nun an, dass die Energie der Gesamtanordnung  $U_0$ , die des Wärmebads  $U(x) = U_0 - \Phi(x)$  ist, so dass für die Entwicklung der Entropie des Systems um  $U_0$  folgt

$$S[U_0 - \Phi(x)] = S_0 - \left. \frac{\partial S}{\partial U_0} \right|_0 \Phi(x) = S_0 - \frac{Kx^2}{2T} \quad , \quad (3.77)$$

womit sofort für die td-Kraft folgt

$$X_x = \frac{\partial S}{\partial x} = -\frac{1}{T} \frac{\partial \Phi}{\partial x} = -\frac{Kx}{T} \quad . \quad (3.78)$$

Nun, das ist in der Tat phantastisch, wie wir sofort sehen werden, wenn wir den Onsager-Formalismus darauf anwenden, womit wir die Differenzialgleichung

$$\dot{x} = J_x = \underbrace{L_{xx}}_{\lambda_x} X_x = - \underbrace{\frac{\lambda_x}{T}}_{\text{Beweglichkeit:}B} Kx = -BKx \quad , \quad (3.79)$$

erhalten, dessen Lösung sofort als

$$x(t) = x_0 \exp[-BKx] \quad (3.80)$$

formuliert werden kann. Genau eine solche Lösungen erhält man aber auch im Fall vom überdämpften harmonischen Oszillator, bei dem gilt  $4K/(m\gamma^2) = (2\omega)^2/\gamma^2 \gg 1$ , bei dem also Trägheit & Dämpfung die Elastizität bei Weitem überwiegt (**Übung:** Diskussion gedämpfter harmonischer Oszi). Dann gewinnt man mit Onsager die gleiche Lösung, wenn  $\gamma = BK$  identifiziert. Der Onsager-Formalismus adressiert also in der Tat den irreversiblen, dissipativen Anteil der Bewegung.

Für den fluktuierenden Anteil der Auslenkung  $x$  unseres eingebetteten Oszillators kann man mit Gl. (3.70) u. (3.77) sofort eine Gauß-Verteilung folgern

$$\varrho(x) = \sqrt{\frac{m\omega^2}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{m\omega^2 x^2}{2k_B T}\right) \quad , \quad (3.81)$$

der eine Symmetrie der Korrelationen einer stochastischen Variable  $x(t)$  nahelegt. Z.B. weißes Rauschen ist  $\delta$ -korreliert und das dazugehörige Spektrum  $\tilde{x}(\nu)$  (Fouriertransformierte mit Frequenzen  $\nu$ ) enthält alle Frequenzen, wobei die korrespondierende Verteilung  $\varrho(x)$  eine Gauß'sche Form hat. Sollten tatsächlich verschiedene benachbarte Zeiten,  $t$  und  $t \pm \tau$ , korreliert sein (Spektralbereich begrenzt), dann sind auch da die Korrelationen symmetrisch für  $\tau \rightarrow -\tau$ . Neben dem strikten Beweis mit Hilfe des Zusammenhangs zwischen Spektrum und Korrelationen (Wiener-Khintschin Theorem) kann man sich das auch plausibel machen. Man denke sich die stationäre Fluktuation der Auslenkungen  $x$  und greift einen größeren  $x'$  zur Zeit  $t$  heraus und frage nach nahe benachbarte Werten  $x(t \pm \tau)$  vor und nach dem Ausreißer. Für ein einzelnes solches Ereignis macht die Frage wenig Sinn - nehmen wir aber an, dass wir in einer fast unendlichen Zeitreihe  $x(t)$  alle Ausreißer  $x'$  zu den Zeitpunkten  $t_j$  markieren und dann die Werte  $x(t \pm \tau)$  mitteln, dann wird man aufgrund der Stationarität der Zufallsvariable folgendes Resultat erhalten

$$\begin{aligned} \overline{x(t - \tau)} &= \overline{x(t + \tau)} \\ \langle x(t + \tau)x(t) \rangle &= \langle x(t)x(t - \tau) \rangle = \langle x(t)x(t + \tau) \rangle ; \end{aligned} \quad (3.82)$$

die Korrelationen sind symmetrisch und hängen nur vom Wert  $\tau$  ab (**Übung**), der hier wenigstens einige mehrere Elementarprozessdauern (Molekül-Stoßzeiten für unseren Nano-Ossi) wahren sollte.

In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, die WK-Dichte  $\varrho(\{\vec{A}\})$  der Fluktuationen nahe dem GGW Gauß-Charakter hat. Das erhält man aus der Verteilung (3.70) indem wir die um das GGW entwickelte Entropie

$$S(\vec{A}) = S(\vec{A}_0) - \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 S}{\partial A_i \partial A_j} \right|_0 A_i A_j \quad (3.83)$$

in Gl. (3.69) einsetzen (nehmen für Extremum o. E. d. A. einfach an  $S(\vec{A}_0) = 0$  an) und erhalten eine Verallgemeinerte Gauß-Funktion

$$\varrho(\vec{A}) = \left[ (2\pi)^n \mathbf{Det} \hat{C} \right]^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \vec{A} \cdot \hat{C}^{-1} \cdot \vec{A} \right\} . \quad (3.84)$$

Wenn wir es mit zentrierten Variablen,  $\langle A_i \rangle = 0$ , zu tun haben, dann gibt es nur Diagonalkomponenten der Varianz-Matrix  $C_{ii} = \langle A_i^2 / k_B \rangle$  in Form mittlerer quadratischer Abweichungen.

Eine schöne **Übung** ist z. B. der eindimensionale Fall der Gauß-Funktion – die einzige ZG sei  $x$  – wobei durch Ausnutzung der Normierung und der Definition der mittleren quadratischen Abweichung  $\langle x^2 \rangle$  folgende Verteilung begründet werden soll

$$\varrho(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle x^2 \rangle}} \exp \left\{ -\frac{x^2}{2 \langle x^2 \rangle} \right\} . \quad (3.85)$$

Mit dieser Kenntnis der Eigenschaften von Fluktuationen können wir nun zurück zur allgemeinen Beweisskizze der Onsager-Symmetrierelationen für einen Satz von Zufallsgrößen  $\{\vec{A}\}$  gehen.

Die folgenden Rechnungen beziehen sich auf den „rechten“ Zeitpunkt, wobei, wie wir gesehen haben, die Korrelationen zeitsymmetrisch sind. Letzteres leuchtet sofort ein, wenn die ZG's  $\vec{A}$  stochastisch fluktuieren und z.B.  $\delta$ -korreliert sind (ist aber nicht nötig, oben



angedeutete Symmetrie reicht auch). Letzteres kann man fast immer annehmen, denn bei einem Gas mit  $10^{23}$  Molekülen währt ein künstlich vom GGW gestörter Zustand nur ca. wenige Stoßdauern der Moleküle – d.h. die Relaxation des NGGW-Zustands, charakterisiert durch  $\vec{A}'$ , erfolgt faktisch instantan. Damit haben in guter Näherung vor und nach dem Ausreiser  $A'_i(t)$  Fluktuationen um das GGW geherrscht, die wir mit der Mittelung  $\overline{A_i(t \pm \tau)}$  ausbügeln. Der Ausreiser  $A'$  soll wiederum so groß sein, dass seine Wiederkehr extrem unwahrscheinlich (wenngleich nicht unmöglich ist – *siehe Vorlesung*). Mit diesen bewiesenen Annahmen können wir zum Beweis schreiten.

Nach dieser wichtigen Voraussetzung hat Onsager dann folgenden Kunstgriff angewendet: die Gleichung (3.75) wird mit einer anderen „Ausreiser“-Größe, die zu einer anderen td-ZG gehören möge (indiziert mit  $i$  und  $k$ ), multipliziert

$$\frac{A'_k \left[ \overline{A_i(t + \tau)} - A'_i(t) \right]}{\tau} = \sum_j L_{ij} \left. \frac{\partial S}{\partial A_j} \right|_{A'_i} A'_k . \quad (3.86)$$

Den Spaß mitteln wir nun: auf der linken Seite bilden wir das zeitliche Mittel und auf der rechten das Ensemblemittel — Ausdruck einer stillschweigenden Akzeptanz der *Ergoden-Hypothese*. Die zeitliche Mittelung liefert nur Beiträge in der zeitlichen Umgebung  $2\tau$  um den „Ausreiser“-Wert, der Rest liefert nur eine Konstante! Damit können wir schreiben:

$$\frac{1}{\tau} A'_k \left[ \overline{A_i(t + \tau)} - A'_i(t) \right] = \left\langle \sum_j L_{ij} \left. \frac{\partial S}{\partial A_j} \right|_{A'_i} A'_k \right\rangle . \quad (3.87)$$

Zunächst wenden wir uns der rechten Seite zu:

$$\left\langle \sum_j L_{ij} \left. \frac{\partial S}{\partial A_j} \right|_{A'_i} A'_k \right\rangle = \sum_j L_{ij} \int d^n \vec{A} \varrho(\vec{A}) \left. \frac{\partial S}{\partial A_j} \right|_{A'_i} A'_k , \quad (3.88)$$

die mit der Verteilung (3.69) und partieller Integration als

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} A'_k(t) \left[ \overline{A_i(t + \tau)} - A'_i(t) \right] &= \sum_j L_{ij} \int d^n \vec{A} k_B A'_k \frac{\partial \varrho(\vec{A})}{\partial A_j} \\ &= \sum_j L_{ij} k_B \left\{ A'_k \varrho|_{-\infty}^{\infty} - \int d^n \vec{A} \varrho \frac{\partial A'_k}{\partial A_j} \right\} \\ &= -k_B L_{ij} \delta_{jk} . \end{aligned} \quad (3.89)$$

geschrieben werden kann. Um letztlich die Symmetrie zu beweisen, vertausche ich in Gl. (3.89) die Indizes und erhalte

$$\frac{1}{\tau} A'_i(t) \left[ \overline{A_j(t + \tau)} - A'_j(t) \right] = -k_B L_{ji} . \quad (3.90)$$

Ich bilde die Differenz zwischen den Gleichungen (3.89) und (3.90) und werte die entstehenden Korrelationen unter Berücksichtigung ihrer zeitlichen Symmetrien und unter der Annahme, dass die  $A_i$  und  $A_k$  zu unterschiedlichen Zeitpunkten statistisch unabhängig sind (dann gilt:  $\overline{\bar{x} \bar{y}} = \overline{\bar{x} \bar{y}}$ ; in **Übung** diskutieren), aus und gewinne

$$-k_B (L_{ij} - L_{ji}) = \overline{A_j(t) A_i(t + \tau)} - \overline{A_i(t) A_j(t + \tau)} = 0 . \quad (3.91)$$

Dabei sei erinnert, dass sich die Mischterme eliminieren:  $\overline{A'_i(t) A'_k(t)} - \overline{A'_k(t) A'_i(t)}$  selbstverständlich eliminieren. Das Verschwinden der rechten Seite kann auch in einer **Übung** durch eine zeitliche Transformation  $t \rightarrow t - \tau$  und unter Ausnutzung der Symmetrie der Korrelationsfunktion  $\varphi(\tau) = \varphi(-\tau)$  gezeigt werden. Damit wäre die Symmetrierelation (3.74) bewiesen, vorausgesetzt, dass gilt  $X_i(t) = X_i(-t)$ .

### Anwendung auf ein Einkomponentenfluid

	Strom	td. Zustandskraft	
Wärme	$\vec{Q}$	$\vec{X}_Q = \nabla\left(\frac{1}{T}\right)$	Temperaturgradient
Scherung	$\hat{\sigma} + p\hat{I}$	$\frac{\hat{\epsilon}}{T} = \frac{1}{2T}(\nabla \cdot \vec{v} + \vec{v} \cdot \nabla)$	Reibung

Nach dem *Curieschen Prinzip* werden nur Größen gleichen Transformationsverhaltens miteinander verknüpft. Ziel ist es, die Ströme mit Hilfe der thermodynamischen Kräfte zu formulieren. Dabei ergeben sich die sogenannten *Transportkoeffizienten*  $L$ .

$$J_A = \sum_B L_{AB} X_B \quad (3.92)$$

- *Skalare*: Da die Spur eines Tensors vom Koordinatensystem unabhängig ist, erzeugt man sich die benötigten Skalare mit den Spuren der Tensoren  $(\hat{\sigma} + p\hat{I})$  und  $T^{-1}\hat{\epsilon}$ . Dabei ist zu beachten, daß die Spur der Summe der Diagonalelemente entspricht.

$$\text{Strom} = \text{Tr}(\hat{\sigma} + p\hat{I}) = \text{Tr}\hat{\sigma} + 3p \quad (3.93)$$

$$\text{Kraft} = \text{Tr}\left(\frac{1}{2T}(\nabla\vec{v} + \vec{v}\nabla)\right) = \frac{1}{T}\nabla \cdot \vec{v} \quad (3.94)$$

$$\implies \text{Tr}\hat{\sigma} + 3p = 3L\nabla \cdot \vec{v} \quad (3.95)$$

$L$  geht 3-fach in die Gleichung ein, da die Spur aus drei Einzelementen besteht.

$$\boxed{\text{Tr}\hat{\sigma} + 3p = 3\xi\nabla \cdot \vec{v} \quad \xi : \text{Volumenviskosität}} \quad (3.96)$$

- *Vektoren*: Vernachlässigt man Kreuzeffekte und betrachtet nur eine Komponente folgt:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Strom} = \vec{Q} \\ \text{Kraft} = \nabla\left(\frac{1}{T}\right) \end{array} \right\} \implies \vec{Q} = L\nabla\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.97)$$

$$\boxed{\vec{Q} = -\kappa\nabla T \quad \kappa : \text{Wärmeleitfähigkeit}} \quad (3.98)$$

- *Tensoren*: Betrachtet man nun die tensoriellen Größen, so gilt:

$$\text{Strom} = \hat{\sigma} + p\hat{I} = \hat{P}; \quad \hat{P} - \frac{1}{3}\text{Tr}(\hat{P})\hat{I} \quad (3.99)$$

$$\text{Kraft} = \frac{1}{T}\hat{\epsilon}; \quad \frac{1}{T}\left(\hat{\epsilon} - \frac{1}{3}\nabla \cdot \vec{v}\hat{I}\right) \quad (3.100)$$

$$\boxed{\hat{P} - \frac{1}{3}\text{Tr}(\hat{P})\hat{I} = 2\eta\left(\hat{\epsilon} - \frac{1}{3}\nabla \cdot \vec{v}\hat{I}\right) \quad \eta : \text{Scherviskosität}} \quad (3.101)$$

Mit Hilfe der eben definierten Transportkoeffizienten kann die Spannung  $\hat{\sigma}$  neu formuliert werden.

$$\hat{\sigma} = \hat{P} - p\hat{I} = 2\eta \left( \hat{\epsilon} - \frac{1}{3} \nabla \cdot \vec{v} \hat{I} \right) + \frac{1}{3} \text{Tr}(\hat{P}) \hat{I} - p\hat{I} \quad (3.102)$$

$$= -p\hat{I} + 2\eta\hat{\epsilon} - \frac{2}{3}\eta\nabla \cdot \vec{v}\hat{I} + \frac{1}{3}(\text{Tr}\hat{\sigma} + 3p)\hat{I} \quad (3.103)$$

$$\hat{\sigma} = -p\hat{I} + 2\eta\hat{\epsilon} + \left(\xi - \frac{2}{3}\right)\nabla \cdot \vec{v}\hat{I} \quad \text{Spannungstensor} \quad (3.104)$$

### 3.2.5 Navier-Stokes-Gleichung

Mit der Impulsbilanz (3.54) und der Formulierung des Spannungstensors (3.104) lässt sich unter Anwendung der in (1.4.1) ausgeführten Nebenrechnung die *Navier Stokes Gleichung* formulieren.

$$\rho \frac{d}{dt} \vec{v} - \vec{f} = \nabla \cdot \hat{\sigma} = -\nabla p + 2\eta \nabla^2 \vec{v} + \left(\xi - \frac{2}{3}\eta\right) \nabla(\nabla \cdot \vec{v}) \quad (3.105)$$

Die Navier-Stokes-Gleichung geht demnach einher mit der Impulsbilanz. Beide sind Ausdruck für das Strömungsverhalten eines Fluides.

### 3.2.6 Energiebilanz

Die Energiebilanz (3.56) lässt sich nun wie folgt schreiben.

$$\rho \frac{d(u/\rho)}{dt} = -\nabla \cdot \vec{Q} + \hat{\sigma} : \hat{\epsilon} = \kappa \Delta T + \hat{\epsilon} : \left( -p\hat{I} + 2\eta\hat{\epsilon} + \left(\xi - \frac{2}{3}\eta\right)\nabla \cdot \vec{v}\hat{I} \right) \quad (3.106)$$

Mit der Nebenrechnung aus (1.4.2) ergibt sich die Energiebilanz in der Umschreibung der Transportkoeffizienten.

$$\implies \rho \frac{d(u/\rho)}{dt} = \kappa \Delta T - p \nabla \cdot \vec{v} + 2\eta \hat{\epsilon} : \hat{\epsilon} + \left(\xi - \frac{2}{3}\eta\right) (\nabla \cdot \vec{v})^2 \quad (3.107)$$

Für eine komplette Beschreibung mssen nun noch die Koeffizienten  $\kappa$ ,  $\eta$  und  $\xi$  bestimmt werden. Sie stellen die Verbindung zwischen kinetischer Theorie und Stochastik dar und können experimentell für diverse Fluide ermittelt werden.



# Kapitel 4

## Statistische Betrachtungen

### 4.1 Die BBGKY-Hierarchie

#### 4.1.1 Die Liouville Gleichung

Man interessiert sich für ein System von  $N$  Teilchen im äußeren Potential  $\Phi_{ext}$  und dem zwei-Teilchen Wechselwirkungspotential  $\Phi_{\alpha\beta} = \Phi_{\alpha\beta}(|\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta|)$ . Dabei sind  $\{\vec{r}_\alpha\}, \alpha = 1, \dots, N$  die Positionen der  $N$  Teilchen und  $\{\vec{v}_\alpha\}, \alpha = 1, \dots, N$  bezeichne ihre Geschwindigkeiten/Impulse  $\{\vec{p}_\alpha\} = m\vec{v}_\alpha$ . Die Hamiltonfunktion lautet dann:

$$H(\{\vec{r}_\alpha\}, \{\vec{v}_\alpha\}) = \sum_{\alpha=1}^N \frac{\vec{v}_\alpha^2}{2} + \Phi(\{\vec{r}_\alpha\}) \quad (4.1)$$

$$\Phi(\{\vec{r}_\alpha\}) = \Phi_{ext} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^N \Phi_{\alpha\beta} \quad (4.2)$$

Man definiert den 6-dimensionalen Positionsvektor eines Teilchen  $\vec{X}_\alpha = \{\vec{r}_\alpha, \vec{v}_\alpha\}$  im ein-Teilchen Phasenraum. Die Position des Gesamtsystems im  $6N$ -dimensionalen Phasenraum, dem sogenannten  $\Gamma$ -Raum, ist gegeben durch  $\vec{\Gamma} = \{\vec{X}_\alpha\}, \alpha = 1, \dots, N$ . Ein solcher Punkt im  $\Gamma$ -Raum steht dann für einen möglichen Mikrozustand des Systems. Die Zeitreihenentwicklung des Systems im  $\Gamma$ -Raum ist bestimmt durch die Hamilton-Gleichungen.

$$\frac{d\vec{r}_\alpha}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_\alpha} \quad (4.3)$$

$$\frac{d\vec{p}_\alpha}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}_\alpha} \quad (4.4)$$

In der Praxis verfgt man nicht ber die detaillierte Information, um auch nur einen einzigen Mikrozustand des Systems und seine Zeitreihenentwicklung zu beschreiben. Auf der anderen Seite wäre eine solche Lösung auch uninteressant: Viel mehr sucht man nach Information ber makroskopische Eigenschaften des Systems, wie Dichteverteilung und Geschwindigkeitsverteilung, also solche Eigenschaften, die das System im „Mittel“ besitzt. Die Definition dieses „Mittels“ geschieht ber die Betrachtung eines Ensembles von allen Mikrozuständen, die zu den selben makroskopischen Eigenschaften des Systems fhren. Die Mikrozustände eines Ensembles stellen jeweils einen Punkt im  $\Gamma$ -Raum dar. Ein Ensemble ist charakterisiert durch die Verteilung der Punkte seiner Mikrozustände und die makroskopische Zeitentwicklung des Systems ist charakterisiert durch die Zeitentwicklung dieser Verteilung im  $\Gamma$ -Raum. Die Wahrscheinlichkeit, einen  $\Gamma$ -Punkt im  $\Gamma$ -Raum (einen

Mikrozustand) zur Zeit  $t$  in einem bestimmten Phasenraumelement  $d\Gamma = d^6\vec{X}_1 \dots d^6\vec{X}_N$  zu finden, ist dann  $F(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N, t)d\Gamma$ , wobei  $F$  die  $N$ -Teilchenverteilungsfunktion ist. Diese ist so normiert, so dass  $\int F d\Gamma = 1$ .

Für konservative Systeme wird die Zeitentwicklung der  $N$ -Teilchen Verteilungsfunktion durch eine Kontinuitätsgleichung im  $\Gamma$ -Raum beschrieben, der *Liouville Gleichung*

$$\frac{dF}{dt} \equiv \frac{\partial F}{\partial t} + \frac{d\vec{\Gamma}}{dt} \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{\Gamma}} = 0 \quad (4.5)$$

oder

$$\frac{\partial F}{\partial t} = - \sum_{\alpha=1}^N \left( \vec{v}_\alpha \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{r}_\alpha} + \frac{d\vec{p}_\alpha}{dt} \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{p}_\alpha} \right) = -\{H, F\} \quad (4.6)$$

mit der Definition der Poisson-Klammern aus der Mechanik. Für nicht-konservative Systeme lautet die Liouville Gleichung:

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{d\vec{\Gamma}}{dt} \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{\Gamma}} = -D < 0 \quad (4.7)$$

Für konservative Systeme ist also der Fluß von  $\Gamma$ -Punkten durch den  $\Gamma$ -Raum inkompressibel:

$$\nabla_{\vec{\Gamma}} \cdot \dot{\vec{\Gamma}} = \frac{\partial \dot{x}_\nu}{\partial x_\nu} + \frac{\partial \dot{p}_\nu}{\partial p_\nu} = \frac{\partial^2 H}{\partial x_\nu \partial p_\nu} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_\nu \partial x_\nu} = 0 \quad , \quad (4.8)$$

und damit lautet die Kontinuitätsgleichung für die WK-Dichte  $F(\vec{\Gamma})$  im Phasenraum

$$\boxed{\frac{\partial F}{\partial t} + \nabla_{\vec{\Gamma}} \cdot \left\{ \dot{\vec{\Gamma}} F(\vec{\Gamma}) \right\}} = \frac{dF}{dt} = 0 \quad (4.9)$$

Dies ist die Aussage von der Konstanz des Phasenraumvolumens  $\vec{\Gamma}$  welches dem dynamischen Vielteilchen-System zur Verfügung steht — das ist der Inhalt des berühmten Liouville-Theorems<sup>1</sup>. Im Folgenden werden wir von Systemen ausgehen, die aus identischen Teilchen der Masse  $m$  bestehen sollen, womit man in Anlehnung an *Boltzmann* zu den Geschwindigkeiten als unabhängige Variablen übergehen kann:  $\vec{p}_\alpha = m \vec{v}_\alpha$ .

## 4.1.2 Reduzierte Verteilungsfunktionen und die BBGKY-Hierarchie

Man definiert nun die reduzierten Verteilungsfunktionen für ein, zwei etc. Teilchen durch Projektion (Ausintegrieren) auf niedrigere Dimensionen, wie folgt:

$$f^{(1)}(\vec{X}_1, t) = \int F(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N, t) d^6\vec{X}_2 \dots d^6\vec{X}_N \quad (4.10)$$

$$f^{(2)}(\vec{X}_1, \vec{X}_2, t) = \int F(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N, t) d^6\vec{X}_3 \dots d^6\vec{X}_N \quad (4.11)$$

⋮

$$f^{(m-1)}(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_{m-1}, t) = \int F(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N, t) d^6\vec{X}_m \dots d^6\vec{X}_N \quad (4.12)$$

⋮

<sup>1</sup>Diese Gleichung wurde zum erstenmal von Gibbs (1884) abgeleitet, zwei Jahre nach Liouvilles Tod. Eigentlich sollte sie also eher nach Gibbs benannt werden.

Hier haben wir mit  $d^6 \vec{X}_\alpha = d^3 \vec{r}_\alpha d^3 \vec{v}_\alpha$ , also 1 Teilchen sei durch den Zustandsvariablenvektor  $\vec{X}_\alpha = (\vec{r}_\alpha, \vec{v}_\alpha)$  (oft auch als  $\mu$  Raum bezeichnet) charakterisiert.

Man kann eine Sequenz von Gleichungen angeben, deren Lösung der Lösung der Liouville Gleichung äquivalent ist, wobei die Zeitentwicklung einer reduzierten Verteilung der Ordnung  $n$  durch die reduzierte Verteilung der Ordnung  $n + 1$  ausgedrückt wird. Diese Sequenz ist die sogenannte *BBGKY-Hierarchie*, benannt nach N.N. Bogoliubov, M. Born, H.S. Green, J.G. Kirkwood und J. Yvon, die diese Darstellung alle unabhängig voneinander zwischen 1935 und 1946 entwickelten.

Zunächst geben wir eine Herleitung der ersten Gleichung in der Hierarchie an, der Gleichung für die Zeitentwicklung der *Ein-Teilchen Verteilungsfunktion*, die uns in der kinetischen Theorie hauptsächlich beschäftigen wird.

Die Integration der Liouville Gleichung (4.6) über  $d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N$  ergibt:

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} = - \int \sum_{\alpha=1}^N \vec{v}_\alpha \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{r}_\alpha} d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N - \int \sum_{\alpha=1}^N \frac{d\vec{v}_\alpha}{dt} \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{v}_\alpha} d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N \quad (4.13)$$

$$\equiv I + II \quad (4.14)$$

Im ersten Integral spalten wir die Summe wie folgt auf:

$$\begin{aligned} I &= -\vec{v}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \int F d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N - \int \sum_{\alpha=2}^N \vec{v}_\alpha \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{r}_\alpha} d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N \\ &= -\vec{v}_1 \cdot \nabla_1 f^{(1)}(\vec{X}_1) - \int \sum_{\alpha=2}^N \vec{v}_\alpha \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{r}_\alpha} d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N \end{aligned} \quad (4.15)$$

wobei partielle Integration des zweiten Terms ergibt:

$$\sum_{\alpha=2}^N \left\{ \int \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} \cdot [\vec{v}_\alpha F] d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N - \int F \frac{\partial \vec{v}_\alpha}{\partial \vec{r}_\alpha} d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N \right\} \quad (4.16)$$

Der erste Ausdruck enthält nur Summanden, die nach Integration über  $\vec{r}_\alpha$  proportional zu einem Randterm sind (Gauß Integralsatz), d.h., er ist Null unter der Bedingung, dass  $F$  im Unendlichen  $|\vec{r}_\alpha| \rightarrow \infty$  verschwindet, was als Voraussetzung angenommen werden soll. Der zweite Ausdruck ist Null, weil Geschwindigkeit und Ort unabhängige Koordinaten sind.

Betrachtet man das zweite Integral:

$$\begin{aligned} II &= - \int \frac{d\vec{v}_1}{dt} \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{v}_1} d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N - \sum_{\alpha=2}^N \int \frac{d\vec{v}_\alpha}{dt} \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{v}_\alpha} d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N \\ &= - \frac{d\vec{v}_1}{dt} \cdot \nabla_{\vec{v}_1} f^{(1)} - \sum_{\alpha=2}^N \int \frac{d\vec{v}_\alpha}{dt} \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{v}_\alpha} d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N \end{aligned} \quad (4.17)$$

Partielle Integration des letzten Terms in Gl. (4.17) ergibt:

$$\sum_{\alpha=2}^N \left( \int \frac{\partial}{\partial \vec{v}_\alpha} \cdot \left[ \frac{d\vec{v}_\alpha}{dt} F \right] d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N - \int \left[ \frac{\partial}{\partial \vec{v}_\alpha} \cdot \frac{d\vec{v}_\alpha}{dt} \right] F d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N \right) \quad (4.18)$$

Der erste Term liefert nach Integration über  $\vec{v}_\alpha$  wieder nur Randterme und verschwindet deshalb für Verteilungsfunktionen  $F$ , die im Unendlichen verschwinden; der zweite ist gleich Null, für konservative Kräfte, die nicht von den Teilchengeschwindigkeiten abhängen also wegunabhängig sind, was wir im Folgenden voraussetzen.

Es bleibt für die Zeitentwicklung der ein-Teilchen Verteilungsfunktion also:

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \vec{v}_1 \cdot \nabla_1 f^{(1)} - \frac{1}{m} \nabla_1 \Phi_{ext} \cdot \nabla_{\vec{v}_1} f^{(1)} = \frac{1}{m} \sum_{\beta=2}^N \int \nabla_1 \Phi_{1\beta} \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{v}_1} d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N \quad (4.19)$$

Dabei haben wir oben für die Impulsänderung  $\dot{\vec{v}}_1$  Potentiale  $\Phi$  eingeführt, die sich in externe und Wechselwirkungskräfte aufteilen lassen:

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{v}_\alpha}{dt} &= -\frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} \Phi(\{\vec{r}_\alpha\}) = -\frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} (\Phi_{ext} + \frac{1}{2} \sum_{\beta,\gamma=1}^N \Phi_{\beta\gamma}) \\ &= -\frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} \Phi_{ext}(\vec{r}_\alpha) - \frac{1}{m} \sum_{\substack{\alpha \neq \beta \\ \beta=1}}^N \left( \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} \Phi_{\alpha\beta} \right) \end{aligned} \quad (4.20)$$

Dabei hängt  $\Phi_{ext}$  in uns interessierenden Fällen nur vom Ort des  $\alpha$  ten Teilchens  $\vec{r}_\alpha$  ab und die zwei-Teilchen Potentiale  $\Phi_{\alpha\beta}$  von  $\vec{r}_\alpha$  und jeweils dem Ort eines der verbleibenden Teilchen  $\vec{r}_\beta, \beta = 2, \dots, N$ . Daher kann man das Integral in Gleichung (4.19) umformen zu

$$\begin{aligned} \frac{1}{m} \sum_{\beta=2}^N \int \nabla_1 \Phi_{1\beta} \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{v}_1} d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N &= \frac{N-1}{m} \int \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \vec{r}_1} \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{v}_1} d^6 \vec{X}_2 \dots d^6 \vec{X}_N \\ &= \frac{N-1}{m} \int \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \vec{r}_1} \cdot \frac{\partial f^{(2)}}{\partial \vec{v}_1} d^6 \vec{X}_2 \quad . \end{aligned} \quad (4.21)$$

Hier wurde Symmetrie von  $F$  bezglich der  $\vec{X}_i$  vorausgesetzt, so dass durch Variablentrafo  $(N-1)$  gleiche Terme statt der Summe entstehen – natürlich nur, wenn die Teilchen identisch sind. Mit den Definitionen für die reduzierten Verteilungsfunktionen ergibt sich dann:

$$\boxed{\frac{\partial f^{(1)}(\vec{X}_1, t)}{\partial t} = -\vec{v}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} f^{(1)} + \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \Phi_{ext}(\vec{r}_1) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}_1} f^{(1)} + \frac{N-1}{m} \int \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \vec{r}_1} \cdot \frac{\partial f^{(2)}}{\partial \vec{v}_1} d^6 \vec{X}_2} \quad (4.22)$$

Dies ist die Gleichung für die Zeitentwicklung von  $f^{(1)}$ , ausgedrückt durch  $f^{(2)}$ , die erste Gleichung in der BBGKY-Hierarchie.

Eine entscheidende Vereinfachung gelingt, indem man das Wechselwirkungspotenzial  $\Phi_{12}$  in einen Gravitations- & Kollisionsanteil zerlegt  $\Phi_{12} = \Phi_{12}^{(grav)} + \Phi_{12}^{(coll)}$ , womit die Selbstgravitation definiert werden kann:

$$\Phi_D(\vec{r}) = \int d^3 \vec{r}_2 n(\vec{r}_2) \Phi_{12}^{(grav)} = -G \int d^3 \vec{r}_2 \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (4.23)$$

Die Gravitation zwischen einem Teilchenpaar ist simpel  $\Phi_{12}^{(grav)} = -G m_1 m_2 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{-1}$ , mit der Gravitationskonstante  $G$ .

Die Selbstgravitation  $\Phi_D$  zählt zu den äußeren Kräften  $\Phi = \Phi_{ext} + \Phi_D$  und mit folgender Entwicklung der Zweiteilchenfunktion

$$f^{(2)} = f^{(1)}(\vec{X}_1) f^{(1)}(\vec{X}_2) + g(\vec{X}_1, \vec{X}_2) \quad (4.24)$$



lautet die Evolutionsgleichung (4.22) mit  $N \gg 1$

$$\begin{aligned}
\frac{Df}{Dt} &\approx \frac{N-1}{mN} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \cdot \int d^3 \vec{r}_2 \left\langle n \frac{\partial \Phi_{12}^{(coll)}}{\partial \vec{r}} \right\rangle + \\
&+ \frac{N^2}{m} \int d^6 \vec{X}_2 \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \vec{r}} \cdot \frac{\partial g(\vec{X}, \vec{X}_2, t)}{\partial \vec{v}} \\
&= \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll}^{(local)} + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll}^{(nonlocal)} ; \tag{4.25}
\end{aligned}$$

mit der substantiellen Ableitung

$$\frac{Df}{Dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} - \frac{\partial \Phi}{\partial \vec{r}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} , \tag{4.26}$$

mit den Potenzialen der äußeren Kräfte

$$\Phi(\vec{r}, t) = \Phi_p + \sum_k \Phi_{S_k} + \Phi_D . \tag{4.27}$$

Das totale Gravitationspotenzial ist durch die gesamte Masseverteilung

$$\rho(\vec{r}, t) = M_p \delta[\vec{r} - \vec{R}_p(t)] + \sum_k M_{S_k} \delta[\vec{r} - \vec{R}_{S_k}(t)] + \rho_D(\vec{r}, t) . \tag{4.28}$$

über die Poissongleichung

$$\Delta \Phi(\vec{r}, t) = 4\pi G \rho \tag{4.29}$$

bestimmt. Die Green Lösung ist von der Form (4.23) wobei man  $\Phi_D$  durch  $\Phi$  verallgemeinernd ersetzt.

Die Evolutionsgleichung für  $f^{(2)}$  erhält man durch Integration der Liouville Gleichung über  $d^6 \vec{X}_3 \dots d^6 \vec{X}_N$  – ganz analog zu dem, was wir bis jetzt bzgl. der Einteilchenverteilungsfunktion exerzierten. Allgemein erhält man für die Zeitentwicklung von  $f^{(p)}$  durch Integration der Liouville Gleichung über  $d^6 \vec{X}_{p+1} \dots d^6 \vec{X}_N$ . Ähnlich wie bei der Berechnung der Gleichung für  $f^{(1)}$ , kann man auch hier wieder in Summen in (4.6) aufspalten in eine Summe über Variablen, über die nicht integriert wird, und Variablen, über die integriert wird. Der zweite Satz von Termen liefert keinen Beitrag, wie wiederum durch die partielle Integration gezeigt werden kann. Es bleibt als Gleichung für  $f^{(p)}$ :

$$\frac{\partial f^{(p)}}{\partial t} = - \sum_{\alpha=1}^p \vec{v}_\alpha \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} \int F d^6 \vec{X}_{p+1} \dots d^6 \vec{X}_N - \int \sum_{\alpha=1}^p \frac{d\vec{v}_\alpha}{dt} \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{v}_\alpha} d^6 \vec{X}_{p+1} \dots d^6 \vec{X}_N \tag{4.30}$$

Im ersten Term identifiziert man gemäß der Definition der reduzierten Verteilungen die  $p$ -Teilchen Verteilungsfunktion  $f^{(p)}$ . Im zweiten Term setzt man die Gleichung (4.20) für die zeitliche Änderung der Geschwindigkeiten ein und erhält damit:

$$\frac{\partial f^{(p)}}{\partial t} = - \sum_{\alpha=1}^p \vec{v}_\alpha \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} f^{(p)} + \frac{1}{m} \sum_{\alpha=1}^p \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} \Phi_{ext}(\vec{r}_\alpha) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}_\alpha} f^{(p)} + III \tag{4.31}$$

$$III = \frac{1}{m} \int \sum_{\alpha=1}^p \sum_{\substack{\alpha \neq \beta \\ \beta=1}}^N \left( \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} \Phi_{\alpha\beta} \right) \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{v}_\alpha} d^6 \vec{X}_{p+1} \dots d^6 \vec{X}_N \quad (4.32)$$

Im Term  $III$  wird nun die Summe über die  $\beta$  wir folgt aufgespalten.

$$III \cdot m = \sum_{\alpha=1}^p \sum_{\substack{\alpha \neq \beta \\ \beta=1}}^p \left( \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} \Phi_{\alpha\beta} \right) \cdot \frac{\partial f^{(p)}}{\partial \vec{v}_\alpha} + IV \quad (4.33)$$

$$IV = \int \sum_{\beta=p+1}^N \sum_{\alpha=1}^p \left( \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} \Phi_{\alpha\beta} \right) \cdot \frac{\partial F}{\partial \vec{v}_\alpha} d^6 \vec{X}_{p+1} \dots d^6 \vec{X}_N \quad (4.34)$$

Term  $IV$  läßt sich weiter vereinfachen zu

$$IV = \frac{N-p}{m} \int \sum_{\alpha=1}^p \frac{\partial \Phi_{\alpha,p+1}}{\partial \vec{r}_\alpha} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}_\alpha} f^{(p+1)} d^6 \vec{X}_{p+1} \quad (4.35)$$

denn die Summe ber  $\beta$  liefert  $N-p$  identische Integrale. Dies kann man sich durch Betrachtung des Summanden  $\beta = p+2$  im ursprnglichen Ausdruck für  $IV$  klar machen.

$$\begin{aligned} & \int \sum_{\alpha=1}^p \left( \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} \Phi_{\alpha,p+2}(|\vec{r}_\alpha - \vec{r}_{p+2}|) \right) \cdot \left( \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} F(\vec{X}_{p+1}, \vec{X}_{p+2}, \dots, \vec{X}_N) \right) d^6 \vec{X}_{p+1} d^6 \vec{X}_{p+2} \dots d^6 \vec{X}_N \\ &= \int \sum_{\alpha=1}^p \left( \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} \Phi_{\alpha,p+1}(|\vec{r}_\alpha - \vec{r}_{p+1}|) \right) \cdot \left( \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} F(\vec{X}_{p+2}, \vec{X}_{p+1}, \dots, \vec{X}_N) \right) d^6 \vec{X}_{p+2} d^6 \vec{X}_{p+1} \dots d^6 \vec{X}_N \\ &= \int \sum_{\alpha=1}^p \left( \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} \Phi_{\alpha,p+1}(|\vec{r}_\alpha - \vec{r}_{p+1}|) \right) \cdot \left( \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} F(\vec{X}_{p+1}, \vec{X}_{p+2}, \dots, \vec{X}_N) \right) d^6 \vec{X}_{p+1} d^6 \vec{X}_{p+2} \dots d^6 \vec{X}_N \end{aligned}$$

Wobei bei der ersten Umformung einfach nur Teilchen  $p+1$  in Teilchen  $p+2$  umbenannt wurde und umgekehrt. Die zweite Umformung folgt aus der angenommenen Symmetrie der Verteilungsfunktion  $F$ . Auf dieselbe Art und Weise kann man nun für jeden Summanden der Summe ber  $\beta$  im ursprnglichen Ausdruck für  $IV$  verfahren. Dann hängen sämtliche Gradienten des Paarpotentials nur noch von  $\vec{r}_\alpha$  (wobei  $\alpha < p+1$ ) und  $\vec{r}_{p+1}$  ab. Man kann  $IV$  schreiben als:

$$IV = \frac{N-p}{m} \int \sum_{\alpha=1}^p \frac{\partial \Phi_{\alpha,p+1}}{\partial \vec{r}_\alpha} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}_\alpha} \left[ \int F d^6 \vec{X}_{p+2} \dots d^6 \vec{X}_N \right] d^6 \vec{X}_{p+1} \quad (4.36)$$

Mit der Definition der  $(p+1)$ -Teilchen Verteilungsfunktion  $f^{(p+1)}$  folgt dann Gleichung (4.35).

Damit ergibt sich für die gesuchte Gleichung für die Zeitentwicklung von  $f^{(p)}$  insgesamt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(p)}(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_p, t)}{\partial t} &= - \sum_{\alpha=1}^p \vec{v}_\alpha \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} f^{(p)} + \frac{1}{m} \sum_{\alpha=1}^p \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} \Phi_{ext}(\vec{r}_\alpha) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}_\alpha} f^{(p)} \\ &+ \frac{1}{m} \sum_{\alpha=1}^p \sum_{\substack{\alpha \neq \beta \\ \beta=1}}^p \left( \frac{\partial}{\partial \vec{r}_\alpha} \Phi_{\alpha\beta} \right) \cdot \frac{\partial f^{(p)}}{\partial \vec{v}_\alpha} \\ &+ \frac{N-p}{m} \int \sum_{\alpha=1}^p \frac{\partial \Phi_{\alpha,p+1}}{\partial \vec{r}_\alpha} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}_\alpha} f^{(p+1)} d^6 \vec{X}_{p+1} \end{aligned} \quad (4.37)$$

Die exakte Lösung dieser Hierarchie von Gleichungen ist nicht im Geringsten einfacher als die Lösung der Liouville Gleichung selbst. Eine wesentliche Vereinfachung ergibt sich nur dann, wenn man eine der reduzierten Verteilungsfunktionen erraten kann, z.B.  $f^{(p)}$ . Dann genügt es, die Gleichungen der Ordnungen  $1 \dots (p-1)$  zu lösen. Man spricht dann von einem „Schließen“ des Gleichungssystems in der Ordnung  $p-1$ .

Wie oben schon angeeutet, kann man die Zweiteilchenverteilungsfunktion in unabhängige und korrelierte Terme zerlegen:

$$f^{(2)}(\vec{X}_1, \vec{X}_2, t) = f^{(1)}(\vec{X}_1, t)f^{(1)}(\vec{X}_2, t) + g(\vec{X}_1, \vec{X}_2, t) \quad , \quad (4.38)$$

und kann man aus bestimmten Gründen die Korrelationen  $g$  vernachlässigen, ist die unendliche Hierarchie durchbrochen.

Es bleibt dann „nur“ die Gleichung für die ein-Teilchen Verteilungsfunktion zu lösen. Die Funktion  $g$  ist die zwei-Teilchen Korrelationsfunktion und sie ist symmetrisch in  $\vec{X}_1$  und  $\vec{X}_2$ , wegen der Voraussetzung dieser Symmetrie in  $F$ . Sie ist ein Maß für die *Änderung* der Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen bei  $\vec{X}_1$  zu finden durch das Vorhandensein eines Teilchens bei  $\vec{X}_2$ . Wir werden dieser *Paarkorrelation* bei der Behandlung der **Chapman-Enskog** Theorie genauer behandeln! Im nächsten Abschnitt (Boltzmann-Theorie) vernachlässigen wir diese höheren Korrelationen!

Man geht nun über zu einer ein-Teilchen Verteilungsfunktion  $f$ , die – *Boltzmann* folgend – anstatt auf 1 auf die Teilchenzahl  $N$  normiert ist, d.h.,  $f \equiv N f^{(1)}$ . Dann lautet der Term in der ersten Gleichung der Hierarchie der die zwei-Teilchen Korrelationsfunktion, hervorgerufen durch physische Kollisionen  $\Phi_{12}^{coll}$ , enthält:

$$\begin{aligned} & \frac{N-1}{m} \int \frac{\partial \Phi_{12}^{coll}}{\partial \vec{r}_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}_1} \left( \frac{f(\vec{X}_1, t)f(\vec{X}_2, t)}{N^2} + g(\vec{X}_1, \vec{X}_2, t) \right) d^6 X_2 \\ &= \frac{(N-1)}{N^2 m} \frac{\partial f(\vec{X}_1, t)}{\partial \vec{v}_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} \int \Phi_{12}^{coll} f(\vec{X}_2, t) d^6 X_2 \\ &+ \frac{N-1}{m} \int \frac{\partial \Phi_{12}^{coll}}{\partial \vec{r}_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}_1} g(\vec{X}_1, \vec{X}_2, t) d^6 X_2 \end{aligned} \quad (4.39)$$

Für den Spezialfall  $g \equiv 0$  ergibt sich daraus, wenn man zusätzlich  $(N-1)/N \approx 1$  nähert, die *Evolutionsgleichung* für die Einteilchenverteilung  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ :

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla f - \frac{1}{m} \nabla \Phi_{ext} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}} f = \frac{1}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \int \Phi_{12}^{coll} (|\vec{r} - \vec{r}_2|) f(\vec{r}_2, \vec{v}_2, t) d^3 x_2 d^3 v_2} \quad (4.40)$$

Die linke Seite der Gleichung beschreibt die totale zeitliche Änderung der Verteilungsfunktion unter dem Einfluss äußerer Kräfte. Die rechte Seite beschreibt die zusätzliche zeitliche Änderung von  $f$  durch Kollisionen mit dem Teilchen gekennzeichnet mit dem Index 2 – der Kürze halber haben wir den Index des Teilchens welches wir betrachten, einfach weggelassen. Im Folgenden werden wir, da dieser Term quasi eine Mittelung über alle Kollisionspartner (Wechselwirkungspartner) darstellt, die rechte Seite der Evolutionsgleichung als

$$\frac{Df(\vec{v}, \vec{r}, t)}{Dt} = \left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle_{coll} \quad (4.41)$$

schreiben.

## 4.2 Allgemeines kinetisches Konzept

Obgleich unser Ziel zunächst die *Boltzmann-* bzw. die *Chapman-Enskog* Theorie der Beschreibung eines Ensembles  $N$  identischer Teilchen ist, wollen wir einen recht allgemeinen Ansatz gleich von Beginn an favorisieren, der die Änderung der Teilchengrößen/-massen  $m$  impliziert

Grundidee dieser Verallgemeinerung ist die Tatsache, dass eine physischer Kontakt zwischen *zwei* Teilchen *drei* verschiedene Resultate zeitigen kann:

- i) *Koagulation*;
- ii) *Restitution*;
- iii) *Fragmentation!*

Bei ersterem werde aus den zwei Ausgangsteilchen eines; beim zweiten bleibt die Teilchenzahl erhalten, aber Impulse und Energien werden umgeordnet; im dritten Fall entstehen aus den beiden Teilchen eine Vielzahl kleinerer Bruchstücke. Es sei erwähnt, dass attraktive Oberflächenkräfte vonnöten sind, um den ersten und den letzten Fall zu ermöglichen – z. B. Adhäsion zwischen den Teilchen.

In allen diesen Fällen stellen die kinetischen Gleichungen eine *Stoßzahlbilanz* dar – der nach *Boltzmann* benannte berühmte **Stoßzahlansatz**

$$\left\langle \frac{\partial f(\vec{\mu}, t)}{\partial t} \right\rangle_{coll} = \frac{1}{\delta^7 \vec{\mu} \delta t} \sum_{i=1}^3 N_{G_i} - N_{L_i} = \sum_{i=1}^3 \mathcal{G}_i - \mathcal{L}_i, \quad (4.42)$$

wobei der Index  $i$  zu den Ergebnissen der Kollision (*i* - *iii*) korrespondiert (siehe Spahn et al. 2004, *EPL*). Die  $N_{G_i}$  und  $N_{L_i}$  sind schlicht die Zahlen der Teilchen die zur Zeit  $t$  pro Zeiteinheit durch den Stoß in das Einteilchen-Phasenraumelement  $\delta^7 \vec{\mu} = \delta m \delta^3 \vec{r} \delta^3 \vec{v}$  hinein bzw. aus selbigem heraus gestreut werden, die dann zu den Zuwachs- und Verlustraten  $\mathcal{G}_i$  und  $\mathcal{L}_i$  führen. Man beachte, dass hier auch die Masse  $m$  als Phasenraumvariable erscheint – deshalb die Neubezeichnung  $\vec{\mu}$  statt des oben verwendeten Zustandsvektors  $\vec{X}$ !

Die Zuwachs- und Verlustraten sind für alle drei Ausgänge der Kollision i) - iii) von folgender Gestalt:

$$\mathcal{G} = \int_{\mathcal{D}_1} d^7 \vec{\mu}_1 \int_{\mathcal{D}} d^7 \vec{\mu}_2 \mathcal{W}^{(\mathcal{G})}(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2, \vec{\mu}) f(\vec{\mu}_1) f(\vec{\mu}_2) \quad (4.43)$$

$$\mathcal{L} = \int_{\mathcal{D}_1} d^7 \vec{\mu}_1 \int_{\mathcal{D}} d^7 \vec{\mu}_2 \mathcal{W}^{(\mathcal{L})}(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2, \vec{\mu}) f(\vec{\mu}_1) f(\vec{\mu}_2), \quad (4.44)$$

In beide Gleichungen geht schon die Annahme des *molekularen Chaos* ein, die die Gl. (4.24) auf unabhängige Kollisionspartner reduziert:  $f^{(2)}(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2) = f(\vec{\mu}_1) f(\vec{\mu}_2)$ . Eine weitere notwendige Annahme für die Anwendbarkeit kinetischer Gleichungen ist die der *verdünnten Gase* – oder m.a.W. in Skalen ausgedrückt: die *mittlere freie Weglänge*  $\lambda$  ist sehr viel größer als die *Längeskale der binären WW*. Diese Bedingung kann auch über Zeitskalen formuliert werden: die Dauer der *binären WW* ist vernachlässigbar kurz verglichen mit der *Flugdauer zwischen zwei Stößen*  $\Rightarrow$  **in der Kinetik wird die Stoßdauer vernachlässigt!**

Die Kerne der Integralgleichungen (4.43) - (4.44) faktorisieren dann

$$\mathcal{W}^{(\mathcal{G}/\mathcal{L})} = \sigma_{cross} v_{imp} \mathcal{F} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \mathcal{P}(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2; \vec{\mu}) \quad (4.45)$$

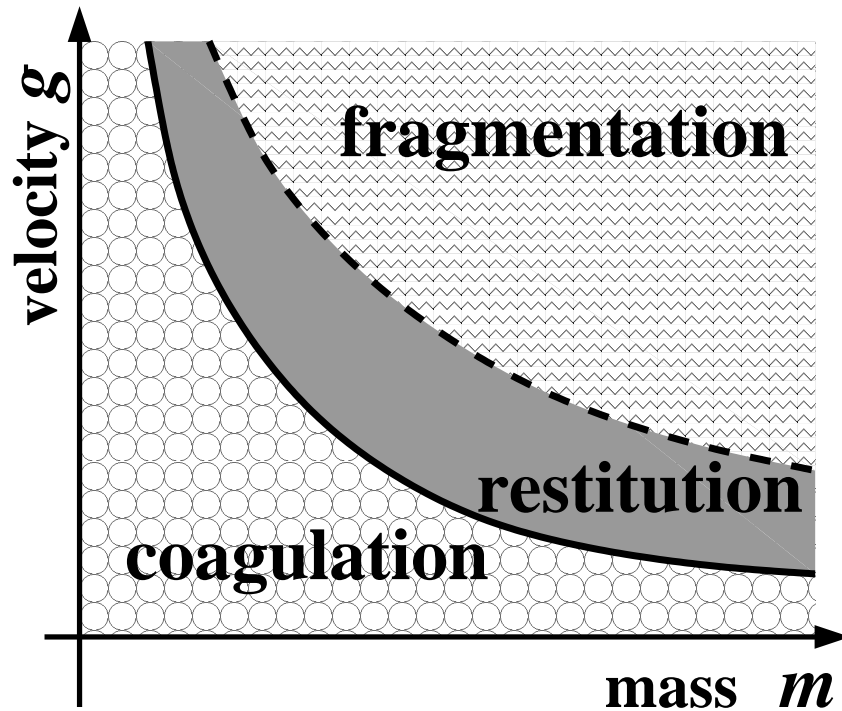


Abbildung 4.1: Phasen der verschiedenen Kollisionsresultate im Massen-Impuls Raum.

in den Wirkungsquerschnitt (! Annahme sphärischer harter Kugeln !)

$$\sigma_{cross}(m_1, m_2) = \pi \left\{ \frac{3}{4\pi\rho_p} \right\}^{2/3} \left[ m_1^{1/3} + m_2^{1/3} \right]^2 \propto (R_1 + R_2)^2, \quad (4.46)$$

die Impaktgeschwindigkeit – oder auch den Projektilstrom  $\propto n v_{imp}$  mit

$$v_{imp} = |\vec{g}| = |\vec{v}_2 - \vec{v}_1|, \quad (4.47)$$

den Safronov-Faktor (bei Wirkung der langreichweitigen Gravitation)

$$\mathcal{F} = 1 + \frac{v_{esc}^2}{\vec{g}^2} \quad (4.48)$$

die Übergangswahrscheinlichkeit  $\mathcal{P}(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2; \vec{\mu})$  enthalten. Die Delta Funktion  $\delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$  sichert, dass der Stoß am Ort beider Stoßpartner stattfindet (Vernachlässigung der räumlichen Ausdehnung beider Teilchen). In diesem Abschnitt werden wir mit Großbuchstaben  $\vec{\mu} = (M, \vec{V}, \vec{R})$  die betrachteten Phasenraumvariablen bezeichnen — also, das interessierende Volumen im Ortsraum ist:  $d^3\vec{R}$ ; im Geschwindigkeitsraum:  $d^3\vec{V}$  und wir betrachten den Massebereich  $(M, M + dM)$ . Damit kann man die Übergangswahrscheinlichkeiten  $\mathcal{P}$  für alle Fälle benennen:

*i.a)* **Koagulation – Zuwachs:** aus den Teilchen  $\vec{\mu}_1$  und  $\vec{\mu}_2$  entsteht am Ort  $\vec{r}_1 = \vec{r}_2 = \vec{R}$  ein Teilchen der Masse  $M = m_1 + m_2$  mit der Schwerpunktgeschwindigkeit  $\vec{v}_c = (\vec{p}_1 + \vec{p}_2)/M$ , so dass man für den Kern schreiben kann

$$\mathcal{P}(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2, \vec{\mu}) = \delta(\vec{R} - \vec{r}_1) \delta(M - (m_1 + m_2)) \delta(\vec{V} - \vec{v}_c); \quad (4.49)$$

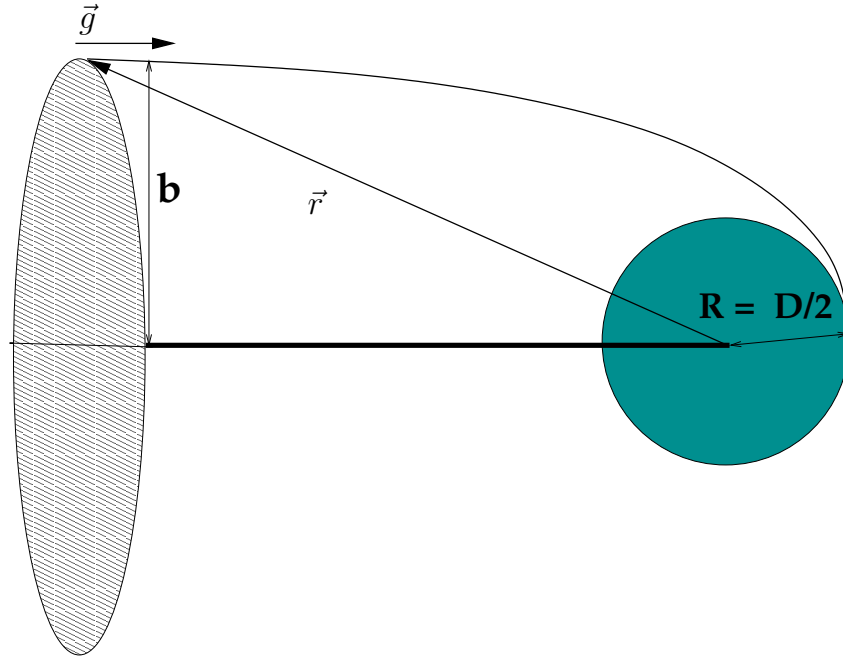


Abbildung 4.2: Zum Safronov-Faktor im Falle gravitativer (Coulomb) Wechselwirkungen zwischen den Teilchen des Ensembles, der in Form von Gl. (4.48) vom Zweikörperproblem stammt. Die schraffierte Fläche benennt den gegenüber  $\propto D^2$  vergrößerten Wirkungsquerschnitt, hervorgerufen durch die attraktive WW.

*i.b)* **Koagulation/Fragmentation – Verlust:** hat eines der beiden Stoßpartner schon die Argumente  $\vec{\mu}$  – so lautet der Integralkern

$$\mathcal{P}(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2, \vec{\mu}) = \delta(\vec{R} - \vec{r}_1) \delta(M - m_1) \delta(\vec{V} - \vec{v}_1) ; \quad (4.50)$$

*i.b)* **Fragmentation – Zuwachs:** beide Ausgangsteilchen produzieren eine neue Massen-Geschwindigkeitsverteilung  $p(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2, \vec{\mu}) \Rightarrow$  z.B. sehr viele Bruchstücke mit bestimmter Verteilung, für die zusätzliche Informationen (Fragmentverteilungen, Fragmentanzahl etc.) benötigt werden – es lautet dann der Integralkern:

$$\mathcal{P}(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2, \vec{\mu}) = \delta(\vec{R} - \vec{r}_1) p(\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2, \vec{\mu}) . \quad (4.51)$$

Die **Restitution** haben wir bewußt ausgeklammert, da diese im nächsten Abschnitt ausführlicher behandelt wird.

#### 4.2.1 Restitution – Die Boltzmann-Gleichung

Zur Ableitung der Boltzmann-Gleichung werden zwei grundlegende Annahmen an das betrachtete System gestellt, auf der die gesamte *Boltzmann-Theorie/Kinetik* basiert:

- *verdünnte Medien:* Aufgrund der geringen Teilchendichte werden nur binäre Stöße behandelt und eine Aufspaltung der zeitlichen Änderung der Verteilungsfunktion in die im folgenden erklärten Zuwachs- (*gain*) und Verlustterme (*loss*) ist möglich. ( $nD^3 \ll 1$  mit  $n = \int d^3v f(\vec{v})$ ).

- *molekulares Chaos*: Die Verteilungsfunktionen sind untereinander bis auf den Fall des direkten binären Stoßes unkorreliert, was den Separationsansatz mit  $f^{(2)}(\vec{v}, \vec{v}_1) \approx f(\vec{v})f_1(\vec{v}_1)$  rechtfertigt.

Im Folgenden bezeichnen gestrichene Parameter die jeweilige Größe nach dem Stoß und zur Verringerung des Schreibaufwandes wählen wir folgende Notation:  $f' = f(\vec{v}')$ ,  $f'_1 = f(\vec{v}'_1)$  etc.

Der Phasenraum wird in den folgenden Betrachtungen auf das für die Wechselwirkung relevante Volumenelement  $\delta^6\vec{\mu} = \delta^3\vec{r}\delta^3\vec{v}$  reduziert. Innerhalb dieses Volumens befinden sich  $dN = f\delta^6\vec{\mu}$  Teilchen. Bei einer Fixierung des Ortes  $\vec{r}$  (Integration über den Ort in Gln. (4.43)-(4.44)) lassen sich die Teilchen wieder wie oben in zwei Gruppen unterteilen (**Stoßzahlansatz**):

- Teilchen, deren Geschwindigkeit nach dem Stoß innerhalb des betrachteten Intervalls  $(\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v})$  liegt.  
→ **Zuwachsterm**
- Teilchen, deren Geschwindigkeit nach dem Stoß ausserhalb des Intervalls liegt.  
→ **Verlustterm**.

Die einzelnen Terme können mit den Verteilungsfunktionen  $f$  und  $f'$  wie folgt formuliert werden:

$$\frac{G}{\delta^6\mu\delta t} = \int d^3\vec{v}_1 \int d^3\vec{v}' \int d^3\vec{v}'_1 \mathcal{W}' f' f'_1 \quad (4.52)$$

$$\frac{L}{\delta^6\mu\delta t} = \int d^3\vec{v}_1 \int d^3\vec{v}'_1 \int d^3\vec{v}' \mathcal{W} f f_1, \quad (4.53)$$

wobei hier der Verlustterm mit dem gesuchten Argument  $f(\vec{v})f(\vec{v}_1)$  behaftet ist, womit klar wird, dass nach dem Stoß eine andere Geschwindigkeit  $\vec{v} \rightarrow \vec{v}'$  angenommen wird und damit das Teilchen aus dem gesuchten Intervall austritt.

Wie wir in Bälde sehen werden, kann man die obigen Ausdrücke als Produkt des **Projektilstroms**,  $\mathcal{W}f d\vec{v}$ , mit der **Targetdichte**,  $f_1 d\vec{v}_1$ , verstehen. Zudem bezeichnet  $\mathcal{W} = \mathcal{W}(\vec{v}, \vec{v}_1; \vec{v}', \vec{v}'_1)$  die (bedingte) Wahrscheinlichkeit des Übergangs von Teilchen mit ursprünglich den Geschwindigkeiten  $\vec{v}, \vec{v}_1$  nach  $\vec{v}', \vec{v}'_1$ , die durch Streuquerschnitte näher spezifiziert werden kann. Die Annahme, dass die betrachteten Kräfte konservativ sind, erlauben die Zeitumkehr, Teilchenvertauschung und der Kombination beider.  $\mathcal{W}$  ist damit symmetrisch.

$$\mathcal{W}(\vec{v}, \vec{v}_1; \vec{v}', \vec{v}'_1) = \mathcal{W}(\vec{v}', \vec{v}'_1; \vec{v}, \vec{v}_1) = \mathcal{W}(\vec{v}_1, \vec{v}; \vec{v}'_1, \vec{v}') = \mathcal{W}(\vec{v}'_1, \vec{v}'; \vec{v}_1, \vec{v}) \quad (4.54)$$

Die Abbildung 4.3 skizziert diesen Sachverhalt: im konservativen (Hamilton) bzw. im quantenmechanischen Fall kann man immer einen inversen Stoß finden, bei dem die Relativgeschwindigkeit  $\vec{g}'$  nach dem Stoß in  $\vec{g}$  übergeht (ACHTUNG: die Minuszeichen in der Abb. sind nicht geschickt gewählt). Das Stoßintegral lautet dann unter Beachtung der Relation (4.54):

$$\boxed{\frac{Df}{Dt} = \left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle_{coll} = \int d\vec{v}_1 \int d\vec{v}' \int d\vec{v}'_1 \mathcal{W} (f' f'_1 - f f_1)} \quad (4.55)$$

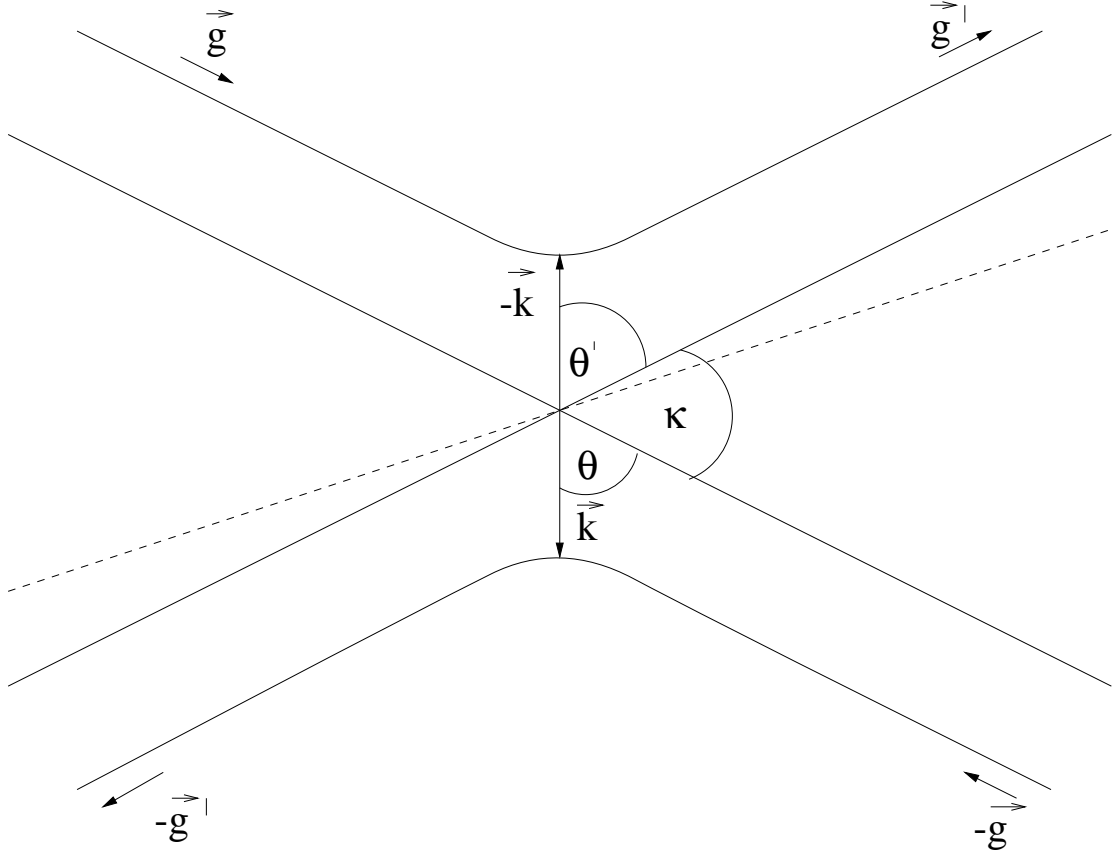


Abbildung 4.3: Stoß und sein inverses Pendant. Es ergibt sich ein völlig symmetrisches Bild, vorausgesetzt man betrachtet konservative - oder Quantensysteme.

Dieser allgemeine Ausdruck kann mit Bezug auf die Physik der binären WW umgeschrieben werden. Dazu transformiere man die Geschwindigkeiten zu den Relativgeschwindigkeiten  $\vec{g} = \vec{v}_1 - \vec{v}$  und der Schwerpunktbewegung  $\vec{v}_m = (\sum m_i)^{-1}(\sum \vec{v}_i m_i)$ , womit man erhält

$$d^3 \vec{v}'_1 d^3 \vec{v}' = \left| \frac{\partial(\vec{v}'_1, \vec{v}')}{\partial(\vec{v}_m, \vec{g})} \right| d^3 \vec{v}_m d^3 \vec{g} = |J| d^3 \vec{v}_m d^3 \vec{g} , \quad (4.56)$$

wobei die Jacobideterminante auf der rechten Seite eins ist:  $|J| = 1$  (wie in einer **Übung** zu zeigen ist). Formuliert man die Relativbewegung  $d^3 \vec{g}$  noch in Kugelkoordinaten, so ergibt sich  $d^3 \vec{g} = dg g^2 d^2 \vec{\Omega}$ ; mit  $d^2 \vec{\Omega} = \sin \chi d\chi d\varphi$ ; für das Stoßintegral:

$$\frac{Df}{Dt} = \left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle_{coll} = \int d^3 \vec{v}_1 \int d^3 \vec{v}_m \int dg g^2 \int d^2 \vec{\Omega} \mathcal{W}(f' f'_1 - f f_1) \quad (4.57)$$

Nun gilt es, noch einen Ausdruck für  $\mathcal{W}$  zu finden. Dazu sollen Impulserhaltung (Erhaltung der Schwerpunktbewegung) und Energieerhalt gelten, und somit folgt für  $\mathcal{W}$ , wobei die Umkehrsymmetrie des Stoßes  $d^3 \vec{g}' \mathcal{W}' = d^3 \vec{g} \mathcal{W}$  hier wieder gilt (siehe Abb. 4.3):

$$\mathcal{W}(\vec{v}, \vec{v}_1; \vec{v}', \vec{v}'_1) = Y \delta(\vec{v}_m - \vec{v}'_m) \delta\left(\frac{\vec{g}^2}{2} - \frac{\vec{g}'^2}{2}\right) = \frac{\sigma_{cross}}{|g|} \delta(\vec{v}_m - \vec{v}'_m) \delta\left(\frac{\vec{g}^2}{2} - \frac{\vec{g}'^2}{2}\right) \quad (4.58)$$

und damit

$$\boxed{\frac{Df}{Dt} = \left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle_{coll} = \int d^3 \vec{v}_1 \int d^2 \vec{\Omega} |g| \sigma_{cross}(\vec{g}, \vec{k})(f' f'_1 - f f_1) .} \quad (4.59)$$



Noch ein paar Worte zum Ausdruck  $Y = \sigma_{cross}/|\vec{g}|$ , welches die Übergangswahrschein-

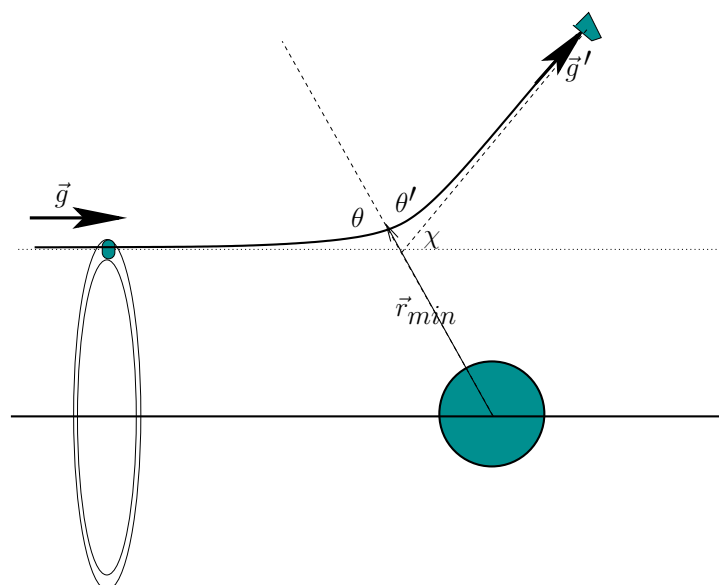


Abbildung 4.4: Zum Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{cross}$ , der das Verhältnis der Teilchenzahlen, die durch das Raumwinkelement bei  $\vec{g}'$  gehen zu der, die die Fläche links bei  $\vec{g}$  durchstoßen, beziffert

lichkeit  $\mathcal{W}(\vec{g}|\vec{g}')$  befreit von den Erhaltungsgesetzen darstellt. Dabei handelt es sich wieder um die Anwendung der simplen Faustformel:

$$\text{Projektilstrom} \times \text{Targetanzahl} \times \text{Wirkungsquerschnitt}$$

## 4.2.2 Wirkungsquerschnitt

Die ersten beiden Faktoren beziffern einfach die Zahl der auf die Streuzentren (*Targets*) anfliegenden Teilchen (*Projektile*). Der letzte **wichtige** Faktor sagt aus, wieviele von den anströmenden Teilchen in das Raumwinkelement  $d^2\vec{\Omega}$  um  $\vec{g}'$  gestreut werden. Der Faktor  $|\vec{g}|^{-1}$  in  $Y$  normiert nur die Zahl der anfliegenden Projektile. Dann ist  $Y$  nichts anderes als das Verhältnis der Zahl der in das Raumwinkelement  $d^2\vec{\Omega}$  gestreuten Teilchen zu derjenigen, die die Eingangsfläche  $b db d\varphi$  vorher passiert haben. Damit lautet die Bilanz aus

$$b(\chi) db d\varphi = \sigma_{cross} \sin \chi d\chi d\varphi$$

womit wir letztlich den Wirkungsquerschnitt gewinnen

$$\boxed{\sigma_{cross}(b, \chi) = \frac{b(\chi)}{\sin \chi} \left| \frac{db}{d\chi} \right| \quad \text{mit } \chi = |\pi - 2\vartheta|} \quad (4.60)$$

Abbildung 4.4 soll diese Herleitung verdeutlichen!

## 4.3 Stoßdynamik

Bei der Behandlung der Stoßdynamik werden anders als bei der Betrachtung idealer Gase Wechselwirkungen zwischen den Teilchen berücksichtigt. Der Einfluß dieser auf die Ver-

teilungsfunktion  $f = f(\vec{r}, \vec{v}, t)$  der Teilchen soll an dieser Stelle beschrieben werden. Es soll hier betont werden, dass die binären WW's der Garant dafür sind, dass sich ein GGW überhaupt einstellen kann – m.a.W. ohne Wechselwirkungen zwischen den Teilchen könnte sich das GGW nicht einstellen, also Energien und Impulse könnten nicht entsprechend ausgetauscht werden.

Die geometrischen Verhältnisse des Stoßes werden mit den Vektoren  $\vec{g}$  und  $\vec{k}$  beschrieben und in den Abbildungen 4.3 - 4.4. Dabei ergibt sich  $\vec{g}$  als die Relativgeschwindigkeit mit  $\vec{g} = \vec{v}_1 - \vec{v}$  und  $\vec{k}$  als Einheitsvektor parallel zur Stoßnormalen mit  $\vec{k} = \frac{\vec{r} - \vec{r}_1}{|\vec{r} - \vec{r}_1|}$ . Diese Verhältnisse sind in der folgenden Skizze dargestellt.

### 4.3.1 Trajektorie beim Stoß

Dieser Abschnitt dient der klassischen Beschreibung eines Stosses wobei wir das Zwei-Körper-Problems (ZKP) betrachten

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = \vec{F}_{ij} \quad \text{mit} \quad \vec{F}_{ij} = -\nabla\Phi_{ij} \quad (4.61)$$

Im Folgenden betrachten wir homogene Kugeln und weiterhin betrachten wir nur binäre WW's. Wir zerlegen in die Bewegung in einen Schwerpunktanteil:

$$\vec{r}_S = \frac{1}{2}(\vec{r}_1 + \vec{r}_2); \quad m_{eff} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (4.62)$$

un die Relativbewegung  $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ . Damit ergeben sich zwei voneinander entkoppelte Bewegungen. Zum einen die geradlinig gleichförmige Schwerpunktsbewegung

$$\ddot{\vec{r}}_S = 0$$

und die Relativbewegung beider Körper

$$m_{eff} \ddot{\vec{r}} = -\nabla\Phi(r) = \vec{F}_{12} \quad , \quad (4.63)$$

die wir als konservativ annehmen, daher  $\vec{F}_{12} = -\nabla\Phi(r)$ . Die Erhaltungsgrößen des ZKP sind Energie  $E$  und Drehimpuls  $\vec{L}$

$$E = \frac{m_{eff}}{2} \dot{\vec{r}}^2 + \Phi(|\vec{r}|) \quad (4.64)$$

$$\vec{L} = m_{eff} \vec{r} \times \dot{\vec{r}} \quad . \quad (4.65)$$

Die Indizes am Potenzial  $\Phi$  sind beim Übergang zu Relativkoordinaten überflüssig und werden in Folge weggelassen. Aufgrund der Symmetrie des Problems ist ein Wechsel des Koordinatensystems (Polarkoord.:  $\vec{r} = r\vec{e}_r$ ,  $\dot{\vec{r}} = \dot{r}\vec{e}_r + r\dot{\vartheta}\vec{e}_\vartheta$ ) vorteilhaft

$$\begin{aligned} E &= \frac{m_{eff}}{2} \left( \dot{r}^2 + r^2 \dot{\vartheta}^2 \right) + \Phi(r) = \\ &= \frac{m_{eff}}{2} \dot{r}^2 + \frac{L^2}{2m_{eff}r^2} + \Phi(r) = \frac{m_{eff}}{2} \dot{r}^2 + \Phi_{eff}(r) \end{aligned} \quad (4.66)$$

$$\vec{L} = m_{eff} r^2 \dot{\vartheta} \vec{e}_z \quad . \quad (4.67)$$

Beide Erhaltungsgrößen werden nun im Unendlichen  $r \rightarrow \infty$  festgelegt, wo wir die Relativgeschwindigkeit mit  $\vec{r}(r \rightarrow \infty) = \vec{g}_0$  bezeichnen. Für  $r \rightarrow \infty$  wird  $\Phi \rightarrow 0$  und

mit dem Impaktparameter  $b = r \sin \vartheta$  (Winkel zwischen  $\vec{g}_0$  und  $\vec{r} \rightarrow \vartheta$ ) erhält man  $|\vec{L}| \propto |\vec{r} \times \vec{g}_0| = b g_0$ , so dass wir schreiben können

$$E = \frac{m_{eff}}{2} \vec{g}_0^2 \quad (4.68)$$

$$|\vec{L}| = m_{eff} b g_0 . \quad (4.69)$$

Um den Zusammenhang  $b(\chi)$  mit Hilfe von  $\chi = \pi - 2\vartheta$  herzustellen, formulieren wir die Trajektorie mit (4.66) und (4.67) um:

$$\dot{r} = - \sqrt{\frac{2}{m_{eff}} \left\{ E - \Phi(r) - \frac{L^2}{2m_{eff}r^2} \right\}} . \quad (4.70)$$

Wir betrachten hier die Phase, in der sich die Teilchen aufeinander zu bewegen und der Radius  $r$  zeitlich fällt – daher das negative Vorzeichen in Gl. (4.70).

Mittels Kettenregel  $\dot{\vartheta} = (d\vartheta/dr) \dot{r} = L/(m_{eff}r^2)$  bzw.

$$d\vartheta = dr \frac{L}{m_{eff} r^2 \dot{r}}$$

gelangt man nach Einsetzen von (4.70) und Integration nach  $r$  zu einem Ausdruck für  $\vartheta$

$$\vartheta = - \int_{\infty}^{r_{min}} \frac{L dr}{m_{eff} r^2 \sqrt{\frac{2}{m_{eff}} \left( E - \Phi(r) - \frac{L^2}{2m_{eff}r^2} \right)}} . \quad (4.71)$$

Mit den Erhaltungsgrößen (4.68) und (4.69) gewinnt man schließlich:

$$\boxed{\vartheta(b) = -b \int_{\infty}^{r_{min}} \frac{dr}{r^2 \sqrt{1 - \left(\frac{b}{r}\right)^2 - \frac{2\Phi(r)}{m_{eff}g_0^2}}} } \quad (4.72)$$

Je nach Anfangsbedingungen sind die Flugbahnen der Teilchen durch die Relativkoordinaten eindeutig bestimmt. Diese Parameter sind der Impaktparameter  $b$ , das Wechselwirkungspotential  $\Phi$ , die anfängliche Relativgeschwindigkeit  $\vec{g}_0$  und die effektive Teilchenmasse  $m_{eff}$ .

Zur Berechnung des Wirkungsquerschnitts (4.60) brauchen  $b(\chi)$ , wobei der gesuchte Winkel mit

$$\chi = \pi - 2\vartheta(b) \quad (4.73)$$

gegeben ist und wir damit den benötigten funktionalen Zusammenhang  $\chi(b)$  bzw.  $b(\chi)$  gewonnen haben.

### 4.3.2 Wirkungsquerschnitt

Der Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  ist ein Flächenmaß, welches beschreibt, wieviele Teilchen  $dN$  eines einfallenden Teilchenstroms  $I$  in einen betrachteten Raumwinkel  $d^2\vec{\Omega}$  pro Zeit gestreut werden

$$dN = I \sigma_{cross} d^2\vec{\Omega} = I b db d\varphi \quad (4.74)$$

Für gewählte Potentiale (siehe Skizze 4.4), oder im Falle harter Kugeln gegebene geometrische Verhältnisse, kann  $\sigma_{cross}$  über Gln. (4.60) bestimmt werden. Für das Beispiel der harten Kugeln mit dem Potenzial

$$\Phi = \begin{cases} \infty & \forall r \leq D \\ 0 & \forall r > D \end{cases} \quad (4.75)$$

und dem Durchmesser  $D$  erhält man

$$\sigma = \frac{D^2}{4} . \quad (4.76)$$

### Zurück zum Stoßintegral:

Das rechte Seite der Gl. (4.59) (im Folgenden *BLG*) läßt sich unter Benutzung der Geometrien (4.74) umformen zu

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle_{coll} &= \int d^3 \vec{v}_1 \int d^2 \vec{\Omega} |g| \sigma_{cross} (f' f'_1 - f f_1) \\ &= \int d^3 \vec{v}_1 \int d\varphi \int db b |g| (f' f'_1 - f f_1) . \end{aligned} \quad (4.77)$$

Eine weitere Form des Stoßintegrals erhält man, indem man statt des Winkels  $\chi$  den Winkel  $\vartheta$  verwendet. Damit wird unter Beachtung der Additionstheoreme für Winkelfunktionen und unter Verwendung des Teilchenverbindungseinheitsvektors  $\vec{k}$  mit  $\vec{g} \cdot \vec{k} = g \cos \vartheta$

$$b |g| d\varphi db = |g| \sigma_{cross} \sin \chi d\chi d\varphi = 4 g \sigma_{cross} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta d\varphi \quad (4.78)$$

$$= 4 \sigma_{cross} (\vec{g} \cdot \vec{k}) d^2 \vec{k} . \quad (4.79)$$

Das Stoßintegral lautet in seiner 3. Gestalt also:

$$\boxed{\left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle_{coll} = 4 \int d^3 \vec{v}_1 \int d^2 \vec{k} \sigma_{cross} (\vec{g} \cdot \vec{k}) \Theta(\vec{g} \cdot \vec{k}) (f' f'_1 - f f_1)} . \quad (4.80)$$

Die *Heavy-Side-Funktion* ( $\Theta(\vec{g} \cdot \vec{k})$ ) berücksichtigt, dass nur Teilchen, die sich aufeinander zu bewegen, auch stossen. Ist  $\vec{g} \cdot \vec{k}$  negativ, bewegen sich die Teilchen voneinander weg und tragen nicht zum Stoß bei.

### 4.3.3 Chapman-Enskog-Faktor

Die bisherigen Betrachtungen der Stoßdynamik bezogen sich bislang auf verdünnte Systeme, bei denen das Teilchenvolumen keine Rolle spielte. Wir wollen im Folgenden diese strikte Einschränkung etwas aufweichen, indem wir der endlichen Ausdehnung der Teilchen Rechnung tragen.

Dazu müssen wir zunächst den Durchmesser  $D$  der Teilchen in den Argumenten des Stoßintegrals berücksichtigen, also, dass z.B. ein Teilchen sich bei  $\vec{r}$ , der Stoßpartner aber bei  $\vec{r} \pm D\vec{k}$  befindet (die beiden Vorzeichen korrespondieren zum Hin- bzw. Rückstoß). Des Weiteren liegen die Kontaktpunkte zwischen den Teilchen jeweils bei  $\vec{r} \pm \vec{k}D/2$  — wir haben jetzt also zwischen der Lage der verschiedenen Teilchen und den Stoßpunkten deutlich unterschieden, wovon bei der Boltzmanntheorie abgesehen wurde.

Noch ein weiterer Aspekt muss Berücksichtigung finden, da ja jetzt die Teilchen Raum für die freie Bewegung der Teilchen „wegnehmen“, was sich in einer Erhöhung der Stoßfrequenz äußert, die über den Enskog-Faktor  $Y_E(n(\vec{r}))$  berücksichtigt wird:

$$\left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle_{coll} = 4 \int d^3 \vec{v}_1 \int_{\vec{g} \cdot \vec{k} \geq 0} d^2 \vec{k} \sigma_{cross}(\vec{g} \cdot \vec{k}) * \left\{ Y_E(\vec{r} + \vec{k}D/2) f'_1(\vec{r} + D\vec{k}) f'(\vec{r}) - Y_E(\vec{r} - \vec{k}D/2) f(\vec{r}) f_1(\vec{r} - D\vec{k}) \right\} \quad (4.81)$$

womit wir die *Chapman-Enskog*-Gleichung erhalten haben. Der Faktor liegt im Bereich  $Y_E \in (1, \infty)$ , je nach Packungsdichte des Systems. Er hängt mit Paarkorrelationsfunktion zusammen.

**Wichtig:** In extrem dichten Systemen, in denen die Stoßdauer sich der Zeit zwischen zwei Stößen nähert, sind alle Annahmen des Stoßzahlenansatzes ungültig, da höhere Korrelationen ins Spiel kommen und die Stoßdauer nicht mehr vernachlässigt werden kann!

### 4.3.4 Inelastische Stöße

Betrachtet man inelastische Stöße, so ist die Energieerhaltung nicht länger gewährleistet und es liegt eine Brechung der Zeitsymmetrie, sprich der Umkehrbarkeit des Stosses, vor. Es gelten für den elementaren Stoßprozess bei gleichen Teilchenmassen folgende Zusammenhänge.

$$(\vec{g} \cdot \vec{k})' = -\epsilon \vec{g} \cdot \vec{k} \quad \text{mit} \quad \epsilon \in [0, 1] \quad (4.82)$$

$$\vec{v}' = \vec{v} - \frac{1+\epsilon}{2} (\vec{g} \cdot \vec{k}) \vec{k} \quad (4.83)$$

Die Koordinatentransformation  $d^3 \vec{v}'_1 d^3 \vec{v}' = \epsilon d^3 \vec{v}_1 d^3 \vec{v}$  mit

$$\begin{aligned} \left| \frac{\partial(\vec{v}'_1, \vec{v}')}{\partial(\vec{v}_1, \vec{v})} \right| &= \left| \frac{\partial(\vec{v}'_1, \vec{v}')}{\partial(\vec{v}'_m, \vec{g}')} \right| \cdot \left| \frac{\partial(\vec{v}'_m, \vec{g}')}{\partial(\vec{v}_m, \vec{g})} \right| \cdot \left| \frac{\partial(\vec{v}_m, \vec{g})}{\partial(\vec{v}_1, \vec{v})} \right| = \\ &= \left| \frac{\partial(\vec{v}'_m, \vec{g}')}{\partial(\vec{v}_m, \vec{g})} \right| = |J| = \epsilon \end{aligned} \quad (4.84)$$

reflektiert das Schrumpfen des Phasenraums, d.h. durch die dissipativen Stöße schränkt sich der kinematische Spielraum ein.

Aber Achtung!! Hier müssen wir der Tatsache Rechnung tragen, dass wir, um einen der beiden Stoßpartner auf die gewünschte Geschwindigkeit  $\vec{g}$  (bzw.  $\vec{v}$ ) zu bringen, mit einer höheren Normalkomponente ( $\vec{g} \cdot \vec{k}/\epsilon = \vec{g}^* \cdot \vec{k}$ ) der Relativgeschwindigkeit (resp. Geschwindigkeit  $\vec{v}^*$ ) starten müssen, womit einfach die Dissipation kompensiert wird. Das bedeutet auch, dass wir beim inversen Stoss – sprich für den Zuwachsterm des Stoßzahlenansatzes – die Argumente dementsprechend wählen müssen:  $f(\vec{v}^*)f(\vec{v}_1^*) \rightarrow f^* f_1^*$  und wobei wir für das entsprechende Volumen im Geschwindigkeitsraum erhalten

$$d^3 \vec{v}^* d^3 \vec{v}_1^* = \frac{1}{\epsilon} d^3 \vec{v} d^3 \vec{v}_1 \quad (4.85)$$

Damit lautet das Stoßintegral (4.59)

$$\left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle_{coll} = \int d^3 \vec{v}_1 \int d^2 \vec{\Omega} |g| \sigma_{cross} \left( \frac{f_1^* f^*}{\epsilon^2} - f f_1 \right) \quad (4.86)$$

Nun kann man Gln. (4.59) & (4.86) verknüpfen, so dass dissipative System mit den Effekten der Teilchengröße zusammen beschrieben werden können.

### 4.3.5 Teilchenspins & tangential Restitution

Ein nächste Erweiterung betrifft die Berücksichtigung der Teilchenspins wobei den Argumenten noch diese Freiheitsgrade  $\vec{\omega}$  und  $\vec{\omega}_1$  (bzw.  $\vec{\omega}'$ ,  $\vec{\omega}'_1$  oder bei Dissipation  $\vec{\omega}^*$ ,  $\vec{\omega}_1^*$ ) hinzugefügt werden müssen. Des Weiteren ändert sich auch noch die Jacobi-Determinante (4.84) zu  $|J| = \epsilon_N \epsilon_T^2$ , wobei jetzt zwischen *normalem* und *tangentialen* Restitutionskoeffizienten unterschieden werden muss. Letzterer beinhaltet z.B. die Coulomb-Reibung and den Oberflächen der Stoßpartner – aber auch noch andere Effekte (siehe Arbeiten unserer Gruppe) – und ist wie folgt definiert:

$$\vec{g} = -\epsilon_N \vec{k}^* (\vec{k}^* \cdot \vec{g}^*) + \epsilon_T \vec{k}^* \times (\vec{g}^* \times \vec{k}^*) \quad (4.87)$$

Die tangential und normale Komponente nach dem (*Gain*) Stoß sind wie folgt definiert

$$\begin{aligned} \vec{k}^* \cdot \vec{g} &= -\epsilon_N \vec{k}^* \cdot \vec{g}^*, \\ \vec{k}^* \times (\vec{g} \times \vec{k}^*) &= \epsilon_T \vec{k}^* \times (\vec{g}^* \times \vec{k}^*) \end{aligned} \quad (4.88)$$

woraus folgen:  $\Rightarrow$  der neue Jacobian

$$\left| \frac{\partial(\vec{v}, \vec{v}_1, \omega, \omega_1)}{\partial(\vec{v}^*, \vec{v}_1^*, \omega^*, \omega_1^*)} \right| = \epsilon_N \epsilon_T^2 \quad (4.89)$$

und das Volumenelement im erweiterten Phasenraum

$$d^3\vec{v}^* d^3\vec{v}_1^* d^3\vec{\omega}^* d^3\vec{\omega}_1^* = \frac{1}{\epsilon_N \epsilon_T^2} d^3\vec{v} d^3\vec{v}_1 d^3\vec{\omega} d^3\vec{\omega}_2 \quad (4.90)$$

Mit all diesen berücksichtigten Effekten lautet nun die vollständige kinetische Gleichung,

die sowohl Effekte endlicher Teilchenausdehnung als auch Rotationsfreiheitsgrade und Dissipation beim Stoß – *also die eierlegende Wollmilchsau* – harter Kugeln:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle_{coll}(\vec{r}, \vec{v}, \vec{\omega}, t) &= D^2 \int d^2\vec{k} \int d^3\vec{v}_1 d^3\vec{\omega}_1 \Theta(\vec{g} \cdot \vec{k}) \vec{g} \cdot \vec{k} \\ &\left[ Y_E \left( \vec{r} + \frac{D}{2} \vec{k} \right) \frac{f(\vec{r}, \vec{v}^*, \vec{\omega}^*, t) f'(\vec{r} + D\vec{k}, \vec{v}_1^*, \omega_1^*, t)}{\epsilon_T^2 \epsilon_N^2} \right. \\ &\left. - Y_E \left( \vec{r} - \frac{D}{2} \vec{k} \right) f(\vec{r}, \vec{v}, \omega, t) f(\vec{r} - D\vec{k}, \vec{v}_1, \omega_1, t) \right] \quad (4.91) \end{aligned}$$

## 4.4 Hydrodynamische Näherung – Das H - Theorem

Der folgende Abschnitt baut die Brücke zur Physik – beschrieben durch makroskopische Gleichungen – also in unserem Beispiel die phänomenologische Thermo-Hydrodynamik, siehe Abschnitt 3. Über Ensemblemittelung werden aus mikroskopischen physikalischen

Größen makroskopische Variablen, wobei deren zeitliche Entwicklung mit der Mittelung der kinetischen Gleichungen gegeben ist. Auf diese Weise können wir für das Beispielsystem Gas- bzw. Flüssigkeitsströmung (auch *granulare Flüsse*) die Kontinuitätsgleichung, die Impuls- (Navier-Stokes Gleichung) und die Energiebilanz formulieren.

Des Weiteren können wir mit dem *H-Theorem* die thermodynamische Entropie einführen, das GGW definieren und die GGW-Einteilchendichte (*Maxwellian*) bestimmen. Das ist der Inhalt dieses Abschnitts. Zu diesem Zweck bilden wir das Ensemblemittel einer beliebigen Funktion  $\Psi(\vec{r}, \vec{v}, t)$

$$\langle n\Psi \rangle = \int d^3\vec{v} f(\vec{r}, \vec{v}, t) \Psi(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad , \quad (4.92)$$

wobei das *nullte Moment* der Einteilchendichte die Teilchenzahldichte

$$n(\vec{r}, t) = \int d^3\vec{v} f(\vec{v}, \vec{r}, t) \quad (4.93)$$

definiert. Wälzt man den Operator

$$\int d^3\vec{v} \Psi(\vec{r}, \vec{v}, t) \dots$$

über die Boltzmann-Gleichung (4.59), dann erhält man die allgemeine Form (**Übung**) der Bilanz für  $\langle n\Psi \rangle$

$$\boxed{\frac{\partial \langle n\Psi \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \langle n\Psi\vec{v} \rangle - \langle n\vec{v} \cdot \nabla\Psi \rangle - \frac{n\vec{F}}{m} \cdot \langle \nabla_{\vec{v}}\Psi \rangle = \left\langle \frac{\partial n\Psi}{\partial t} \right\rangle_{coll}} \quad (4.94)$$

Im Folgenden wählen wir für  $\Psi$  verschiedene Größen wie Masse  $\Psi = m$ , Impuls  $\Psi(\vec{v}) = m\vec{v}$  und kinetische Energie der Relativbewegung  $\Psi(\vec{r}, \vec{v}) = (1/2)m\vec{c}^2$ , mit der erratischen Geschwindigkeit mit  $\vec{c} = \vec{v} - \vec{u}(\vec{r}, t)$ .

Es werden dann folgende mittlere Größen definiert:

$$\varrho(\vec{r}, t) = mn(\vec{r}, t) = \int d^3\vec{v} m f(\vec{v}, \vec{r}, t) \quad (4.95)$$

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\varrho} \int d^3\vec{v} m \vec{v} f(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad (4.96)$$

$$\hat{P}(\vec{r}, t) = \langle n\vec{c} \circ \vec{c} \rangle = \int d^3\vec{v} (\vec{c} \circ \vec{c}) f(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad (4.97)$$

die Massendichte  $\varrho$ , die mittlere Geschwindigkeit  $\vec{u}$ , oder die damit korrespondierende Impulsdichte  $\varrho\vec{u}$ , und der Drucktensor  $\hat{P} = -\hat{\sigma}$ , der mit dem Spannungstensor verknüpft ist. Die thermische Energie gewinnen wir durch Spurbildung  $(m/2)\mathbf{Sp}\hat{P} = (3/2)k_B T$  und damit auch die Definition der Temperatur  $T$  als mittlere kinetische Energie der Relativbewegung.

Mit Hilfe der Gleichungen (4.94)-(4.97) und dem Modell der unzerstörbaren harten Kugeln:  $\langle \partial_t \varrho \rangle_{coll} = \langle \partial_t \varrho \vec{u} \rangle_{coll} = \langle \partial_t (0.5\varrho \vec{c}^2) \rangle_{coll} = 0$  lassen sich die Bilanzen für Masse, Impuls und Energie (Drucktensor) formulieren:

**Massenerhaltung** ( $\Psi = m$ ):

$$\partial_t \varrho + \nabla \cdot (\varrho \vec{u}) = 0 \quad (4.98)$$

**Impulserhaltung** ( $\Psi = m \vec{v}$ ):

$$\partial_t(\varrho \vec{u}) + \nabla \cdot (m \hat{P} + \varrho \vec{u} \vec{u}) - n \vec{F} = \langle \partial_t(\varrho \vec{u}) \rangle_{coll} = 0 \quad , \quad (4.99)$$

womit unter Verwendung der Kontinuitätsgleichung die Impulsbilanz umgeschrieben werden kann zu

$$\varrho \frac{D\vec{u}}{Dt} = n \vec{F} - \nabla \cdot (m \hat{P}) = \vec{f} + \nabla \cdot \hat{\sigma}, \quad (4.100)$$

wobei  $\vec{F}$  die auf das Teilchen wirkende äußere Kraft ist, die hier nur vom Ort  $\vec{r}$  abhängen soll. Im Vergleich mit der phänomenologischen Impulsbilanz (3.105) fällt sofort auf, dass für den Spannungstensor gelten muss:  $\hat{\sigma} = -m \hat{P}$ .

**Energiebilanz** ( $\Psi = \frac{m}{2} \vec{c}^2$ ):

Setzen wir die kinetische Energie  $\Psi = \frac{m}{2} \vec{c}^2$  der erratischen/thermischen Bewegung  $\vec{c} = \vec{v} - \vec{u}$  in die allgemeine gemittelte Bilanz (4.94) ein und bedienen uns der folgenden Definitionen

$$\Theta = k_B T = \frac{m}{3} \langle \vec{c}^2 \rangle \quad (4.101)$$

$$\vec{Q} = \left\langle \varrho \vec{c} \frac{\vec{c}^2}{2} \right\rangle \quad (4.102)$$

für die Temperatur und den Wärmestrom, dann erhält man

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \langle \varrho \vec{c}^2 \rangle + \int d^3\vec{v} \frac{m}{2} \vec{c}^2 \vec{v} \cdot \nabla f + \int d^3\vec{v} \frac{m}{2} \vec{c}^2 \frac{\vec{F}}{m} \cdot \nabla_{\vec{v}} f &= \\ = \frac{\varrho}{2} \left\langle \frac{\partial \vec{c}^2}{\partial t} \right\rangle_{coll} = 0 \quad . \end{aligned} \quad (4.103)$$

Hierbei haben wir ausgenutzt, dass die kinetische Energie beim Stoß sich nicht ändert, daher der verschwindende Kollisionsterm. Mit den Definitionen (4.101) - (4.102) und einigen geschickten Umformungen (Verwendung der Kontinuitätsgleichung (4.98), Herausziehen der Differenzialoperatoren etc.  $\Leftrightarrow$  **Übung**) erhält schließlich

$$\boxed{\frac{3n}{2} \frac{D\Theta}{Dt} + \nabla \cdot \vec{Q} = -m \hat{P} : \hat{\varepsilon} = \hat{\sigma} : \hat{\varepsilon} \quad .} \quad (4.104)$$

Mit  $\hat{\varepsilon} = 0,5(\nabla \circ \vec{u} + \vec{u} \circ \nabla)$  bezeichnen wir wieder den Schertensor.

Bislang haben wir nur Größen gemittelt, die beim Stoß – wie wir im nächsten Kapitel noch näher beleuchten werden – erhalten bleiben: also Masse  $\Psi \equiv m$ , Impuls  $m\vec{v}$



und die kinetische Energie der Relativ (thermischen) Bewegung  $m(\vec{v} - \vec{u})^2/2 = m\vec{c}^2/2$ . Konsequenter Weise verschwinden in diesen Fällen die Änderungen  $\langle \partial_t n\Psi \rangle_{coll} = 0$ , die durch die direkten Teilchenstöße hervorgerufen werden.

Das bedeutet natürlich nicht, dass die Stöße gar keine Veränderungen verursachen – ganz und gar nicht, denn nur die Teilchen-Interaktionen gestatten die Einstellung des thermodynamischen GGW's. So werden die für die *Thermalisierung* des Ensembles wichtigen Winkeländerungen der relativen Molekülimpulse  $m\vec{c} = \langle m\vec{g} \rangle$  von den Stoßänderungen des Spannungstensors  $\langle \partial_t(\hat{P} + n\vec{u} \circ \vec{u}) \rangle$  erfasst. Die dazugehörige gemittelte Bilanzgleichung dafür (**Übung**) lautet dabei in kartesischer Schreibweise (Einstein-Summen !)

$$\partial_t(P_{ij} + nu_i u_j) + \frac{\partial}{\partial x_k} \{P_{ijk} + u_i P_{jk} + u_j P_{ik} + u_k P_{ij} + nu_i u_j u_k\} = n \left\{ u_i \frac{F_j}{m} + u_j \frac{F_i}{m} \right\} + \left\langle \frac{\partial(P_{ij} + nu_i u_j)}{\partial t} \right\rangle_{coll}, \quad (4.105)$$

wobei hier der Kollisionsterm nicht verschwindet (**Übung**) sondern der Thermalisierung des Ensembles Rechnung trägt.

Aus der hier behandelten hydrodynamischen Näherung wird ersichtlich – vor allem bedingt durch die Ähnlichkeit der Gleichungen (4.98), (4.100) & (4.104) mit den phänomenologischen hydrodynamischen Gleichungen – dass wir in der Tat eine Brücke zur Gas- o. Hydrodynamik schlagen können, *vorausgesetzt* wir kennen irgendwo her die Verteilungsfunktion  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ .

Für die Ableitung der Gln. (4.98), (4.100) & (4.104) konnten wir davon ausgehen, dass Änderungsraten  $\langle \partial_t(n\Psi) \rangle_{coll} = 0$  verschwinden. Im Folgenden Kapitel wollen wir uns dieser Raten allgemein annehmen.

#### 4.4.1 Eigenschaften d. Kollisionsintegrals Ensemblemittel des Kollisionsintegrals

Mit der Kenntnis des Kollisionsintegrals kann man relativ einfach beweisen, dass die Geschwindigkeitsverteilung (DF)

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) > 0 \quad (4.106)$$

nie negativ werden kann. Wir werden hier diesen Beweis *indirekt* führen/skizzieren.

Nehmen wir also an, dass unsere DF zu einem bestimmten Zeitpunkt in einem bestimmten Bereich negativ sein soll: also es gelte  $f(\vec{r}_0, \vec{v}_0, t_0) < 0$ .

Irgendwann vorher  $t_0 - \epsilon$  muss dann auch ein Nulldurchgang der DF

$$f(\vec{r}_0, \vec{v}_0, t_0 - \epsilon) = f_\epsilon = 0 \quad (4.107)$$

stattgefunden haben. Das soll nicht notwendiger Weise für den Kollisionspartner  $f_1$  und auch nicht für die Situation nach der Kollision  $f'$  und  $f'_1$  gelten.

Zu diesem bestimmten Zeitpunkt markiert die Bedingung (4.107) eine Hyperfläche im Phasenraum entlang der gelten muss

$$\nabla f_\epsilon = \nabla_{\vec{v}} f_\epsilon = 0 \quad (4.108)$$

weil ja auf dieser Fläche die Funktion keinen Zuwachs

$$df_\epsilon = \nabla f_\epsilon \cdot d\vec{r} + \nabla_{\vec{v}} f_\epsilon \cdot \vec{v} = 0 \quad (4.109)$$

erfährt. Damit können wir für die BGl schreiben

$$\frac{\partial f_\epsilon}{\partial t} = \int d^3\vec{v}_1 d^2\Omega |g| \sigma \{f' f'_1 - f_\epsilon f_1\} = \int d^3\vec{v}_1 \int d\varphi db b |g| f' f'_1 \rightarrow \infty \quad (4.110)$$

was man sich leicht in einer **Übung** klar macht, wenn man bedenkt, dass die DF's  $f'$  &  $f'_1 \in (0, 1)$  beschränkt und auf 1 normiert sind, die Winkelintegration nur den Faktor  $2\pi$  wegen der Symmetrie bringt und letztlich das Integral

$$\int_0^\infty db b = \lim_{b_{max} \rightarrow \infty} \frac{b_{max}}{2} \rightarrow \infty \quad (4.111)$$

übrig bleibt.

Die Endlichkeit des Integrals garantiert nur die Differenz der DF's  $[f' f'_1 - f f_1] \rightarrow 0$ , die mit wachsendem  $b$  verschwindet (je größer der Impakt-Parameter, desto kleiner der Deflexionswinkel  $\chi$  und desto näher die DF's  $f$  am GGW)!

Um diese unphysikalische Divergenz-Möglichkeit ganz auszuschließen, muss die DF  $f(\vec{r}, \vec{v}) > 0$  sein — immer und überall im Phasenraum.

### Momente des Stoßintegrals

Zu Beginn wollen wir eine das Stoßintegral wie folgt schreiben:

$$\left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle_{coll} \equiv J(f, f) \quad (4.112)$$

so dass man für beliebige Funktionen  $f(\vec{r}, \vec{v})$  und  $h(\vec{r}, \vec{v})$  – das wird später der Hilbertraum-Behandlung der linearisierten BGl. hilfreich sein – das Funktional schreiben kann

$$J(f, h) = \frac{1}{2} \int d^3\vec{v}_1 d^2\Omega |g| \sigma(\chi, g) [f' h'_1 + f'_1 h' - f h_1 - f_1 h] \quad (4.113)$$

Das Integral ist offensichtlich symmetrisch (Kommutativität)

$$J(f, h) = J(h, f) \quad (4.114)$$

Die Mittelung des Stossintegrals  $J(f, h)$  über unsere Größe  $\Psi(\vec{v})$  bezeichnen wir mit

$$I(f, h) = \int d^3\vec{v} J(f, h) \Psi(\vec{v}) \quad (4.115)$$

womit die Momente des Stoßintegrals als  $\langle \partial_t(n\Psi) \rangle = I(f, f)$  geschrieben werden können.

Als nächstes wollen wir die Symmetrien der Funktionen  $J$  und  $I$  untersuchen. Dafür ist die Reversibilität (detailliertes GGW) des konservativen Stoßes ganz entscheidend – wobei wir uns hier wieder der Energieerhaltung beim konservativen (elastischen) Stoß erinnern, die durch die Zeitumkehrsymmetrie – illustriert in Abb. 4.3 – und die mit Relationen

$$d^3\vec{g}' \mathcal{W}(\vec{g}'|\vec{g}) = d^3\vec{g} \mathcal{W}(\vec{g}|\vec{g}') \quad (4.116)$$

bzw.

$$d^2\vec{\Omega}' |\vec{g}'| \sigma' = d^2\vec{\Omega} |\vec{g}| \sigma \quad (4.117)$$

ausgedrückt wird (**Übung**).

Auf Grund dieser Symmetrie (4.117) und der Tatsache dass  $d^3\vec{v}d^3\vec{v}_1 = d^3\vec{v}'d^3\vec{v}'_1$  gilt, kann man nun 4 gleiche Terme konstruieren, die durch Teilchenvertauschung, Zeitumkehr und auch bei Anwendung beider Transformationen gewonnen werden. Dann erhält man für die Mittelung des Stoßintegrals gewichtet mit  $\Psi$  (was auch in einer **Übung** gezeigt werden soll) den Ausdruck:

$$\left\langle \frac{\partial n\Psi}{\partial t} \right\rangle_{coll} = \frac{1}{4} \int d^3\vec{v}d^3\vec{v}_1d^3\vec{\Omega} |\vec{g}| \sigma \{ \Psi_1 + \Psi - \Psi'_1 - \Psi' \} \{ f'_1 f' - f_1 f \} \quad (4.118)$$

Gleichung (4.118) ist nur für elastische WW gültig. Für dissipative Systeme kann man aber trotzdem auch einen analogen Ausdruck formulieren:

$$\left\langle \frac{\partial n\Psi}{\partial t} \right\rangle_{coll} = \int d^3\vec{v}d^3\vec{v}_1d^2\vec{\Omega} |\vec{g}| \sigma \{ \Psi' - \Psi \} f_1 f \quad , \quad (4.119)$$

der sofort intuitiv Sinn macht: die geschweifte Klammer gibt die Änderung der Größe  $\Psi$  pro Stoss an, der Rest der Integration gibt im Wesentlichen die Stoßfrequenz an. So ist die Projektilstromdichte mit  $dj_1 \propto |g|f_1d^3\vec{v}_1d^2\Omega$  – summiert über alle Raumrichtungen – abzuschätzen, was zusammen mit dem Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  die Zahl der Stöße eines Targets (des Teilchens, „auf dem ich sitze“), welches ich betrachte, mit den Projektilen ergibt. Der zusätzliche Faktor  $d^3\vec{v}f$  gibt dann noch die Zahl der Targets im Geschwindigkeitsraumelement  $d^3\vec{v}$ , mit der ich noch multiplizieren muss. Über all das integriert ergibt dann die Zahl aller Stöße pro Zeiteinheit – also die Stoßfrequenz  $\omega_c$ . Damit kann man dann formal für die Änderung von  $\Psi$  pro Zeiteinheit schreiben:

$$\left\langle \frac{\partial n\Psi}{\partial t} \right\rangle_{coll} \approx \int d^3\vec{v} \omega_c(\vec{v}) f(\vec{v}) \{ \Psi' - \Psi \} = \langle \omega_c \Delta \Psi \rangle \quad .$$

## Das H - Theorem

Hier wenden wir Gln. (4.94) und (4.118) auf die Funktion  $\Psi = H = \ln f$  im einfachsten Fall eines homogen-isotropen abgeschlossenen Systems an:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left\langle \frac{\partial f}{\partial t} \right\rangle_{coll} \quad (4.120)$$

und bestimmen damit die Änderung von  $H$  — *daher auch nach Boltzmann, das H-Theorem*

$$\frac{\partial \langle nH \rangle}{\partial t} = n \frac{\partial}{\partial t} \langle \ln f \rangle = \frac{1}{4} \int d^3\vec{v}d^3\vec{\Omega} |\vec{g}| \sigma_{cross} \ln \left( \frac{f f_1}{f' f'_1} \right) \{ f'_1 f' - f_1 f \} \quad . \quad (4.121)$$

Wir haben auf der rechten Seite wieder die Form

$$(y - x) \ln \frac{x}{y} \leq 0 \quad \text{für} \quad x, y > 0$$

die uns auch schon bei der Mastergleichung in der Einführung begegnet ist.

Diese Eigenschaft der Änderung von  $\langle nH \rangle$ , gibt Anlaß für die Entropie zu schreiben:

$$\boxed{S = -k_B \langle \ln f \rangle \geq 0} \quad (4.122)$$

wobei das Gleichheitszeichen für das GGW gilt, welches sich auch über die Relationen ausdrücken lässt

$$f f_1 - f' f'_1 = \ln f + \ln f_1 - \ln f' - \ln f'_1 = 0 \quad . \quad (4.123)$$

Das heißt aber auch, dass unsere Funktion  $\Psi = \ln f$  im GGW eine Stoßinvariante sein muss und somit als Summe der fünf Stoßinvarianten  $\Psi_i = m, m\vec{v}, (m/2)\vec{c}^2$  Masse, Impuls und Energie der Stoßpartner ausgedrückt werden kann:

$$\ln f = \sum_{i=1}^5 A_i \Psi_i = -\ln Z - \frac{\alpha}{2} \vec{c}^2 \quad (4.124)$$

$$f(\vec{v}, t) = \frac{1}{Z} \exp \left\{ -\alpha(\vec{v} - \vec{u})^2 \right\} \quad . \quad (4.125)$$

Der Impuls  $m\vec{v}$  taucht in der Konstruktion für  $\ln f$  nicht auf, da das System isotrop, also richtungsunabhängig ist. Die Konstanten lassen sich einfach über die Definitionen der Funktionen  $\rho, \rho\vec{u}$  und die thermische Energie  $\Theta = (m/3)\langle \vec{c}^2 \rangle$  sowie die Normierung  $N = \int d^3\vec{v} f$  gewinnen (**Übung**) und man kann schließlich die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung für das GGW aufschreiben

$$\boxed{f_0(\vec{r}, \vec{v}) = n(\vec{r}) \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{m(\vec{v} - \vec{u})^2}{2k_B T} \right\}} \quad (4.126)$$

#### 4.4.2 Solutions of the Nonlinear Boltzmann-Equation

The balances of phenomenological hydrodynamics have been derived in connection with the Onsager-Theory in Sections 2.2.3 - 2.2.6. There linear (transport) coefficients relate thermodynamic forces,  $X_\alpha$  (e.g. gradients of state-variables), with thermodynamic fluxes  $J_\beta$  (Eq. (3.72)).

Corresponding hydrodynamic balances (approximations) have been derived by performing the moments of the Nonlinear Boltzmann equation (hereafter NBE, or Chapman-Enskog  $\Rightarrow$  CEE) in the previous sections.

However, such a comparison is only complete/meaningful if the solution of the NBE can be achieved – which is possible only in few cases quite close to equilibrium. Hence, it does not wonder to perform the bridge between phenomenology and kinetic hydro-approximation is achieved via linearization of either equation sets — or more precisely, the linearized BE (expanded around the Maxwellian  $f_0$ ; see Section 4.5) is solved by means of operator and Hilbert-space formalisms borrowed from quantum mechanics (see below). With the corresponding linearized solution the mean field equations can be quantified and then compared with the linearized version of the phenomenological hydrodynamics — giving in this way the *transport coefficients* near equilibrium. In this way the linearized theory successfully shows

1. the microscopic foundation of phenomenological hydrodynamics;

2. quantitative-microscopic derivation of the *transport coefficients* like the viscosities  $\eta$ ;  $\zeta$ , and the heat conductivity  $\kappa$ .

However, a solution of the NBE can treat also a quite important situation farther away from equilibrium

3. description of rapidly fluctuating hydrodynamic mean-field values in time and space (e.g. at shock-fronts) far from equilibrium

which cannot be covered by the linearized theory where changes can only be treated in case of small Knudsen parameters  $\delta = \tau_{coll}/\tau_y \ll 1$ , where the time-scales  $\tau_y$  of variation of the mean state quantities  $y$  (see below) is much larger than the microscopic interaction time  $\tau_{coll}$ .

Thus, it is only fair to sketch first the two most important solutions of the NBE: *The Hilbert-Principle* and the *Chapman-Enskog expansion*.

## The Hilbert-Principle

In some cases (dilute limit) – or more precisely, Hilbert assumed that – the Boltzmann-equation can be written as

$$\partial_t f + \vec{v} \cdot \nabla f = \frac{1}{\delta} J(f, f) \quad (4.127)$$

with the Knudsen-number  $\delta \ll 1$ . As an example, imagine that the system is pretty close to equilibrium meaning  $J(f, f) \rightarrow 0$ . On the other hand, this does not necessarily mean that the time and space changes of  $f$ , i.e. the left hand side, are also negligible small. Hilbert argued – lets assume that the equation can be scaled in space-time to justify the form given in Eq. (4.127).

Given that, it is advantageous (*if possible and converging*) to expand the velocity distribution (DF)

$$f = \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n f^{(n)} \quad (4.128)$$

where we presume that at  $t = 0$  we know DF  $f$  via the initial values of its five conserved moments  $\rho(\vec{r}, 0)$ ;  $\vec{u}(\vec{r}, 0)$  and  $T(\vec{r}, 0)$ .

All these “*If’s and But’s*” clearly indicate, that we are NOT dealing with a strict mathematical theorem but rather with a near-equilibrium approximation. For instance in case of  $\delta \rightarrow 1$  – corresponding to the example-application 3. related to *far-from equilibrium* shocks or fluctuations – Hilbert’s approach break definitely down! Nevertheless, it leads to a type of solutions for the DF which are called as *Normal Solutions*.

With this rather lengthy preamble we now insert expansion (4.128) in the BE-version (4.127), then sort according to orders of  $\delta^q$  AND then equate each of the to Zero. This gives an infinite series of order equations which read:

$$\text{equilibrium: } O(\delta^{-1}) : \quad J(f_0, f_0) = 0 \quad (4.129)$$

$$\text{Euler-ideal: } O(\delta^0) : \quad \frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla f^{(0)} = 2 J(f^{(1)}, f^{(0)}) \quad (4.130)$$

$$\text{Navier-Stokes: } O(\delta^1) :$$

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla f^{(1)} - J(f^{(1)}, f^{(1)}) = 2 J(f^{(2)}, f^{(0)}) \quad (4.131)$$

$$\text{higher order } O(\delta^n) :$$

$$\frac{\partial f^{(n-1)}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla f^{(n-1)} - \sum_{n'=1}^{n-1} J(f^{(n-n')}, f^{(n')}) = 2 J(f^{(n)}, f^{(0)}) \quad (4.132)$$

which one may retrace in an **exercise**.

We know, the lowest-order (4.129) in the small-parameter expansion corresponds to *Equilibrium*, characterized by a vanishing collision operator. The next order (4.130) gives the *ideal Euler* HD-equations; and further, the next one (4.131) corresponds to the *Navier-Stokes* approximation. And even the next one is called the *Burnett* approximation where a nonlinear relation between thermodynamic forces  $X_\alpha$  and fluxes  $J_\beta$ .

All in all, again we arrive at an infinite hierarchy of equations where each order of solution for  $f^{(n)}$  requires the knowledge of the next higher one  $f^{(n+1)}$ .

It is clear that the averages of our conservation functions  $\Psi_\alpha(\vec{v})$  yields also corresponding orders of the mean field equations via

$$y_\alpha = \langle n \Psi_\alpha \rangle = \int d^3 \vec{v} \Psi(\vec{v}) f(\vec{r}, \vec{v}, t) = \sum_n \delta^n y_\alpha^{(n)} \quad (4.133)$$

whenever the ansatz (4.128) for the DF  $f$  is applied, and where the mean field order values are defined

$$y_\alpha^{(n)} = \int d^3 \vec{v} \Psi(\vec{v}) f^{(n)}(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad . \quad (4.134)$$

The first mean field values – which are conserved at collision – are again

$$y_\alpha = \left( \begin{array}{c} \varrho(\vec{r}, t) \\ \varrho(\vec{r}, t) \vec{u}(\vec{r}, t) \\ \varrho(\vec{r}, t) \left[ \frac{u^2(\vec{r}, t)}{2} + e(\vec{r}, t) \right] \end{array} \right) \quad \text{for } \alpha = 1, \dots, 5 \quad . \quad (4.135)$$

**Solution Hierarchy:** We have already derived that the solution  $f^{(0)}$  of the order  $O(\delta^{-1})$  is the Maxwellian velocity DF with the parameters denoted  $n^{(0)}, \vec{u}^{(0)}, T^{(0)}$  defined by

$$\begin{aligned} y_1^{(0)} &= mn^{(0)}(\vec{r}, t) = \varrho^{(0)}(\vec{r}, t) \\ y_i^{(0)} &= mn^{(0)}(\vec{r}, t)\vec{u}^{(0)}(\vec{r}, t) = \varrho^{(0)}(\vec{r}, t)\vec{u}^{(0)}(\vec{r}, t) \\ y_5^{(0)} &= \varrho^{(0)} \left\{ \frac{u^{(0)2}(\vec{r}, t)}{2} + \frac{3k_B T^{(0)}(\vec{r}, t)}{2m} \right\} . \end{aligned} \quad (4.136)$$

These are the equilibrium values based on the Maxwellian DF – which in principle leads to stationary and also homogeneous mean field values.

**Non-Equil.; lowest order:** However, in case of non-equilibrium the Maxwellian parameters  $n^{(0)}, \vec{u}^{(0)}$ , and  $T^{(0)}$  can also be functions of space  $\vec{r}$  and time  $t$ , so that we have locally an Maxwellian – which is in principle a synonym for equilibrium – but it already contains non-equilibrium information via its parameters. This called a *normal solution* which emerges from the Hilbert-principle as we sketch in the following - i.e. in the lowest  $[O(\delta^{-1})]$  we need to know balances for the parameters  $y_\alpha^{(0)}(\vec{r}, t)$  defining their space-time dependence.

### Mathematical Intermezzo:

Before we start to sketch the solution of the hierarchy for the DF  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ , we want to remind the reader to basic rules of the function theory: *The Fredholm theorem!*

Given a Hilbert space with a specially defined inner product

$$\langle h(\vec{v}) | f(\vec{v}) \rangle = \int d^3\vec{v} \varphi_0^{-1} h^*(\vec{v}) f(\vec{v}) \quad (4.137)$$

with the reduced Maxwell DF:  $\varphi_0 = f^{(0)}/n$ . The latter is the solution of the linearized-collision integral-operator (see Section 4.5)

$$\hat{C}\varphi_\alpha = 2J(\varphi_\alpha, f^{(0)}) = 0 \quad , \quad (4.138)$$

where the vanishing rhs corresponds to the lowest order of the above expansion in terms of  $\delta$ . Note, that the operator Eq. (4.138) has the same form like right hand sides  $n\hat{C}f^{(n)}$  of our order-expansion (4.130)-(4.132).

The weighting function of the scalar product is a solution of the adjunct operator equation  $\hat{C}^\dagger\varphi_\alpha = 0$ . Fortunately, definition of the Hilbert space (4.137) guarantees the operator  $\hat{C} = \hat{C}^\dagger$  to be Hermitian (see Sect. 4.5, **Exercise**) – meaning it is also a solution of Eq. (4.138), which simplifies the problem considerably.

With these preliminaries we can now formulate the solubility-conditions of inhomogeneous operator-Eqs.

$$\hat{C}\varphi = g(\vec{v}, f, \dots, t) \quad (4.139)$$

where the functionals  $g$  can in principle be the left-hand sides of Eqs. (4.130)-(4.132), for instance. Now, equations of type (4.139) have nontrivial solutions, if the condition

$$\langle \varphi_\alpha | g \rangle = 0 \quad (4.140)$$

holds known as the Fredholm-theorem. In other words, the solution  $\varphi_\alpha$  of the (adjunct) operator  $\hat{C}$  in homogeneous problem has to be orthogonal to the inhomogeneity. For instance, if the functions  $\varphi_\alpha$  are oscillations or waves the condition ensures that no resonances pump up the amplitudes of these waves, i.e. a match of frequencies (wavenumbers) is repressed.

As usual the solution  $\varphi$  of Eq. (4.139) is then obtained by the sum of a general solution of the homogeneous problem  $\varphi_{gen}$  of Eq. (4.138) and a particular one  $\varphi_{part}$  of the inhomogeneous equation (4.139) to give

$$\varphi = \varphi_{part} + \underbrace{\sum_{\alpha} \gamma_{\alpha} \varphi_{\alpha}}_{\varphi_{gen}} \quad . \quad (4.141)$$

Now, we are ready to walk through the different orders of the solution hierarchy (4.129)-(4.132).

Back to the **lowest order** (4.138), whose general solution of this homogeneous equation is just (justification find in Section 4.5)

$$\varphi = \sum_{\alpha} \gamma_{\alpha}^{(0)} \varphi_{\alpha} \quad (4.142)$$

with

$$\varphi_{\alpha} = m\Psi_{\alpha} f^{(0)} \quad \text{for } \alpha \in (1, 5) \quad . \quad (4.143)$$

Of course, a particular solution of the inhomogeneous cannot be found because we deal with the homogeneous problem (4.129).

In a next step we need to determine the coefficients  $\gamma_{\alpha}^{(0)}$  which we obtain from the inhomogeneous order-equation (4.130) via the corresponding Fredholm condition

$$\int d^3\vec{v} m\Psi_{\alpha}(\vec{v}) \{ \partial_t f^{(0)} + \vec{v} \cdot \nabla f^{(0)} \} = 0 \quad . \quad (4.144)$$

Interchanging the differentiation and the integration, we are directly led to the momentum and the balance equation of the *Euler*-order written in an operator form read

$$\partial_t y_{\alpha}^{(0)} = \hat{D}_{\alpha}^{(0)} [y_{\beta}^{(0)}] \quad . \quad (4.145)$$

In this order the nonlinear operator of the *Euler* ideal fluid system read for  $\alpha = 1, \dots, 5$

$$\hat{D}_1^{(0)} [y_{\beta}^{(0)}] = -\nabla \cdot [\varrho^{(0)} \vec{u}^{(0)}] \quad (4.146)$$

$$\hat{D}_i^{(0)} [y_{\beta}^{(0)}] = -\left\{ \nabla \cdot \left( \varrho^{(0)} \vec{u}^{(0)} \circ \vec{u}^{(0)} + p^{(0)} \hat{I} \right) \right\} \quad (4.147)$$

$$\hat{D}_5^{(0)} [y_{\beta}^{(0)}] = -\nabla \cdot \left[ \varrho^{(0)} \vec{u}^{(0)} \left( \frac{u^{(0)2}}{2} + h^{(0)} \right) \right] \quad (4.148)$$

where the comparison with the phenomenological ideal fluid & thermodynamic balances yield the well known relations for the isotropical pressure-tensor (pressure  $p^{(0)}$ ) and the specific enthalpy

$$h^{(0)} = e^{(0)} + \frac{p^{(0)}}{\varrho^{(0)}} \quad \text{and} \quad p^{(0)} = \frac{2\varrho^{(0)}e^{(0)}}{3} = \varrho^{(0)}k_B T^{(0)} \quad , \quad (4.149)$$



where the right-most expression correspond to the pressure of ideal gases! All in all, the Fredholm condition yielded our time-space evolution of the parameters,  $n^{(0)}$ ,  $\vec{u}^{(0)}$  and  $y_5^{(0)}$  (Eq.(4.136)), of the Maxwellian.

How does this correspond now to the solution ansatz (4.142)? Quite simple, one may expand all these parameters  $y_\alpha^{(0)}(\vec{r}, t) = \tilde{y}_\alpha^{(0)} + \delta y_\alpha^{(0)}(\vec{r}, t)$  in space-time constant (tilde) part and small varying correction  $\delta y$  insert this in the Maxwellian, perform a Taylor expansion and then compare it with Solution (4.142) to identify the summands! However, this is really not necessary because from the H-Theorem we already know that the Maxwellian DF is the solution of the Boltzmann equation – of course, where the term  $\vec{v} \cdot \nabla f$  is lacking – and the corrections enter the DF via the HD approach (4.146)-(4.148).

**Summarizing:** the solution is a Maxwellian with space-time dependencies entering *implicitly* via the parameters  $n^{(0)}(\vec{r}, t)$ ,  $\vec{u}^{(0)}(\vec{r}, t)$  and  $T^{(0)}(\vec{r}, t)$  – this is called **Normal Solution!**

At the same time, the order  $O(\delta^0)$  (Eq. (4.130)) tells us even more - namely the solution of this first inhomogeneous Equation has, of course, to read

$$f^{(1)} = f_{part}^{(1)}(\vec{r}, \vec{v}, t) + \sum_{\beta}^5 \gamma_{\beta}^{(1)} m \Psi_{\beta}(\vec{v}) f^{(0)} \quad , \quad (4.150)$$

where unknown coefficients  $\gamma_{\alpha}^{(1)}$  are obtained by the next order nonlinear equation (4.131) via partial differential equation of for the  $\partial_t y_{\alpha}^{(1)} = \dots$  moments containing the  $n = 0, 1$  mean field values. Consequently, we arrive at a hierarchy where the Fredholm-conds for  $f^{(n+1)}$  pin down the coefficients  $\gamma_{\alpha}^{(n)}$  via partial differential equations

$$\frac{\partial y_{\alpha}^{(n)}}{\partial t} = \dots$$

where the right hand sides contain all mean field moments  $y_{\alpha}^{(n')}(n' \leq n)$ .

Finally, we remember that we have initially stated that we know all  $\alpha = 1, \dots, 5$  mean field  $y_{\alpha}(\vec{r}, 0)$  initially, so that we have initial conditions at  $t = 0$ , so that all of the Hilbert solutions do depend on these initial values  $y_{\alpha}(\vec{r}, 0)$ !

However, Hilbert's approach obtained many objections: (i) what are the conditions when Eq. (4.127) does hold valid? AND, more importantly (ii) it is known that the mean field values  $y_{\alpha}^n$  never converge to the *Euler* solutions for the limit  $\delta \rightarrow 0$ .

The former objection can be cleared quite easily: the rhs of Eq. (4.127) is fairly valid if the system has already been evolved close to equilibrium – or in other words the time elapsed is of the order  $t \approx \tau_y$  of changes of the mean values  $y$  rather than the microscopic collision time scale  $\tau_{coll}$  (to be shown quantitatively in an **exercise**:  $\Rightarrow$  approximate collision integral to Krookh ansatz and scale the time variable as  $t' = t/\tau_y$ ).

The second objection is a major fact/dilemma – i.e. the flow of an almost ideal gas becomes more complex the more “ideal” it gets. These flaws are somehow healed with the

### Chapman-Enskog Expansion:

Here we want to briefly mention the new and different approach – compared with Hilbert's – which avoids this contradiction of the limits  $\delta \rightarrow 0$ . This is mainly achieved in a sense

that (a) the mean values  $y_\alpha$  are no more expanded with respect to  $\delta$ , but they are always taken as

$$y_\alpha = m \int d^3\vec{v} \Psi_\alpha(\vec{v}) f^{(0)}(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad . \quad (4.151)$$

However, the DF will anyway expanded via Eq. (4.128) which directly requires that the other moments

$$0 = m \int d^3\vec{v} \Psi_\alpha(\vec{v}) f^{(n)}(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad \text{for} \quad n \geq 1 \quad (4.152)$$

all vanish.

(b) the time derivative  $\partial_t f$  has to be replaced by the implicit derivative

$$\sum_{\alpha=1}^5 \frac{\partial f}{\partial y_\alpha} \partial_t y_\alpha + \vec{v} \cdot \nabla f = \frac{1}{\delta} J(f, f) \quad (4.153)$$

where the time derivative can be replaced

$$\sum_{\alpha=1}^5 \frac{\partial f}{\partial y_\alpha} \hat{D}_\alpha(y_\beta) + \vec{v} \cdot \nabla f = \frac{1}{\delta} J(f, f) \quad (4.154)$$

where for a force free system the operator reads (with the normal solution of  $f$ )

$$\hat{D}_\alpha(y_\beta) = -m \nabla \cdot \int d^3\vec{v} \vec{v} \Psi_\alpha(\vec{v}) f(\vec{r}, \vec{v} | y_\beta(\vec{r}, t)) \quad . \quad (4.155)$$

Here the fact is decisive that the  $y_\alpha$  will *NOT* be expanded but instead the operator will

$$\hat{D}_\alpha(y_\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \hat{D}_\alpha^{(n)}(y_\beta) \quad , \quad (4.156)$$

with

$$\hat{D}_\alpha^{(n)}(y_\beta) = -m \nabla \cdot \int d^3\vec{v} \vec{v} \Psi_\alpha(\vec{v}) f^{(n)}(\vec{r}, \vec{v} | y_\beta(\vec{r}, t)) \quad . \quad (4.157)$$

Now, a treatment quite similar to that of the Hilbert-method starts: The expansions (4.128) and (4.156) will be inserted in the modified BEq (4.154), the different orders  $O(\delta^n)$  will be identified and equated to Zero. Then one is making use of the Fredholm-theorem in order walk through the solution of the different (increasing) order-equations.

In the first approximation the method agrees with the Hilbert-method – one arrives at the *ideal Euler-fluid* dynamics. However even the next order, however, reflects already the real fluid dynamics – the so-called *Navier-Stokes* order contains expressions equivalent to *Newtons- & Fouriers* law yielding microscopic expressions of *viscosities* and the *heat-conductivity*. Also further, the problem with the convergence with  $\delta$  – truncating the hierarchy at an order  $(n - 1)$ , the macroscopic mean values are correct to order  $\delta^n$ .

Here do not want to go in deeper detail and rather deal with the linear BEq in the next Chapter.

## 4.5 Lineare Boltzmann-Gleichung

Ausgehend von der GGW-Verteilung (4.126) werden wir nun Abweichungen von der GGW-Verteilung zulassen

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) = f_0(\vec{r}, \vec{v}) + \delta f(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad (4.158)$$

$$\frac{|\delta f|}{f_0} \ll 1; \quad f_0 = n \left\{ \frac{m}{2\pi k_B T} \right\}^{\frac{3}{2}} \exp \left[ -\frac{m\vec{v}^2}{2k_B T} \right] \quad (4.159)$$

und gehen damit in die Boltzmann-Gleichung **BGI** (ohne äußere Kräfte) und erhalten

$$\partial_t \delta f + \vec{v} \cdot \nabla \delta f = n \hat{\mathbf{C}} \delta f \quad (4.160)$$

Hier ist der lineare **Kollisionsoperator** ( $\hat{\mathbf{C}}_{nl}$  – ursprünglicher, nichtlinearer Operator) wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{C}}_{nl} f &= 4 \int \underbrace{d^3 \vec{v}_1 d^2 \vec{k} \sigma_{cross}(\vec{g} \cdot \vec{k}) \Theta(\vec{g} \cdot \vec{k})}_{d^5 \vec{\mu} K/4} * \\ &* \{f(\vec{v}'_1) f(\vec{v}') - f(\vec{v}_1) f(\vec{v})\} \end{aligned} \quad (4.161)$$

$$\hat{\mathbf{C}} \delta f = \int d^5 \vec{\mu} K \{ \varphi'_0 \delta f'_1 + \varphi'_{01} \delta f' - \varphi_0 \delta f_1 - \varphi_{01} \delta f \} \quad (4.162)$$

$$\text{wobei} \quad \varphi_0 = \frac{f_0}{n} = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right) \exp \left\{ -\frac{m\vec{v}^2}{2k_B T} \right\}$$

die *reduzierte* GGW-Verteilung ist. Mit der bekannten GGW-Relationen (4.123)

$$\begin{aligned} \varphi'_0 \varphi'_{01} &= \varphi_0 \varphi_{01} \\ \varphi_{01} &= \varphi_0 \end{aligned} \quad (4.163)$$

kann man Gl. (4.162) – und damit den *linearisierten* Kollisionsoperator – umschreiben zu

$$\hat{\mathbf{C}} \delta f = \int d^5 \vec{\mu} K \varphi_0 \varphi_{01} \left\{ \frac{\delta f'}{\varphi'_0} + \frac{\delta f'_1}{\varphi'_{01}} - \frac{\delta f}{\varphi_0} - \frac{\delta f_1}{\varphi_{01}} \right\} . \quad (4.164)$$

### Eigenschaften des linearen Kollisionsoperators

Zunächst leuchtet sofort ein, dass der Operator  $\hat{\mathbf{C}}$  die **Eigenschaften** (4.118) beibehalten muss, die auch sein nichtlinearer Bruder  $\hat{\mathbf{C}}_{nl}$  zeigt, so dass für zwei Funktionen  $G(\vec{v})$  und  $F(\vec{v})$  geschrieben werden kann

$$\begin{aligned} \int d^3 \vec{v} [\varphi_{01}(\vec{v})]^{-1} G^* \hat{\mathbf{C}} F &= -\frac{1}{4} \int d^3 \vec{v} d^5 \vec{\mu} K \varphi_0 \varphi_{01} * \\ &* \left[ \frac{G'}{\varphi'_0} + \frac{G'_1}{\varphi'_{01}} - \frac{G}{\varphi_0} - \frac{G_1}{\varphi_{01}} \right]^* \left[ \frac{F'}{\varphi'_0} + \frac{F'_1}{\varphi'_{01}} - \frac{F}{\varphi_0} - \frac{F_1}{\varphi_{01}} \right] = \\ &= \langle G | \hat{\mathbf{C}} | F \rangle \end{aligned} \quad (4.165)$$

mit dem **Skalarprodukt im Hilbertraum**  $L_2$ :

$$\langle G | F \rangle = \int d^3 \vec{v} [\varphi_0(\vec{v})]^{-1} G^*(\vec{v}) F(\vec{v}) \quad (4.166)$$

Der große Vorteil — der Operator  $\hat{C}$  ist **hermitesch** (ist in einer **Übung** zu zeigen)

$$\langle G|\hat{C}|F\rangle = \langle F|\hat{C}|G\rangle^* \quad , \quad (4.167)$$

wie man aber auch schon aus der Definition (4.164) & (4.165) ablesen kann. Damit ergibt sich für das **Eigenwertproblem**:

$$n \hat{C} |\Phi_i^0\rangle = \lambda_i^0 |\Phi_i^0\rangle \quad (4.168)$$

die komfortable Situation folgender vorteilhafter Eigenschaften (Erinnerung an Quanten I):

- Eigenwerte  $\lambda_i^0 \leq 0$  sind reell; die negativen Werte folgen aus dem positive Integranden in Gl. (4) für  $G = F$
- sind die Funktion  $G = \Phi_i^0/\varphi_0 = \{1; \vec{v}; v^2\}$  Kollisionsinvarianten & Eigenfunktionen von  $\hat{C}$ :

$$\lambda_i = \frac{\langle \Phi_i^0 | n \hat{C} | \Phi_i^0 \rangle}{\langle \Phi_i^0 | \Phi_i^0 \rangle} \leq 0 \quad \text{Gleichheit für } i = 1 \dots 5 \quad (4.169)$$

wobei für  $i > 5$  die Relation  $\lambda_i \leq 0$  gilt.

- Eigenfunktionen sind orthogonal (orthonormiert):  $\langle \Phi_j^0 | \Phi_k^0 \rangle = \delta_{jk}$ ! Wir nehmen an, diese Eigenfunktionen bilden ein vollständiges Basissystem im Hilbertraum:

Wir betrachten zunächst homogene Verhältnisse, denn der Operator  $n\hat{C} - \vec{v} \cdot \nabla$  ist leider nicht mehr hermitesch. Deshalb erst der einfachste Fall:  $\delta f \neq 0$  aber das System sei homogen & isotrop, womit man erhält

$$\partial_t \delta f = n \hat{C} \delta f \quad . \quad (4.170)$$

Wir entwickeln die gesuchte Funktion  $\delta f$  nach Eigenmoden von  $n\hat{C}$

$$\delta f = \sum_{i=0}^{\infty} c_i(t) \Phi_i^0(\vec{v}) \quad (4.171)$$

und erhält

$$\sum_{i=0}^{\infty} \dot{c}_i(t) \Phi_i^0(\vec{v}) = n \hat{C} \sum_{i=0}^{\infty} c_i(t) \Phi_i^0(\vec{v}) = \sum_{i=0}^{\infty} c_i(t) \lambda_i^0 \Phi_i^0 \quad . \quad (4.172)$$

Multipliziert skalar mit  $\langle \Phi_i^0 |$  ein, gewinnt man die gewöhnliche Dgl.

$$\dot{c}_i = \lambda_i c_i \quad (4.173)$$

mit der Lösung

$$c_i(t) = c_i^0 \exp(\lambda_i t) \quad . \quad (4.174)$$

Diese Koeffizienten definieren das Zeitverhalten

$$\delta f(t) = \sum_i c_i^0 \Phi_i^0(\vec{v}) \exp(\lambda_i^0 t) \quad (4.175)$$

und im **Grenzübergang**  $t \rightarrow \infty$  bleiben nur die stoßinvarianten Eigenfunktionen übrig, da deren Eigenwerte verschwinden:  $\lambda_i = 0 \quad \forall \quad i = 1, \dots, 5$ . Man erhält deshalb

$$\delta f = \sum_{i=1}^5 c_i^0 \Phi_i^0(\vec{v}) \quad (4.176)$$

wobei alle höheren Beiträge verschwinden mit  $\exp(\lambda_i^0 t)$ , da  $\lambda_i < 0 \quad \forall \quad i \neq 1, \dots, 5$ . Die ersten fünf Eigenfunktionen lauten:

$$\Phi_1^0(\vec{v}) = \varphi_0 \quad (4.177)$$

$$\Phi_i^0(\vec{v}) = v_i \sqrt{\frac{m}{k_B T}} \varphi_0 \quad (4.178)$$

$$\Phi_5^0(\vec{v}) = \sqrt{\frac{2}{3}} \left\{ \frac{mv^2}{2k_B T} - \frac{3}{2} \right\} \varphi_0 \quad (4.179)$$

Der Ansatz (4.176) stimmt mit den linearen Termen der **Taylor-Entwicklung der Maxwellverteilung**

$$f = (n + \delta n) \left\{ \frac{m}{2\pi k_B (T + \delta T)} \right\}^{\frac{3}{2}} \exp \left\{ -\frac{m(\vec{v} - \delta \vec{u})^2}{2k_B (T + \delta T)} \right\} \quad (4.180)$$

nach den thermodynamischen „Kräften“:  $\delta n$  – Diffusion;  $\delta \vec{u}$  – Impulstransport d. Scherung z.B.  $\Rightarrow$  Viskosität;  $\delta T$  – Wärmeleitfähigkeit! Die Anfangsbedingungen der  $\delta$ -Größen sind bekannt durch  $\delta f(t=0)$  und Mittelungen ergeben die Anfangsgrößen  $\delta n$ ;  $\delta \vec{u}$  und  $\delta T$ .

Nach NGGW-Störungen stellt sich die Maxwell-Verteilung exponentiell [Gl. (4.175)] wieder ein – nun aber mit den gestörten Größen  $X + \delta X$ . Wie allerdings die Einstellung des NGGW's vonstatten geht, wird durch EW's und EF's höherer Ordnung,  $\lambda_i$  bzw.  $|\Phi_i^0\rangle$  mit  $i > 5$ , bestimmt. Diese höheren Eigenfunktionen sind nur für wenige Wechselwirkungen, z.B. für Maxwellgase mit dem WW-Potenzial  $r^{-4}$ , berechenbar – jedoch ist hilfreich, dass für Wechselwirkungen  $\Phi_{ij} \propto r^{-n}$  mit  $n > 2$  bewiesen wurde, dass das Spektrum diskret ist. Das betrifft auch den Fall  $n \rightarrow \infty$  also harte Kugeln.

Für isotrope Verhältnisse kommutiert  $\hat{\mathbf{C}}$  mit Rotationsoperatoren und für die Eigenfunktionen kann man Kugelflächenfunktionen ansetzen

$$\Phi_i^0(\vec{v}) = a_{lm} \Phi_{rl}(v) P_l^{|m|}(\cos \theta_v) \exp(im\phi_v) \quad (4.181)$$

Die Funktion  $\Phi_{rl}(v)$  hängt von der Art der Teilchenwechselwirkung ab – z.B. erweisen sich Sonine Polynome für viele Probleme als nützlich.

Der folgende Weg, die Transportkoeffizienten zu bestimmen – nun aber unter Berücksichtigung des *nichtthermiteschen* Operators ( $n\hat{\mathbf{C}} - \vec{v} \cdot \nabla$ ), soll nun nur kurz skizziert werden. Eine Fourieranalyse der phänomenologischen Hydrodynamik (HD) sowie alternativ der hydrodynamischen Näherung

$$X(\vec{r}) = \left( \frac{1}{2\pi} \right)^3 \int d^3 \vec{q} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) X_q \quad (4.182)$$

wobei  $X$  für  $\delta f$  bzw.  $\delta n, \delta \vec{u}, \delta T$  steht, gestattet einen direkten Vergleich beider makroskopischer Gleichungen bzgl. verschiedener Moden/Längenskalen.

Die resultierende Dispersionsrelation der HD – Hydrodynamik bedeutet auch Beschreibung von räumlich langsam veränderliche Prozessen  $q \rightarrow 0$  – beinhaltet z.B. die viskosen Terme  $\nu$  als Koeffizient der Ordnung  $q^2$ . Das bedeutet, dass in einer Scherströmung  $u_x(y)$  die Viskosität formal geschrieben werden kann als

$$\nu = - \frac{m}{k_B T} \sum_{j \notin \alpha} \frac{1}{\lambda_j^0} |\langle v_x v_y \varphi_0 | \Phi_j^0 \rangle|^2 \quad . \quad (4.183)$$

Im Allgemeinen kennen wir jedoch nicht die vollständige Lösung des Eigenwertproblems (4.168) so dass wir hier das Maxwell-Gas als Beispiel adaptieren und berechnen für die Viskosität

$$\eta = m \nu = \frac{n k_B T}{|\lambda_{0,2}^0|} \propto \sqrt{T} \quad . \quad (4.184)$$

Für das Modell *harter Kugeln* gewinnt man als 1. Näherung für Viskosität und Wärmeleitung

$$\eta_1 = \frac{5}{16 D^2} \sqrt{\frac{m k_B T}{\pi}} \quad (4.185)$$

$$\kappa_1 = \frac{75}{64 D^2} \sqrt{\frac{k_B^3 T}{\pi m}} \quad , \quad (4.186)$$

wobei die erste Näherung für den Eigenwert  $\lambda_1^0$  und die Eigenfunktion  $|\Phi_1^0\rangle$  berechnet werden muss.

# Kapitel 5

## Stochastische Prozesse

Sei  $\vec{A}(t)$  der Zustandsvektor einer stochastischen Größe, dann entspricht  $\vec{A}(t) \rightarrow \{t_1, \vec{a}_1, t_2, \vec{a}_2, \dots, t_n, \vec{a}_n\}$  dem Zeitverhalten dieser Größe für z.B. kontinuierliche Systeme. Wahrscheinlichkeiten  $P_n$  können diesen analog zugeordnet und auch reduziert werden ( $P_{n-1} = \int d\vec{a}_n p_n$ ). Man erhält die bedingten Wahrscheinlichkeiten

$$P_{n|m}(t_1, \vec{a}_1, \dots, t_n, \vec{a}_n | t_{n+1}, \vec{a}_{n+1}, \dots, t_{m+n}, \vec{a}_{m+n}) = \frac{P_{n+m}}{P_n} \quad (5.1)$$

### Markov-Prozesse

Ein Markov Prozess ist ein Prozess, der vollständig durch den Istzustand des Systems bestimmt ist. Die Vorgeschichte ist uninteressant. Das bedeutet, daß zur Beschreibung einer Dynamik nur die Anfangsbedingung relevant ist. Mit der Anfangsbedingung  $P_1(t_n, \vec{a}_n)$  und den bedingten Wahrscheinlichkeiten  $P_{1|1}(t_n, \vec{a}_n | t_{n+1}, \vec{a}_{n+1})$  ist die Beschreibung vollständig und kann mit (5.1) formuliert werden.

$$P_n = P_1(0) P_{1|1}(0|1) \cdot \dots \cdot P_{1|1}(n-1|n) \quad (5.2)$$

## 5.1 Master Gleichung

Sie ist analog der Boltzmannschen Beschreibung von Verlust- und Gewinntermen.

$$\frac{\partial p(\vec{a})}{\partial t} = G - L \quad (5.3)$$

Man kann nun für den Übergang von  $\vec{a}$  nach  $\vec{a}'$  durch Sprungwahrscheinlichkeiten  $\omega = \omega(\vec{a}, \vec{a}', t)$  formulieren.

$$\omega(\vec{a}, \vec{a}', t) p(\vec{a}', t) \sim G \quad (5.4)$$

$$\omega(\vec{a}', \vec{a}, t) p(\vec{a}, t) \sim L \quad (5.5)$$

Wird über alle möglichen Zustände summiert, so ergibt sich die Master Gleichung.

$$\frac{\partial p(\vec{a})}{\partial t} = \int d^m \vec{a}' (\omega(\vec{a}, \vec{a}', t) p(\vec{a}', t) - \omega(\vec{a}', \vec{a}, t) p(\vec{a}, t)) \quad (5.6)$$

$$= \int d^m \vec{a}' (\omega(\vec{a}, \vec{a}', t) p(\vec{a}', t) - \omega(\vec{a}', \vec{a}) p(\vec{a})) \quad (5.7)$$

Genähert ausgedrückt beschreibt sich der betrachtete Zustand durch seine unmittelbare Umgebung. Jeder Sprung findet zwar unendlich schnell statt (d.h. die Stoßzeit bleibt unberücksichtigt) aber es handelt sich dennoch um eine endliche Sprungrate.

$$\frac{\|\vec{a} - \vec{a}'\|}{\|\vec{a}\|} \ll 1 \quad (5.8)$$

## 5.2 Die Langevin Gleichung

Die anschaulichste Art, um die *Langevin Gleichung* einzuführen, ist über die Betrachtung der Brownschen Bewegung. Man stelle sich demzufolge ein Teilchen mit der Geschwindigkeit  $\vec{v}(t)$  in einer Flüssigkeit vor. Weiterhin findet man auch die intuitive Annahme bestätigt, daß  $\langle \vec{v}(t) \rangle = 0$  und  $\langle \vec{v}^2(t) \rangle = v_{GW}^2$  sind. Ersteres ist dabei auf die innere Reibung aufgrund von Viskosität zurückzuführen. Wichtig ist dabei allerdings die Annahme, daß das System keiner äußeren Kraft, wie z.B. der Schwerkraft ausgesetzt ist. Letzteres beruht auf thermischen Rauschen und entspricht der Verbindung der makroskopischen und mikroskopischen Systembeschreibung ( $\frac{1}{2}mv_{GW}^2 = \frac{3}{2}k_B T$ ).

Thermisches Rauschen und innere Reibung sind auf dieselben physikalischen mikroskopischen Prozesse (Kollisionen der Teilchen des Fluides untereinander) zurückzuführen. Daher bietet sich eine einfache Beschreibung basierend auf Newtons Gesetz an.

$$m\ddot{\vec{r}} = -\alpha\dot{\vec{r}} - \nabla\Phi + \vec{F}(t) \quad (5.9)$$

Der erste Summand beschreibt die zur Geschwindigkeit proportionale Reibung.  $\vec{F}(t)$  steht für eine Zufallskraft, die die zufälligen Stöße der Teilchen, wie die Brownsche Bewegung zu grunde legt, erfaßt. Sollte das betrachtete System doch einer externen Kraft wie Gravitation oder bei geladenen Teilchen einem elektrischen Feld oder Magnetfeld unterliegen, so muß der mittlere Term mit in Betracht gezogen werden.

Weiterhin ist zu sagen, daß  $\vec{F}(t)$   $\delta$ -korreliert ist ( $\langle F_i(t), F_j(t') \rangle = 2D\delta_{ij}\delta(t-t')$ ) und im Mittel verschwindet ( $\langle \vec{F}(t) \rangle = 0$ ).

Im allgemeinen ist für ein System ohne Betrachtung einer externen Kraft das folgende Gleichungssystem zu lösen.

$$m\dot{\vec{v}} = -\alpha\vec{v} + \vec{F}(t) \quad (5.10)$$

$$\vec{v}(0) = \vec{v}_0 \quad (5.11)$$

## 5.3 Die Fokker-Planck Gleichung

Ausgehend von der Langevin Gleichung  $\dot{v} = -\beta v - \nabla\Phi + F(t)$  mit Berücksichtigung einer externen konservativen Kraft ermittelt man nun eine Differentialgleichung für die Wahrscheinlichkeitsdichte  $\omega(x, v; t + \tau)$  ein Teilchen in  $(x, dx)$  und  $(v, dv)$  in  $t$  zu finden. Dazu sei  $\varphi = \varphi(x, v; \xi, \eta)d\xi d\eta$  die Wahrscheinlichkeit, den Ort und die Geschwindigkeit nach einer Zeitspanne  $\tau$  in  $(x + \xi, x + \xi + d\xi)$  und  $(v + \eta, v + \eta + d\eta)$  anzutreffen. Für die Wahrscheinlichkeitsverteilung gilt dann:

$$\omega(x, v, t + \tau) = \int \omega(x - \xi, v - \eta; t) \varphi(x - \xi, v - \eta, \xi, \eta) d\xi d\eta \quad (5.12)$$



Entwickelt man  $\omega$  und  $\varphi$  nach Taylor bis zur zweiten Ordnung, so ergibt sich:

$$\begin{aligned}\omega(x - \xi, v - \eta, t) &= \omega(x, v, t) - \xi \delta_x \omega(x, v, t) - \eta \partial_v \omega(x, v, t) \\ &\quad + \frac{1}{2}(\xi^2 \partial_x^2 + \eta^2 \partial_v^2) \omega(x, v, t) + 2\xi \eta \partial_x \partial_v \omega(x, v, t)\end{aligned}\quad (5.13)$$

$$\begin{aligned}\varphi(x - \xi, v - \eta, t) &= \varphi(x, v, t) - \xi \delta_x \varphi(x, v, t) - \eta \partial_v \varphi(x, v, t) \\ &\quad + \frac{1}{2}(\xi^2 \partial_x^2 + \eta^2 \partial_v^2) \varphi(x, v, t) + 2\xi \eta \partial_x \partial_v \varphi(x, v, t)\end{aligned}\quad (5.14)$$

Durch Einsetzen der Entwicklungen in (5.12) ergibt sich durch Ausmultiplizieren und unter Vernachlässigung aller Variationen höherer Ordnung als 2:

$$\begin{aligned}\omega(x, v, t + \tau) &= \int [\omega \varphi - \xi(\omega \partial_x \varphi + \varphi \partial_x \omega) - \eta(\omega \partial_v \varphi + \varphi \partial_v \omega) \\ &\quad + \xi \eta(\omega \partial_x \partial_v \varphi + \partial_v \varphi \partial_x \omega + \partial_x \varphi \partial_v \omega + \varphi \partial_x \partial_v \omega) \\ &\quad + \frac{1}{2} \xi^2 (\omega \partial_x^2 \varphi + \varphi \partial_x^2 \omega) + 2\xi^2 \partial_x \varphi \partial_x \omega \\ &\quad + \frac{1}{2} \eta^2 (\omega \partial_v^2 \varphi + \varphi \partial_v^2 \omega) + 2\eta^2 \partial_v \varphi \partial_v \omega] d\xi d\eta\end{aligned}\quad (5.15)$$

Da die für die Wahrscheinlichkeitsdichten stochastische Unabhängigkeit gilt, kann  $\varphi$  separiert werden. Mit  $\varphi(x, v; \xi, \eta) = g(x, \xi)h(v, \eta)$  sind die Integrationen einfach auszuführen. Die Verteilungen sind normiert und es gelten für die Mittelwerte  $\langle \xi \rangle = \int \xi g(x, \xi) d\xi$  und  $\langle \xi^2 \rangle = \int \xi^2 g(x, \xi) d\xi$ . Analog ist dieses auch für  $\eta$  und  $h(v, \eta)$  und deren Ableitungen anzuwenden..

$$\begin{aligned}\omega(x, v, t + \tau) &= \omega(x, v, t)(1 - \partial_x \langle \xi \rangle - \partial_v \langle \eta \rangle + \partial_x \langle \xi \rangle \partial_v \langle \eta \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2}(\partial_x^2 \langle \xi^2 \rangle + \partial_v^2 \langle \eta^2 \rangle)) \\ &\quad + \partial_x \omega(x, v, t) \langle \xi \rangle (\partial_v \langle \eta \rangle - 1) + \partial_x \langle \xi^2 \rangle \\ &\quad + \partial_v \omega(x, v, t) (\langle \eta \rangle (\partial_x \langle \eta \rangle - 1) + \partial_v \langle \eta^2 \rangle) \\ &\quad + \langle \xi \rangle \langle \eta \rangle \partial_x \partial_v \omega(x, v, t) \\ &\quad + \frac{1}{2}(\langle \xi^2 \rangle \partial_x^2 \omega(x, v, t) + \langle \eta^2 \rangle \partial_v^2 \omega(x, v, t))\end{aligned}\quad (5.16)$$

Weiterhin kann die Wahrscheinlichkeitsverteilung auch nach den Zeitschritten  $\tau$  entwickelt werden.

$$\omega(x, v, t + \tau) = \omega(x, v, t) + \tau \partial_t \omega(x, v, t)\quad (5.17)$$

Aus der Langevin Gleichung erhält man nach der Methode von Einstein und Hopf weitere Ausdrücke für die Mittelwerte der Variationen.

$$\langle \xi \rangle = v\tau\quad (5.18)$$

$$\langle \eta \rangle = \left(-\beta v + \frac{K(x)}{m}\right)\tau\quad (5.19)$$

$$\langle \eta^2 \rangle = \frac{2k_B T \beta}{m} \tau\quad (5.20)$$

Berücksichtigt man nur die  $\tau$ -linearen Terme und vernachlässigt unter anderem alle Terme der Art  $\langle \xi^2 \rangle$ ,  $(\langle \xi \rangle \langle \eta \rangle)$  und deren Ableitungen, so erhält man durch Gleichsetzen

von (5.12) und (5.17) für die Verteilung  $\omega = \omega(x, v, t)$ :

$$\partial_t \omega = \beta \partial_v (v\omega + \frac{k_B T}{m} \partial_v \omega) - v \partial_x \omega - \frac{K(x)}{m} \partial_v \omega \quad (5.21)$$

Dies ist die allgemeine Form der Fokker-Planck Gleichung. Bei Vernachlässigung der externen Kraft vereinfacht sich diese wie folgt. Desweiteren braucht auch die Abhängigkeit des Ortes nicht weiter berücksichtigt werden so daß die Verteilung nun  $\omega = \omega(v, t)$  ist.

$$\partial_t \omega = \beta \partial_v (v\omega + \frac{k_B T}{m} \partial_v \omega) \quad (5.22)$$

# Kapitel 6

## Anhang

Beispiele:

1. Rayleigh-Benard-Konvektion

2. NGGW-Systeme:

- Tornados
- Hurrikanes
- brechende Wellen
- Tsunamis

3. Gravitierende Systeme:

Bei der Gravitation handelt es sich um eine konservative Kraft, so daß innerhalb eines solchen Systems die Energie erhalten bleibt. Trotzdem handelt es sich hierbei um ein Nichtgleichgewichtssystem. Diese Tatsachen führen zur *gravothermischen Katastrophe*, die im folgenden beschrieben ist.

Betrachtet man ein ausschließlich gravitativ gebundenes System mit  $N$  Punktmassen mit den Ortskoordinaten  $\vec{r}_i, i = 1, \dots, N$ , so wird das Potential zweier wechselwirkender Teilchen der Masse  $m_i$  beschrieben durch:

$$\Phi_{ij} = -\gamma \frac{m_i m_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{mit } i, j = 1, \dots, N \quad (6.1)$$

Das Virial-Theorem besagt, wobei die Konservativität der Gravitation zu berücksichtigen ist.

$$\frac{1}{2} \frac{d^2 \hat{I}}{dt^2} = 2\hat{K} + \hat{W} \quad (6.2)$$

Dabei sind die einzelnen Ausdrcke Tensoren, die wie folgt zu verstehen sind.

$$\text{Virial } \hat{I} = \sum_{\alpha} m_{\alpha} \vec{r}_{\alpha} \vec{r}_{\alpha} \quad (6.3)$$

$$\text{Potential } \hat{W} = -\frac{\gamma}{2} \sum_{\alpha\beta} m_{\alpha} m_{\beta} \frac{(\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_{\beta})(\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_{\beta})}{|\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_{\beta}|^2} \quad (6.4)$$

$$\text{kin. Energie } \hat{K} = \sum_{\alpha} m_{\alpha} \vec{v}_{\alpha} \vec{v}_{\alpha}, \quad \vec{v}_{\alpha} = \dot{\vec{r}}_{\alpha} \quad (6.5)$$

Bildet man die Spur der einzelnen Tensoren und berücksichtigt, daß in Gleichgewichtssystemen jede zeitliche Ableitung einer Größe verschwindet (es handelt sich um einen stabilen Zustand) ergibt sich:

$$2K = -W \quad (6.6)$$

Betrachtet man die  $N$  Punktmassen gleicher Masse  $m_\alpha = m_\beta = m$ , so lässt sich die Definition der Temperatur aus der Boltzmann-Theorie verwenden, welche den Zusammenhang zwischen der makroskopischen Größe der Temperatur  $T$  und der mikroskopischen Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen mit  $f$  Freiheitsgraden (für ein ideales Gas ist  $f = 3$ ) knüpft.

$$\frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T \quad (6.7)$$

Die kinetische Energie ergibt sich zu

$$K = \frac{3N}{2}k_B T. \quad (6.8)$$

Die Gesamtenergie des System ist mit (6.6) als  $U = -K$  zu schreiben. Nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik ( $dU = \delta W + \delta Q$ ) wird jede Energieänderung in Wärme umgewandelt. In konservativen Systemen wird keine Arbeit verrichtet.

$$U = -\frac{3N}{2}k_B T \quad (6.9)$$

Die die spezifische Wärme  $c_V$  (isochores System) durch die partiellen Ableitungen definiert ist, folgt

$$dU = c_V dT = \frac{\partial U}{\partial T} dT. \quad (6.10)$$

Aus (6.9) folgt  $c_V = -3Nk_B/2$  und es ergibt sich insgesamt:

$$dT = \frac{\delta Q}{c_V} > 0 \quad (6.11)$$

Dies hat eine gravierende Bedeutung. Je mehr Wärme ein System nach außen abgibt ( $\delta Q > 0$ ), desto weiter wird die Temperatur ansteigen. Das System heizt sich durch Wärmeabfuhr immer weiter auf und erleidet schließlich den Wärmetod.

*Es kann also keine Stabilität in rein gravitativ gebundenen Systemen geben!*

Beispiele dafür sind planetare Ringe, die auf Strukturbildung in Staubwolken und planetaren Scheiben zurückgehen.